

Ćwiczenie 113

Kriogenika

Cel ćwiczenia

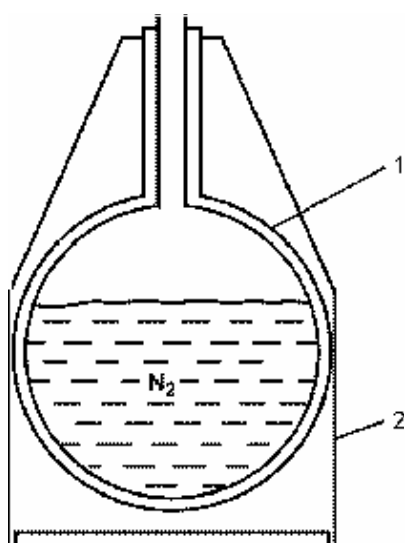
Zapoznanie z urządzeniami kriogenicznymi wykorzystującymi ciekły azot. Wyznaczenie ciepła parowania ciekłego azotu oraz zależności temperatury wrzenia od ciśnienia. Zestalenie azotu pod obniżonym ciśnieniem, pomiar parametrów punktu potrójnego.

Wprowadzenie

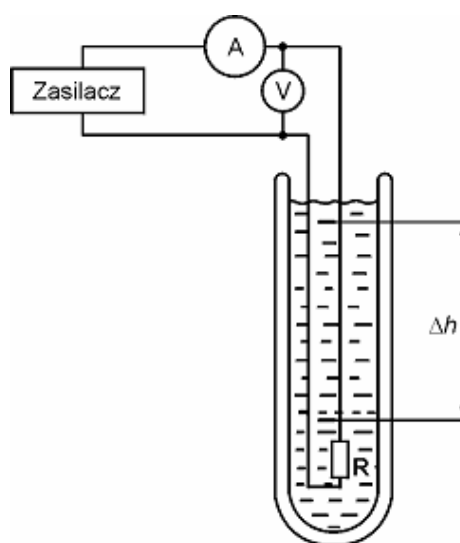
Kriogenika to dziedzina nauki i techniki zajmująca się badaniem i wykorzystaniem niskich temperatur. Kriogenika jest nie do pomyślenia bez zastosowania cieczy kriogenicznych czyli cieczy o niskich temperaturach wrzenia. Najpowszechniej używaną cieczą kriogeniczną jest ciekły azot (temperatura wrzenia $T_w = 77$ K). Uzyskiwanie temperatur rzędu pojedynczych kelwinów wymaga użycia ciekłego helu ($T_w = 4$ K).

Przechowywanie cieczy kriogenicznych. Rola ciepła parowania

Do przechowywania skroplonych gazów i we wszelkich ich zastosowaniach potrzebne są naczynia zapewniające maksymalną izolację od dopływu ciepła z otoczenia. Do krótkotrwałego przechowywania ciekłego azotu stosować można naczynia styropianowe. Przechowywanie przez czas dłuższy wymaga stosowania naczyń Dewara wykorzystujących warstwę próżni jako izolację cieplną. Mogą być wykonane z metalu, jak pokazany na rysunku 1 zbiornik transportowy do ciekłego azotu, lub ze szkła, jak kriostaty pokazane na rysunkach 2 i 4.



Rys. 1. Naczynie Dewara do przechowywania i transportu ciekłego azotu:
1 – podwójne ścianki z warstwą próżni,
2 – obudowa



Rys. 2. Małe szklane naczynie Dewara z układem do pomiaru ciepła parowania

Wysoka próżnia znajdująca się między podwójnymi ścianami naczynia powoduje wyeliminowanie przewodnictwa cieplnego i konwekcji. Pozostaje dopływ ciepła spowodowany promieniowaniem cieplnym od cieplej do zimnej ścianki naczynia. Dodatkowo zachodzi przewodzenie ciepła przez materiał szyjki naczynia, na której wisi wewnętrzny zbiornik.

Dopływ ciepła w jednostce czasu do kriostatu nosi nazwę mocy strat ciepłych P_s . Nie powoduje on wzrostu temperatury skroplonego gazu, lecz ubytek cieczy spowodowany powolnym jej wrzeniem w zbiorniku. W okresie czasu t_1 zajdzie w wyniku wrzenia ubytek masy Δm_1 . Proces ten określa ilościowo równanie bilansu cieplnego

$$P_s t_1 = \Delta m_1 Q_p, \quad (1)$$

gdzie Q_p oznacza ciepło parowania.

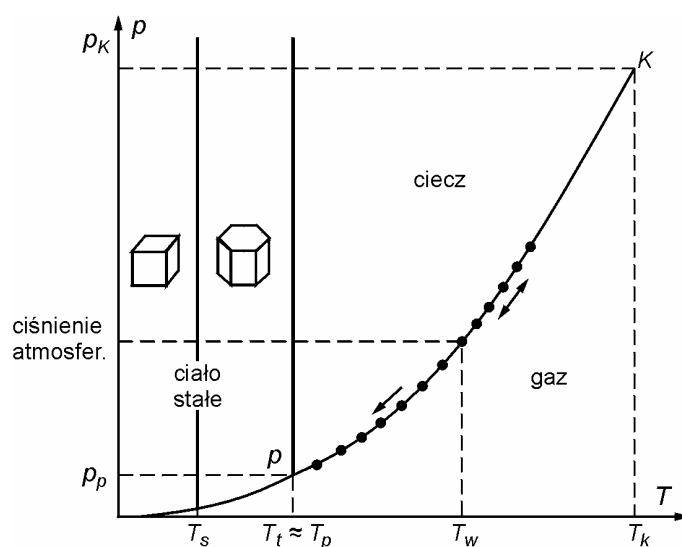
Jeżeli do cieczy w kriostacie doprowadzimy dodatkową moc cieplną P , to tempo ulatniania azotu z naczynia wzrośnie. Można to zrobić (rys. 2) przez doprowadzenie prądu do opornika zanurzonego w cieczy. Wydzielająca się w oporniku moc cieplna wynosi $P = UI$. Równanie bilansu cieplnego przybierze teraz postać:

$$(P_s + P) t_2 = \Delta m_2 Q_p \quad (2)$$

Układ równań (1) i (2) umożliwi doświadczalne wyznaczenie zarówno ciepła parowania jak i wartości mocy strat ciepłych dla danego kriostatu. Wystarczy w tym celu zmierzyć czasy potrzebne do wyparowania np. tej samej masy azotu $\Delta m = \Delta m_1 = \Delta m_2$ bez grzejnika (t_1) i z włączonym grzejnikiem (t_2).

Przemiany fazowe w azocie

Diagram fazowy przedstawiony na rysunku 3 określa obszary występowania faz: stałej, ciekłej i gazowej w funkcji ciśnienia i temperatury. Pod ciśnieniem atmosferycznym azot wrze w temperaturze $T_w = 77,3$ K, a krystalizuje w ciało stałe w temperaturze topnienia $T_t = 63,1$ K. Ze wzrostem ciśnienia rośnie temperatura wrzenia aż do osiągnięcia punktu krytycznego K , przy którym zanika różnica między cieczą i gazem.



Rys. 3. Diagram fazowy azotu. Oznaczenia symboli w tekście i tabeli 1. Punkty pomiarowe oznaczają fragment granicy fazowej ciecz–gaz wyznaczany podczas wykonywania pomiaru

Obniżanie ciśnienia powoduje obniżenie temperatury wrzenia aż do osiągnięcia punktu potrójnego P , w którym ciekły azot zaczyna krzepnąć. W punkcie potrójnym koegzystują w stanie równowagi termodynamicznej wszystkie trzy stany skupienia, stały, ciekły i gazowy. Dalsze obniżanie ciśnienia powoduje zniknięcie cieczy. Przez parowanie, czyli sublimację stałego azotu, można uzyskać temperatury poniżej temperatury punktu potrójnego. Diagram fazowy pokazuje, że stały azot występuje w dwu fazach różniących się strukturą krystaliczną (heksagonalną i kubiczną). Zarówno gazowy azot jak ciekły i obie fazy stałe zbudowane są z cząsteczek N_2 . Podstawowe własności fizyczne azotu zostały zebrane w tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane własności fizyczne azotu. Wielkości 1 ÷ 7 są wyznaczone przy ciśnieniu atmosferycznym.

1	Temperatura wrzenia	$T_w = 77,3 \text{ K}$
2	Temperatura topnienia	$T_t = 63,1 \text{ K}$
3	Temperatura zmiany struktury z heksagonalnej na kubiczną	$T_s = 36,7 \text{ K}$
4	Ciepło parowania	$Q_p = 199 \text{ J/g}$
5	Ciepło topnienia	$Q_t = 25,5 \text{ J/g}$
6	Gęstość w stanie ciekłym	$\rho = 0,808 \text{ g/cm}^3$
7	Ciepło właściwe w stanie ciekłym	$c_p = 2,0 \text{ J/gK}$
8	Parametry punktu potrójnego P	$T_p = 63,1 \text{ K}$ $p_p = 2,73 \cdot 10^5 \text{ Pa (0,027 bar)}$
9	Parametry punktu krytycznego K	$T_k = 126 \text{ K}$ $p_k = 33,9 \cdot 10^5 \text{ Pa (33,9 bar)}$ $\rho_k = 0,31 \text{ g/cm}^3$

Omówione przemiany fazowe (wrzenie, topnienie, sublimacja, zmiana struktury) należą do kategorii *nieciągłych* przemian fazowych. Nieciągłe przejścia fazowe charakteryzują się tym, że podstawowe funkcje termodynamiczne: energia wewnętrzna i entropia, zmieniają się skokowo przy przejściu od fazy do fazy. Aby zmienić jedną fazę w drugą, należy doprowadzić (lub odebrać) ciepło przemiany (np. ciepło topnienia, parowania itp.).

Przeciwieństwem nieciągłych przemian fazowych są przemiany *ciągłe*, których przykładami mogą być przejścia: ferromagnetyk – paramagnetyk, względnie metal normalny – nadprzewodnik. W przypadku ciągłych przemian fazowych ciepło przemiany nie występuje.

Zastosowanie praw termodynamiki do przemiany nieciągłej pozwala wyprowadzić związek zwany równaniem Clausiusa–Clapeyrona

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_2 - V_1)}{Q} \quad (3)$$

które wiąże ze sobą różne wielkości charakteryzujące przejście nieciągłe:

Q – ciepło przemiany,

T – temperaturę przejścia,

dT/dp – pochodną zależności temperatury przejścia od ciśnienia $T(p)$,

$V_2 - V_1$ – różnicę objętości obydwu faz, przy czym V_2 oraz V_1 oznaczają objętości właściwe faz odpowiednio powyżej i poniżej temperatury przejścia (objętość właściwa to objętość jednostki masy cieczy, tej samej która została użyta w definicji ciepła przemiany Q).

W przypadku przejścia ciec–gaz wartość $V_2 - V_1$ jest dodatnia, gdyż objętość gazu jest większa od objętości cieczy. Powoduje to, że $dT/dp > 0$ czyli, że temperatura wrzenia musi rosnąć ze wzrostem ciśnienia. Równanie Clausiusa–Clapeyrona pozwala wyznaczyć ciepło przemiany bez potrzeby wykonywania pomiarów kalorymetrycznych. Wartość dT/dp można wyznaczyć w interesującej nas temperaturze jako nachylenie stycznej do linii $T(p)$, wyznaczonej eksperymentalnie jako zależność temperatury wrzenia od ciśnienia.

Literatura

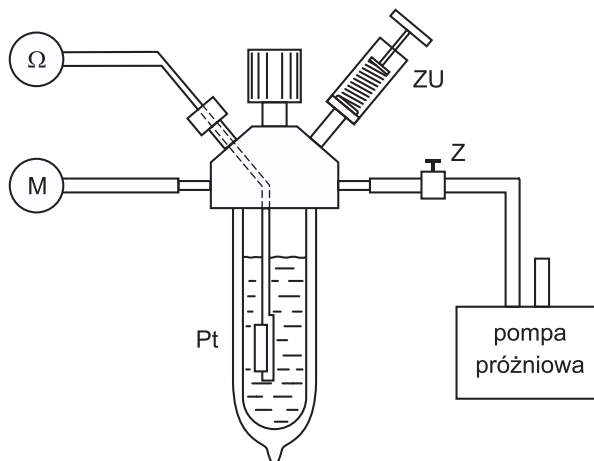
Szczeniowski S.: *Fizyka doświadczalna. T. II.* Warszawa, PWN 1976

Reif F.: *Fizyka statystyczna.* Warszawa, PWN 1971

Aparatura

Bezpośredni pomiar ciepła parowania wykonujemy w otwartym naczyniu Dewara o kształcie cylindrycznym (rys. 2). W naczyniu jest umieszczony opornik zasilany zasilaczem.

Ekspertymenty pod ciśnieniem tak wyższym, jak i niższym od atmosferycznego umożliwia specjalnie skonstruowany kriostat ze szklanym naczyniem Dewara (rys. 4). Kriostat jest umieszczony za szybą z pleksiglasu dla ochrony oczu przed rozpryskującymi się kroplami ciekłego azotu oraz na wypadek pęknięcia szklanego naczynia.



Rys. 4. Układ pomiarowy do wyznaczenia zależności temperatury wrzenia azotu od ciśnienia i do uzyskiwania zestalonego azotu

Kriostat posiada pięć końcówek. Od lewej do prawej na rys. 4 mamy:

1. Połączenie z manometrem mechanicznym, który umożliwia pomiar ciśnienia. Manometr mierzy różnicę między ciśnieniem w kriostacie i atmosferycznym. W celu uzyskania wartości bezwzględnej ciśnienia do wartości odczytanej należy dodać aktualne ciśnienie atmosferyczne. (Zakres manometru od -1 bar do $+1,5$ bar odpowiada zakresowi ciśnienia bezwzględnego od 0 do 2,5 bar. Jednostka ciśnienia $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ jest w przybliżeniu równa rzeczywistej, nieco zmiennej w czasie, wartości ciśnienia atmosferycznego.)

2. Opornik platynowy służy do pomiaru temperatury. Ma on kształt ceramicznego cylindra o średnicy 3 mm, wewnątrz którego zatopiony jest drucik Pt. Jego opór mierzy się omomierzem.
3. Otwór wlewowy umożliwia zalewanie kriostatu azotem przy użyciu metalowego lejka. Pomiary przy ciśnieniach różnych od atmosferycznego wymagają zamknięcia tego otworu.
4. Zawór upustowy ZU chroni przed niebezpiecznym wzrostem ciśnienia wewnątrz kriostatu. Przez regulację docisku sprężyny pokrętkiem uzyskać można we wnętrzu nadciśnienie do około +1 at (oczywiście, przy zamkniętym otworze wlewowym).
5. Połączenie z pompą próżniową przy użyciu gumowego węża. Pompowanie umożliwia uzyskanie ciśnienia niższego od atmosferycznego. Zawór Z umożliwia regulację szybkości pompowania lub całkowite odcięcie pompy.

Wykonanie ćwiczenia

Jeżeli prowadzący nie zarządzi inaczej, w przypadku ćwiczeń 2-godzinnych wykonujemy wariant A, 3-godzinnych A i B.

Uwagi ogólne. Ciekły azot znajduje się w zbiorniku transportowym. Ze zbiornika umieszczonego w kołysce przelewamy niewielką ilość do pojemnika styropianowego, a następnie wlewamy małymi porcjami do kriostatu pomiarowego za pomocą metalowego lejka. Wskazane jest użycie rękawic, odległość oczu powinna wynosić co najmniej pół metra.

W pierwszej chwili po nalaniu porcji cieczy obserwujemy gwałtowne wrzenie ciekłego azotu, które ustaje po wychłodzeniu wewnętrznej szklanej ścianki. Nalewaniu towarzyszy rozpryskiwanie się kropelek wrzącej cieczy.

Podczas wykonywania pomiarów w każdym z dwu kriostatów (rys. 2 i 4) należy obserwować, co się dzieje w środku. Jeżeli powierzchnia szkła pokrywa się lodem, należy go topić ciepłem palców własnej dłoni.

Przez „pomiar temperatury” rozumiemy odczyt rezystencji opornika Pt i zamianę na temperaturę T (przy użyciu tabeli 2).

Pomiar temperatury w kriostacie z regulacją ciśnienia wymaga, by opornik Pt był zanurzony w cieczy. W razie potrzeby należy pomiar przerwać i dolać ciekłego azotu. Po zakończeniu pomiarów otwór tego kriostatu pozostawić otwarty, aby jego wnętrze mogło wyschnąć.

A. Wyznaczenie zależności temperatury wrzenia od ciśnienia

Wykonujemy w kriostacie zamkniętym (rys. 4).

1. Czynności wstępne.
 - a) napełnić kriostat (rys. 4) ciekłym azotem przy pomocy lejka do około 2/3 wysokości,
 - b) odczytać wartość temperatury wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym.
2. Pomiar temperatury wrzenia przy ciśnieniu wyższym od atmosferycznego.
 - a) zamknąć otwór wlewowy, zamknąć ściskaczem połączenie z pompą próżniową.
 - b) przez obrót pokrętki zaworu upustowego powiększać wartość ciśnienia wewnątrz kriostatu. Pomiary wykonywać co 0,1 at do wartości 1 at nadciśnienia. (Pomiar temperatury wykonywać dopiero, gdy po zwiększeniu ciśnienia ciecz zacznie ponownie wrzeć.)
 - c) powtórzyć pomiary przy malejących wartościach ciśnienia.
3. Pomiar temperatury wrzenia przy ciśnieniu mniejszym od atmosferycznego.

- a) włączyć pompę próżniową przy zakręconym ściskaczu.
 - b) powoli otwierać ściskacz, obserwując wskazania manometru. Wykonać około 10 pomiarów. (Odczyt temperatury i ciśnienia wykonujemy, gdy osiągnięty jest stan ustalony, niekoniecznie dla „okrągłych” wartości ciśnienia.)
4. Gdy temperatura dostatecznie się obniży, zaobserwujemy rozpoczęcie krystalizacji azotu. Zanotować temperaturę rozpoczęcia zestalania azotu – jest to temperatura punktu potrójnego T_p .
 5. Proces pompowania prowadzić dalej, aż do całkowitego przejścia azotu w fazę stałą. By proces ten przyspieszyć, można otworzyć całkowicie ściskacz. Zanotować najniższą temperaturę, jaką można było uzyskać przez pompowanie par sublimującego, stałego azotu.

Opracowanie wyników

1. Podać zmierzone wartości temperatur:
 - wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym,
 - temperatury punktu potrójnego,
 - temperatury topnienia. Porównać z wartościami tabelarycznymi.
2. Wykonać wykres zależności $T_w(p)$ z zaznaczeniem niepewności pomiaru ciśnienia.

Tabela 2. Zależność $T(R)$ dla 100 Ω opornika platynowego w zakresie temperatur 55 K – 88 K. Wartości T odczytujemy na przecięciu wiersza odpowiadającego pełnym omom (od 11 Ω do 24 Ω) i kolumny z odpowiednim ułamkiem oma (od 0 do 0,9 Ω)

R[Ω]	0	+0,1	+0,2	+0,3	+0,4	+0,5	+0,6	+0,7	+0,8	+0,9
1	54,8	55,0	551,3	55,5	55,8	56,0	57,3	56,5	56,8	57,0
12	57,4	57,6	57,9	58,1	58,4	58,6	59,9	59,1	59,4	59,6
13	59,9	60,1	60,4	60,6	60,9	61,1	61,4	61,6	61,9	62,1
14	62,4	62,6	62,8	63,1	63,3	63,6	63,8	64,1	64,3	64,5
15	64,8	65,0	65,3	65,5	65,8	66,0	66,2	66,5	66,7	67,0
16	67,2	67,4	67,7	67,9	68,2	68,4	68,6	68,9	69,1	69,4
17	69,6	69,8	70,1	70,3	70,6	70,8	71,0	71,3	71,5	71,7
18	72,0	72,2	72,5	72,7	72,9	73,2	73,4	73,6	73,9	74,1
19	74,4	74,6	74,8	75,1	75,3	75,5	75,8	76,0	76,2	76,5
20	76,7	77,0	77,2	77,4	77,7	77,9	78,1	78,4	78,6	78,8
21	79,1	79,3	79,5	79,8	80,0	80,2	80,5	80,7	80,9	81,2
22	81,4	81,6	81,9	82,1	82,4	82,6	82,8	83,1	83,3	83,5
23	83,8	84,0	84,2	84,5	84,7	84,9	85,2	85,4	85,6	85,9
24	86,1	86,3	86,6	86,8	87,0	87,3	87,5	87,7	88,0	88,2

3. Za pomocą równania Clausiusa–Clapeyrona obliczyć wartość ciepła parowania pod ciśnieniem atmosferycznym. Potrzebne do obliczeń objętości właściwe azotu ciekłego i gazowego znajdujemy odpowiednio na podstawie tabelarycznej gęstości ciekłego azotu i równania stanu gazu doskonałego. Wartość pochodnej dT/dp znajdujemy jako współczynnik nachylenia stycznej do wykresu $T(p)$, wykreślonej graficznie w punkcie $p = 1$ at. (Alternatywnie stosować można metodę analityczną opisaną na str. 7).

B. Pomiar ciepła parowania (kriostat otwarty – rys. 2).

1. Zestawić układ pomiarowy. W przypadku używanego aktualnie zasilacza sprowadza się to do połączenia opornika z zasilaczem, amperomierz i woltomierz wbudowane są w obudowę zasilacza.
2. Nalać azotu do naczynia powyżej górnej kreski. Zmierzyć czas, w którym poziom cieczy opadnie o Δh , tj. od górnej do dolnej kreski.
3. Włączyć zasilacz i dobrać napięcie na tyle wysokie, by widać było zwiększenie intensywności wrzenia. Uzupełnić azot, a następnie zmierzyć czas ulotnienia się tej samej ilości azotu przy grzejniku podłączonym do zasilacza.

Opracowanie wyników

1. Obliczyć masę słupa ciekłego azotu o wysokości Δh na podstawie przekroju poprzecznego rurki kriostatu i gęstości ciekłego azotu.
2. Z układu równań (1) i (2) obliczyć wartość ciepła parowania i moc strat cieplnych kriostatu.
3. Uzyskaną wartość ciepła parowania porównać z wartością tablicową.

Dodatek: Analityczna metoda obliczenia stycznej do krzywej wyznaczonej przez ciąg punktów doświadczalnych.

Metoda graficzna polega na poprowadzeniu „na oko” stosownej stycznej, a następnie obliczeniu jej nachylenia jako $\Delta y/\Delta x$ (vide rys. 1.9 w rozdz. 1). Jej najczęściej stosowany odpowiednik analityczny można wyprowadzić następująco:

- (a) Dysponujemy zbiorem punktów $\{x_i, y_i\}$ tworzących zależność wolnozmienną. Zadaniem jest znalezienie wartości pochodnej dy/dx w punkcie $x = x_0$.
- (b) Do zbioru dopasowujemy wielomian $y(x) = a_0 + a_1(x - x_0) + a_2(x - x_0)^2 + \dots$
- (c) Pochodna wielomianu to: $\frac{dy}{dx} = a_1 + 2a_2(x - x_0) + \dots$
- (d) Wartość pochodnej w punkcie x_0 wynosi $\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_0} = a_1$, jest zatem równa współczynnikowi dopasowania a_1 .
- (e) Niepewność wartości pochodnej jest równa niepewności tegoż parametru czyli $u(a_1)$.
Metoda analityczna – w przeciwieństwie do graficznej – dostarcza oszacowania niepewności pochodnej.
- (f) Na wykresie obliczona styczna jest prostą o nachyleniu a_1 , przechodzącą przez punkt o współrzędnych (x_0, a_0) .

Realizacja metody wymaga subiektywnego doboru stopnia wielomianu (zwykle 2 lub 3) i przedziału danych dla którego realizujemy dopasowanie (w naszym przypadku np. od 0,5 bar do 1,5 bar). Korzystamy z programu dopasowania wielomianu, do którego trzeba przygotować, dla wybranego przedziału, zestaw danych wejściowych $\{x_i - x_0, y_i\}$.

Dodatek historyczny: Skroplenie składników powietrza.

W połowie XIX stulecia postęp techniki sprężania gazów doprowadził do skroplenia prawie wszystkich znanych ówczesnie gazów. Kilku gazów: O_2 , N_2 , CO i H_2 nie udało się skroplić pomimo uporczywych prób. Powstała hipoteza, że są to „gazy trwałe”.

Dowód, że „gazy trwałe” można skroplić został przeprowadzony przez badaczy francuskich, Cailleta i pracującego niezależnie Picteta. Caillet poddał tlen, ochłodzony do temperatury 177 K przy pomocy uprzednio skroplonego etylenu (C_2H_4), procesowi adiabatycznego rozprężania. Otrzymał na krótką chwilę mgłę i krople ciekłego tlenu.

Skroplenie wszystkich znanych ówczesnie gazów trwałych (z wyjątkiem wodoru) w postaci statycznej, tj. zwykłej cieczy w naczyniu, zostało dokonane w Krakowie przez profesorów Uniwersytetu Jagiellońskiego Zygmunta Wróblewskiego i Karola Olszewskiego. Inspiratorem przedsięwzięcia był Wróblewski. Urodzony w Grodnie został za udział w konspiracji Powstania Styczniowego zesłany na Syberię. Po uwolnieniu studiował i pracował w uniwersytetach niemieckich, gdzie osiągnął ważne rezultaty w badaniach rozpuszczalności i dyfuzji gazów. Dzięki temu uzyskał stanowisko profesora fizyki w Uniwersytecie Jagiellońskim i stypendium Akademii Umiejętności, które wykorzystał na dodatkowy staż zagraniczny i zakup aparatury. (Kluczowe jej elementy wykonał w Paryżu ten sam rzemieślnik, u którego zaopatrywał się Caillet, co było potem powodem oskarżenia Wróblewskiego o plagiat.) W rzeczywistości źródłem sukcesu Wróblewskiego i Olszewskiego było użycie do chłodzenia też etylenu, ale ochłodzonego przez pompowanie par do temperatury niższej od temperatury krytycznej azotu i tlenu. Na wiosnę 1883 roku, zaledwie kilka miesięcy po przyjeździe Wróblewskiego do Krakowa, zostały skroplone kolejno: tlen, azot, tlenek węgla i powietrze. Eksperymenty wykonano w budynku UJ na rogu ulic św. Anny i Jagiellońskiej, na ścianie którego wmurowano pamiątkową tablicę w języku polskim i łacińskim. Historyczna aparatura eksponowana jest w Muzeum UJ w Collegium Maius.

Skroplenie azotu w stanie statycznym otworzyło drogę do innych doświadczeń w dziedzinie niskich temperatur. W szczególności Wróblewski uzyskał azot w stanie stałym i stwierdził silny spadek oporu metali w niskich temperaturach. Obydwa te doświadczenia powtarzamy w naszym ćwiczeniu.

Po tragicznej śmierci Wróblewskiego w 1888 r. eksperymenty kriogeniczne kontynuował z powodzeniem Olszewski. W roku 1895 skroplił i zestalił argon, dysponując zaledwie 300 cm^3 tego gazu, przysłanego mu z Anglii przez Ramseya, odkrywcę gazów szlachetnych. Uzyskał też mgłę ciekłego wodoru. Wodór w stanie statycznym został ostatecznie skroplony w 1898 r. w Londynie przez J. Dewara, hel w 1908 r. przez K. Onnesa w Lejdzie.

Obecnie ciekły azot znajduje wiele zastosowań i produkowany jest na skalę przemysłową. Na południu Polski duży zakład produkujący ciekły N_2 znajduje się w Pszczynie, skąd jest on rozwożony specjalnymi samochodami-cysternami do zbiorników u odbiorców. W AGH zbiornik taki o pojemności 5 m^3 zlokalizowany jest po pld-zach stronie budynku WFiIS. Stąd azot jest rozlewany do zbiorników transportowych, w tym i do 10-litrowego zbiornika, z którego nalewamy azot używany w ćwiczeniu.