

<b>WFiiS</b>	Imię i nazwisko: 1. 2.		ROK	GRUPA	ZESPÓŁ
PRACOWNIA FIZYCZNA I i II	TEMAT:				NR ĆWICZENIA
Data wykonania:	Data oddania:	Zwrot do poprawy:	Data oddania:	Data zliczenia:	OCENA

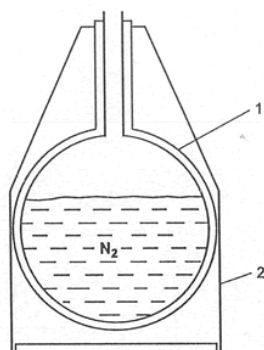
## Cel ćwiczenia

Zapoznanie się 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.

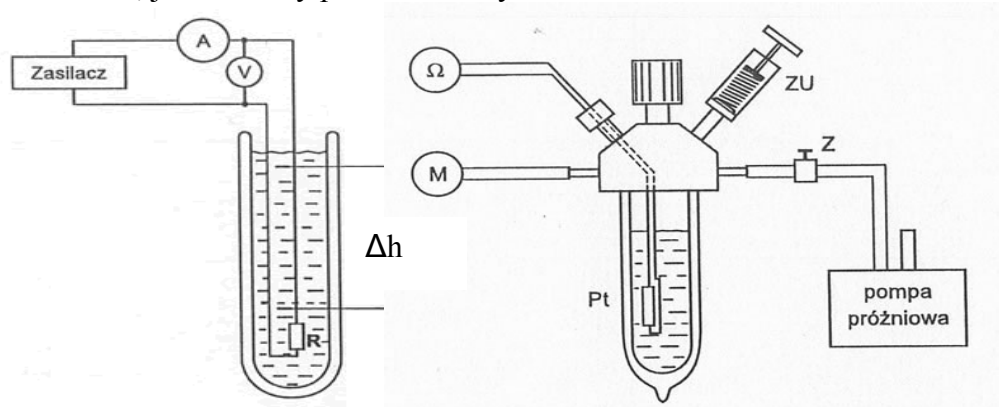
## Wstęp teoretyczny

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  $T_w = 77K$ ). Uzyskanie temperatur rzędu pojedynczych kalwinów wymaga użycia helu ( $T_w = 4K$ ).

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 dłuższy czas wymaga stosowania naczyń Dewara wykorzystujących warstwę próżni jako izolację cieplną. Mogą być wykonane z metalu, jak pokazany na rysunku poniżej zbiornik transportowy



lub ze szkła, jak kriostaty pokazane na rysunkach:



Wysoka próżnia znajdująca się między podwójnymi ściankami naczynia powoduje wyeliminowanie przewodnictwa cieplnego i konwekcji (makroskopowego ruchu ciepłych i zimnych części układu np. powietrze w pokoju z gorącym kaloryferem). Pozostaje dopływ ciepła spowodowany promieniowaniem cieplnym od ciepłej do zimnej ścianki naczynia. Dodatkowo zachodzi przewodzenie ciepła przez materiał szyjki naczynia, na której utrzymuje się 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  $t_1$  znajdzie w wyniku wrzenia ubytek masy  $\Delta m_1$ . Proces ten określa w sposób ilościowy równanie bilansu cieplnego:

$$P_s t_1 = \Delta m_1 Q_p \quad (a)$$

gdzie wielkość  $Q_p$  oznacza ciepło parowania.

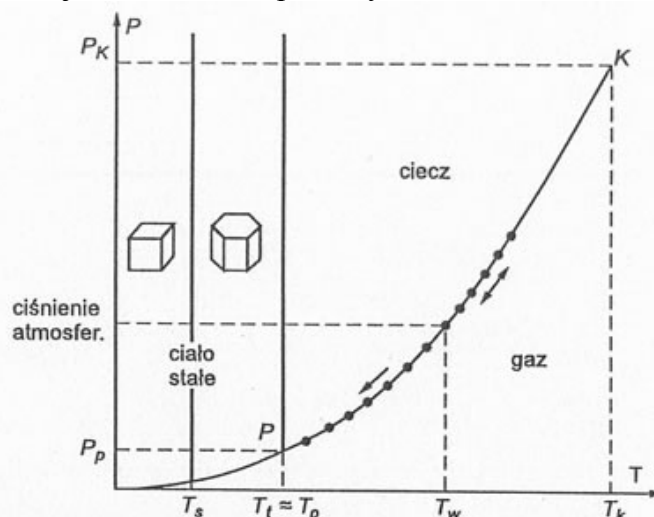
Jeżeli do cieczy kriostatu doprowadzimy dodatkową moc cieplną  $P$ , to tempo ulatniania azotu z naczynia wzrośnie. Można to zrobić przez doprowadzenie prądu do opornika zanurzonego w cieczy. Wydzielająca się w oporniku moc cieplna wynosi  $P = UI$ .

Równanie bilansu cieplnego przyjmie wtedy następującą postać:

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

Układ równań składający się z (a) i (b) umożliwia 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 ( $t_2$ ).

Diagram fazowy przedstawiony poniżej określa obszary występowania fazy stałej, ciekłej i gazowej w funkcji ciśnienia i temperatury.



Pod ciśnieniem atmosferycznym azot wrze w temperaturze  $T_w = 77,3K$ , a krystalizuje w ciało stałe w temperaturze topnienia  $T_t = 63,1K$ . Ze wzrostem ciśnienia rośnie temperatura wrzenia aż osiągnięcia punktu krytycznego K, przy którym zanika różnica między cieczą i gazem. Obniżenie ciśnienia powoduje obniżenie temperatury wrzenia aż do osiągnięcia punktu potrójnego, 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).

Wszystkie przemiany fazowe zachodzące na linii granic fazowych (wrzenie, topnienie, sublimacja, zmiana struktury) stanowią przykład 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, wrzenia).

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

Zastosowanie praw termodynamiki do przejścia nieciągłego pozwala związek zwany równaniem Clausiusa-Clapeyrona:

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

który wiąże ze sobą różne wielkości charakteryzujące przejście nieciągłe:

$Q$  – ciepło przemiany;

$T$  – temperatura przejścia;

$dT/dp$  - pochodna zależności temperatury przejścia od ciśnienia  $T(p)$ ;

$V_2 - V_1$  - różnica objętości obydwu faz, przy czym  $V_2$  oraz  $V_1$  dotyczą objętości właściwej faz odpowiednio powyżej i poniżej temperatury przejścia;

W przypadku przejścia ciecz-gaz wartość  $V_2 - V_1$  jest dodatnia, gdyż objętość gazu jest większa niż objętość cieczy. Powoduje to, że  $\frac{dT}{dp} > 0$ , czyli, że temperatura musi rosnać 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.

Temperatura układu ciecz + para nasycona nad cieczą zależy tylko od ciśnienia. Obniżenie ciśnienia, które zrealizować można przez pompowanie par powoduje obniżenie temperatury. Nie odbywa się to jednak za darmo. Musi wyparować masa cieczy  $\Delta m$ , aby związany z tą przemianą odpływ ciepła parowania mógł spowodować oziębienie o  $\Delta T$  pozostałej ilości cieczy (o masie równej  $m - \Delta m_1$ ). Wyraża to bilans cieplny:

$$(m - \Delta m_1)c_p \Delta T = \Delta m_1 Q_p$$

Po obliczeniach wynika wniosek, że oziębienie azotu od normalnej temperatury wrzenia do temperatury punktu potrójnego 63K wymaga odparowania około 13% cieczy.

W temperaturze punktu potrójnego (praktycznie równej temperaturze krzepnięcia pod ciśnieniem atmosferycznym) rozpocznie się zestalanie azotu. Proces ten wymaga usunięcia z krzepnącej cieczy ciepła topnienia, co odbywa się kosztem odparowania części cieczy o masie  $\Delta m_2$ . W tym przypadku bilans ciepła ma postać:

$$(m - \Delta m_2)Q_i = \Delta m_2 Q_p$$

Koszt odparowania około 12% cieczy pozostała część może się ustalić. Rzeczywisty ubytek cieczy podczas procesu adiabatycznego odparowania jest większy ze względu na odpływ ciepła z otoczenia itp.

Po całkowitym zniknięciu fazy ciekłej dalsze pompowanie par powoduje sublimację stałego azotu, na tyle silną, że powoduje ona uzyskanie temperatur niższych od temperatury punktu potrójnego.

### ***Wyniki pomiarów:***

<b>średnica wewnętrzna kriostatu <math>\Phi</math> [mm]:</b>	159
<b>wysokość odparowanego azotu h [mm]:</b>	80
<b>czas parowania bez podłączonego opornika t1 [s]:</b>	639
<b>czas parowania z podłączonym opornikiem t2 [s]:</b>	472
<b>prąd I [mA]:</b>	280
<b>napięcie U [V]:</b>	5

*Tabela 1*

<b>ciśnienie atmosferyczne [hPa]:</b>	996
---------------------------------------	-----

*Tabela 2*

<b>ciśnienie p [hPa]</b>	<b>opór R [<math>\Omega</math>]</b>	<b>temperatura T [K]</b>
996	20,4	77,7
1096	20,6	78,1
1196	21,0	78,8
1296	21,4	79,8
1396	21,7	80,7
1496	22,1	81,6
1596	22,5	82,6
1696	22,7	83,1
1796	22,8	83,3
1896	23,0	83,8
1996	23,2	84,2
2096	23,4	84,7
2196	23,6	85,2
2296	23,8	85,6
2396	24,0	86,1
2496	24,3	86,8

*Tabela 3*

## Opracowanie wyników pomiarów:

Korzystając z zależności:

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

$$P_s t_1 = \Delta m_1 Q_p,$$

gdzie  $P$  to moc wydzielona na rezystorze,  $\Delta m_1$  i  $\Delta m_2$  masa ciekłego azotu, która wyparowała,  $t_1$  i  $t_2$  to odpowiednio czas parowania bez i z włączonym rezystorem, można wyznaczyć  $Q_p$  (ciepło parowania) i  $P_s$  wartość mocy strat ciepłych dla danego kriostatu.

Przyjęto  $\Delta m_1 = \Delta m_2 = \Delta m$ , gdyż czas parowania zmierzono dla tej samej masy azotu.

Po wykonaniu prostych przekształceń otrzymano:

$$P_s = \frac{P t_2}{t_1 - t_2},$$

gdzie  $P = UI = 1,4W$ .

Ostatecznie otrzymano  $P_s = 3,96W$ . Ciepło parowania można obliczyć ze wzoru:

$$Q_p = \frac{P_s t_1}{\Delta m}$$

Po wstawieniu danych otrzymano wartość  $Q_p = 197,2 \text{ J/g}$ . W celu obliczenia niepewności pomiaru  $\Delta Q_p$  skorzystamy z prawa przenoszenia niepewności, które w tym przypadku przyjmuje postać:

$$\Delta Q_p = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial I} \Delta I\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial U} \Delta U\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial h} \Delta h\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial d} \Delta d\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial t_1} \Delta t_1\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial t_2} \Delta t_2\right)^2},$$

gdzie  $f(I, U, h, d, t_1, t_2) = Q_p = \frac{16IU t_1 t_2}{\pi \rho h d^2 (t_1 - t_2)}$ .

Ostatecznie otrzymano wartość  $\Delta Q_p = 3,82 \text{ J/g}$ .

Różnica procentowa od wartości tablicowej ( $Q_{teoret} = 199 \text{ J/g}$ ) wynosi  $\Delta Q_{\%1} = 0,889\%$ .

Ciepło parowania ciekłego azotu można także wyznaczyć z równania Clausiusa-Clapeyrona:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_g - V_c)}{Q_p}$$

Przekształcając powyższy wzór otrzymujemy:

$$Q_p = \frac{T(V_g - V_c)}{\frac{dT}{dp}} \quad (\text{wzór 1})$$

Aby wyznaczyć objętość ciekłego azotu  $V_c$  wykorzystujemy zależność  $V_c = \frac{m}{\rho}$ ,

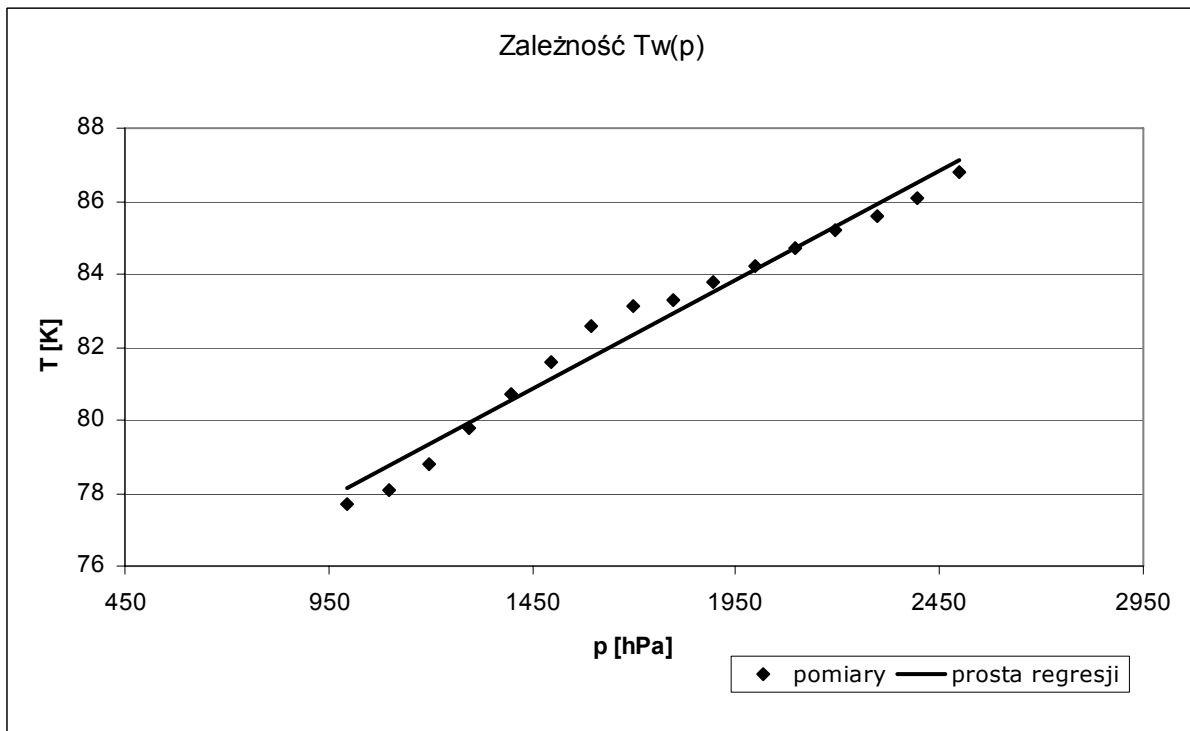
gdzie  $\rho$  jest gęstością i wynosi  $\rho = 0,808 \text{ g/cm}^3$ , a za masę  $m$  przyjęto  $m = 1000 \text{ g}$ .

Ostatecznie otrzymano  $V_c = 0,00124m^3$ .

Objętość gazu wyznaczono ze wzoru  $V_g = \frac{nRT}{p}$ , gdzie  $n$  to liczba moli,  $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  stała gazowa,  $T$  temperatura, a  $p$  ciśnienie.

Liczbę moli otrzymano ze wzoru  $n = \frac{m}{M}$ , gdzie masa molowa  $M = 28 \text{ g/mol}$  i masa gazu  $m = 1000 \text{ g}$ . W rezultacie mamy  $n = 35,7 \text{ mola}$  gazu.

Wartość  $\frac{dT}{dp} = 0,078 \text{ K/hPa}$  otrzymaliśmy z poniższego wykresu zależności  $T_w(p)$ .



Ostatecznie otrzymujemy  $V_g = 0,231m^3$ .

Wracając do wzoru 1 otrzymujemy wartość  $Q_p = 228,9 \text{ J/g}$ . Różnica procentowa od wartości tablicowej wynosi  $\Delta Q_{\%2} \approx 15\%$ .

**Wnioski:**

W ćwiczeniu wykorzystano 2 metody obliczenia ciepła parowania ciekłego azotu (wartość teoretyczna  $Q_{teoret} = 199 \text{ J/g}$ ).

Pierwsza z nich dała rezultat  $Q_{p1} = 197,2(3,82) \text{ J/g}$ . Wynik zawiera się w przedziale o promieniu  $1\sigma$  od wartości teoretycznej. Różnica procentowa wynosi  $\Delta Q_{\%1} = 0,889\%$ .

Wykorzystując drugą metodę otrzymano wynik  $Q_{p2} = 228,9 \text{ J/g}$  z dużą różnicą procentową od wartości teoretycznej  $\Delta Q_{\%2} \approx 15\%$ .

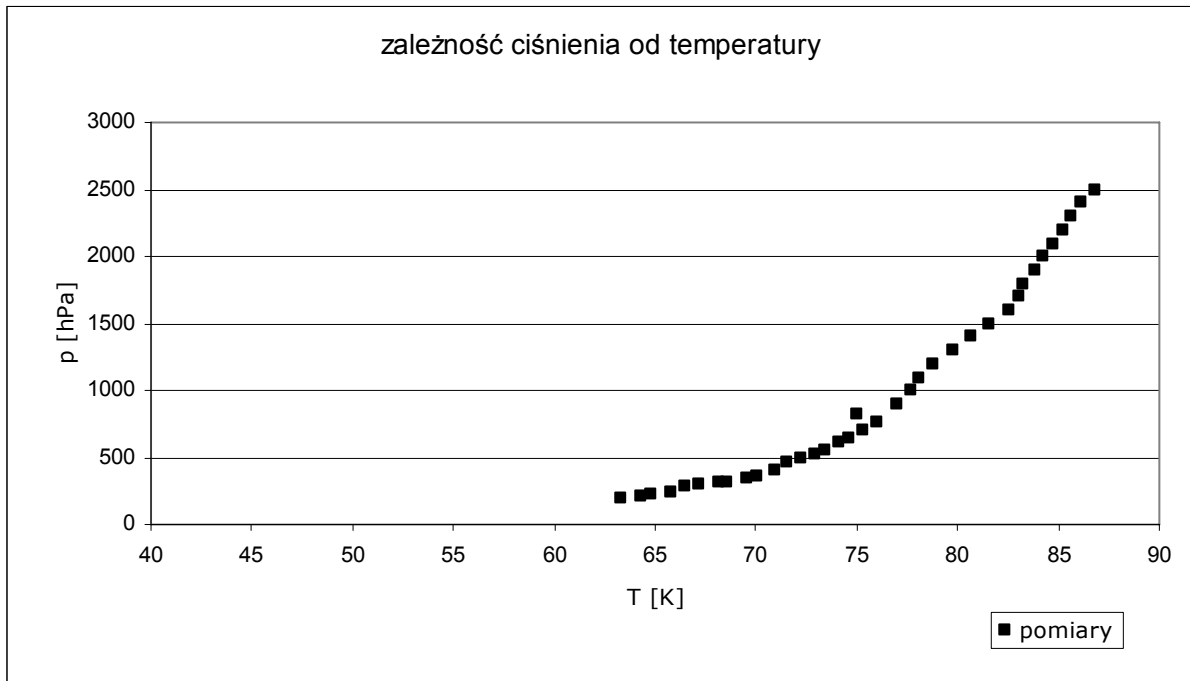
Początek zestalania ciekłego azotu zaobserwowaliśmy w temperaturze 64,5 K.

**Załączniki:**

[1] – kartka z wynikami pomiarów;

[2] – wykres zależności  $T_w(p)$ ;

### Poprawa:



Powyższy wykres przedstawia zależność ciśnienia od temperatury. Zakres wartości ciśnienia obejmuje wartości poniżej ciśnienia atmosferycznego panującego w czasie pomiaru (996hPa), jaki i powyżej. Interesującym faktem jest to, że nachylenie wykresu względem osi  $Ox$  zaczyna maleć wraz ze spadkiem temperatury, co zgadza się z teorią.