

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Лаборатория ядерных проблем

P-303

Д. Нягу, Р.Г. Салуквадзе

РАБОТА ПУЗЫРЬКОВОЙ КАМЕРЫ,
НАПОЛНЕННОЙ СМЕСЬЮ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ

Дубна, 1959 год

P-303

Д. Нягу, Р.Г.Салуквадзе

РАБОТА ПУЗЫРЬКОВОЙ КАМЕРЫ,
НАПОЛНЕННОЙ СМЕСЬЮ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

П р и м е ч а н и е

Из частного сообщения В.П. Джеленова было известно, что водистый метил применялся для заполнения пузырьковой камеры Плессом с сотрудниками в Массачузетском технологическом институте СММА. Когда данная статья готовилась к печати, появились работы L.Bertanza, P.Franzini, I.Mannelli and Silvestrini, N.Cim. IO. 403.1958; F. Bullock, C.Dodd, G.Kalmus, N.Cim. IO. 718.1958, в которых описаны смеси аналогичные нашей. Особенно удачна первая работа, в которой описано применение тройной смеси, чувствительной к ионизации при комнатной температуре. Что касается упомянутого во второй работе факта потемнения смеси $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ при нагревании, то авторы настоящей статьи отмечают, что ими такое явление не наблюдалось для смесей, содержащих C_2H_2 в концентрации до 80% и при нагревании до 90°C .

А н н о т а ц и я

Описывается работа пузырьковой камеры, наполненной смесью иодистого метила с пропаном. Приводятся рабочие условия и результаты измерений физических величин, характеризующих используемую систему.

Приводятся также некоторые общие соображения относительно выбора рабочих условий пузырьковых камер, наполненных двухкомпонентными системами.

В 1. Опыты с иодистым метилом

Использование в пузырьковой камере тяжелой жидкости представляет большой интерес с точки зрения изучения взаимодействия частиц высокой энергии с веществом. Жидкости большой плотности и с высоким средним атомным числом имеют большую тормозную способность и являются эффективными детекторами γ - квантов.

В качестве такой жидкости в данной работе был выбран иодистый метил - тяжелая жидкость с большим содержанием водорода. Имелась цилиндрическая камера из нержавеющей стали с внутренним диаметром 66 мм с расширительным устройством "ограничения по объему" ^{/1/}.

При нормальных условиях иодистый метил CH_3I представляет собой прозрачную желтоватую жидкость. На воздухе она сильно взаимодействует почти со всеми металлами и сплавами. Однако опыты показали, что она не взаимодействует с нержавеющей сталью марки 1X18H9T и некоторых других марок, с тефлоном, бензонамалостойкой резиной.

Оценки рабочих температуры и давления пузырьковой камеры, наполненной чистым иодистым метилом, по известным эмпирическим формулам ^{/2/} дают следующие величины: $t_{\text{раб.}} \cong 200^\circ\text{C}$ и $P_{\text{раб.}} \cong 36$ ат. Однако нагревание иодистого метила до таких температур сопровождается интенсивным разложением жидкости, что приводит к ее потемнению и делает невозможным фотографирование. Повышение температуры вызывает также увеличение химической активности жидкости.

Учитывая эти обстоятельства, более разумно использовать растворы, позволяющие работать при относительно низких температурах.

Для этой цели в иодистом метиле растворялись следующие вещества: C_2H_4 ,

CO_2 , CClF_3 , C_3H_8 , CH_3I , C_2H_4 , $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2$. Оказалось, что в интересующем нас интервале температур $20 - 30^\circ$ существование двухфазных систем возможно лишь для малых концентраций C_2H_4 , CO_2 и CClF_3 , при которых чувствительность к ионизирующему излучению отсутствовала.

При использовании тройной системы $\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_4$ камера становилась чувствительной при комнатной температуре, но уже после нескольких расширений медленное растворение этилена приводило к значительному увеличению времени поджата.

Система $\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_3\text{H}_8$ оказалась чувствительной к ионизирующим частицам при нагревании до температуры $\sim 80^\circ\text{C}$. Эта система была тщательно изучена. Пропан и иодистый метил смешиваются в любых пропорциях. После смешивания происходит обесцвечивание смеси, и нагревание до температуры 90°C к потемнению не приводит. Обесцвечивание системы можно объяснить, во-первых, способностью свободного иода замещать атом водорода в молекуле насыщенного углеводорода и, во-вторых, существованием в техническом пропане примесей ненасыщенных углеводородов, которые могут поглощать свободный иод за счет разрыва двойной связи между углеродными атомами в молекуле.

Установлено, в частности, что при нагревании до температуры 74°C чувствительность к ионизации имеет смесь со следующим весовым составом: 78% CH_3I + 22% C_3H_8 . Добавление в эту систему углекислого газа снизило рабочую температуру.

Отдельно был проведен следующий опыт: в раствор иодоформа /порошок/ в иодистом метиле /весовой состав 10% CHI_3 + 90% CH_3I / добавляется пропан.

В таблице 1 приведены величины, характеризующие эти системы при их рабочих условиях.

Т а б л и ц а 1

№	Система	Молярная концентр. $N_{\text{C}_3\text{H}_8}$	$t_{\text{раб.}}$ ($^\circ\text{C}$)	P_{∞} (ат)	$\rho_{\text{смеси}}$ /г/см ³ /	$\gamma_{\text{смеси}}$ /дин/см/	$\epsilon_{\text{смеси}}$ расч. 1/CGSE	Рад. длина X_0 в см	Парц. плотн. H (%/см ²)
1	$\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_3\text{H}_8$	$0,49 \pm 0,01$	74	22	$1,06 \pm 0,01$	$6,5 \pm 0,08$	2,5	9,9	0,07
2	$\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2$	$0,45 \pm 0,01$ $N_{\text{CO}_2} \sim 0,06$	50	26	1,10	-	-	9,5	0,07
3	$\text{CHI}_3 + \text{CH}_3\text{I} + \text{C}_3\text{H}_8$	$0,58 \pm 0,01$	65	25	1,18	-	-	10,5	0,07

В случае 3, по-видимому, можно получить раствор с большим ρ смеси к \bar{z} , но смесь с нагреванием быстро темнеет. Однако существуют вещества в значительной степени замедляющие процесс разложения /в данном случае этиловый спирт, метол и, возможно, другие вещества/. Применение растворов твердых веществ в жидкостях в пузырьковых камерах, позволит получать вещества с большой плотностью и с высоким средним атомным числом, не прибегая к использованию таких химически активных и ядовитых веществ, как WF_6 , $SnCl_4^{131}$, CH_3I и т.д.

В 2. Результаты измерения

Для системы $CH_3I + C_3H_8$ были проведены измерения равновесного давления $P_{\infty}(N,t)$, плотности $\rho(N,t)$ и поверхностного натяжения $\gamma(N,t)$. Эти измерения проводились при значениях температуры $t = 20, 36, 50, 65$ и $74^\circ C$ и молярной концентрации пролана $N_{C_3H_8} = 0,35; 0,40; 0,45; 0,50$ и $0,55$. Температура измерялась с точностью $\pm 0,5^\circ C$, давление - $\pm 0,15$ ат.

На рис.1 приведены кривые $P_{\infty} = f(N)_{t=const}$, соответствующие закону Рауля /прямые линии/, и экспериментальные точки. На рис.2 даны экспериментальные кривые $P_{\infty} = \varphi(t)_{N=const}$. Относительная ошибка в определении молярной концентрации $< 2\%$. Для измерения плотности смеси был изготовлен специальный манометр /см.рис.3/. Из-за разности плотностей вода занимает верхнюю часть выгнутой трубки и система имеет устойчивое равновесие, при котором столбики 1 и 4 не находятся на одном уровне. При данной конструкции манометра эта разница зависит от количества воды и ртути, залитых в манометр, и от плотности среды, в которой он находится.

Расчетная формула имеет вид:

$$P_{\text{смеси}} = P_{H_2} + \frac{h_3 - h_2}{h_1 - h_4} (P_{H_2} - P_{H_2O}), \quad //1//$$

где $P_{\text{смеси}}$, P_{H_2} и P_{H_2O} - плотности смеси, ртути и воды.

Разности уровней $h_3 - h_2$ и $h_1 - h_4$ не зависят ни от общего давления в сосуде, ни от поверхностного натяжения у границ раздела $H_2O + H_2$ и $H_2 + \text{смесь}$.

Манометр помещался в пузырьковой камере так, чтобы столбики 1 и 4 находились под смесью. Высота уровней измерялась катетометром с точностью 0,001 см.

При условиях $\rho_{\text{смеси}} \sim 1 \text{ г/см}^3$, $h_1 - h_2 \cong h_3 - h_4 \sim 1 \text{ см}$ ошибка в измерении плотности смеси составляла 1%.

Измеренные этим методом плотности сравнивались со значениями, получаемыми из формулы /6/ /см.ниже/. Результаты этого сравнения приведены на рис.4.

Для измерения поверхностного натяжения смеси вместе с манометром в камере помещались 5 стеклянных капилляров с радиусом $\sim 0,33 \text{ мм}$ /наружный диаметр 0,5 см/. Методика таких измерений описана в работе /4/. Во избежание случайных ошибок из-за механических загрязнений капилляров, которые могли бы заметно изменять высоту капиллярного поднятия жидкости, отсчеты брались только при наличии одинаковых показаний в трех из пяти капилляров, изготовленных из одного куска длинной капиллярной трубки.

Результаты этих измерений приведены на рис.5 для температур 20 и 74°C. На этом же рисунке приведены расчетные кривые, полученные по формуле /9/ /см. ниже/.

§ 3. Некоторые замечания относительно выбора режима работы пузырьковых камер, наполненных двухкомпонентной системой

Точной теории, объясняющей работу пузырьковой камеры и процесс образования пузырьков в перегретых жидкостях, не существует. Однако для практических целей успешно применяется грубая теория Глазера /5/, основанная на так называемой "электростатической" модели, которая позволяет определять величины рабочей температуры и давления, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными значениями. Эта теория используется не только для чисто жидкостных камер, но и для камер, наполненных двухкомпонентными системами /6/. В этом случае основное неравенство Глазера принимает вид:

$$P_{\infty}(N,t) - P > k \cdot \gamma(N,t)^{2/3} \cdot \epsilon(N,t)^{1/3} \quad /2/$$

где $P_{\infty}(N,t)$, $\gamma(N,t)$ и $\epsilon(N,t)$ - соответственно равновесное давление, поверхностное натяжение и диэлектрическая постоянная двухкомпонентной системы как функции концентрации и температуры.

Для выбора рабочих условий пузырьковой камеры, наполненной двухкомпонентной системой, нужно знать эти зависимости.

Так как в литературе почти нет данных для этих величин, то в каждом отдельном случае необходимо измерять их экспериментально или вычислять.

а/ Равновесное давление

Для определения равновесного давления двухкомпонентных систем обычно применяется закон Рауля, который справедлив для разбавленных растворов:

$$P_{\infty}(N, t) = \sum P_i = \sum N_i P_i^{\circ}(t) \quad , \quad 13/$$

где $P_i^{\circ}(t)$ - давление насыщенного пара чистой компоненты, $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ - молярная концентрация; n_i - число молей компонентов в растворе. Если одно из веществ находится при температуре выше критической, то $P_i^{\circ}(t)$ получается экстраполяцией уравнения Клапейрона - Клаузиуса $\ln P = A + \frac{B}{t}$ в области выше критической^{17/}.

Для концентрированных растворов отклонения от закона Рауля велики. В таких случаях зависимость $P_{\infty}(N, t)$ необходимо измерять экспериментально.

б/ Плотность

Для приближенных расчетов плотности двухкомпонентной системы можно использовать закон аддитивности объемов в жидкой фазе, когда при данной температуре систему можно рассматривать как смесь жидкостей с плотностями:

$$\rho_i(P, t) = \frac{\rho_i^{\circ}(t=t_0, P=P_0)}{1 + \delta \Delta t - \alpha \Delta P} \quad , \quad \Delta t = t - t_0 \quad ; \quad 14/$$

$$\Delta P = P - P_0 \quad ;$$

$$\delta = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta P}$$

- коэффициент объемного расширения жидкости при $P = const$;
 - коэффициент сжимаемости жидкости при $t = const$. Тогда

$$\rho_{смеси} = \frac{V_1 \rho_1 + V_2 \rho_2}{V_1 + V_2} = \frac{V_1 \rho_1^{\circ} + V_2 \rho_2^{\circ}}{V_1 (1 + \delta_1 \Delta t - \alpha_1 \Delta P) + V_2 (1 + \delta_2 \Delta t - \alpha_2 \Delta P)} \quad , \quad 15/$$

или

$$\rho(N, P, t) = \frac{\rho_1^{\circ} (1 + \frac{N_2}{N_1} \frac{M_2}{M_1})}{(1 + \frac{\rho_1^{\circ}}{\rho_2^{\circ}} \frac{N_2}{N_1} \frac{M_2}{M_1}) + \Delta t (\delta_1 + \delta_2 \frac{N_2}{N_1} \frac{M_2}{M_1}) - \Delta P (\alpha_1 + \alpha_2 \frac{N_2}{N_1} \frac{M_2}{M_1})} \quad , \quad 16/$$

где ρ_1° и ρ_2° - плотности компонентов при одинаковых температуре и давлении.

Если одно из веществ находится при температуре выше критической, то его

плотность получается экстраполяцией плотности сжиженного газа в область температур выше критической.

Проверка формулы /6/ для систем $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ и $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2$, для которых есть экспериментальные данные из работ /8, 9/, показала, что отклонение от эксперимента $< 5\%$. На рис.4 сплошные кривые рассчитаны по формуле /6/.

в/ Поверхностное натяжение

Для расчета поверхностного натяжения двухкомпонентных смесей углеводородов в работе /4/ дается формула

$$\gamma^{1/4} = [P_1] \left\{ \frac{\rho_{ж1}}{M_{ж1}} N_1 - \frac{\rho_{г1}}{M_{г1}} \eta_1 \right\} + [P_2] \left\{ \frac{\rho_{ж2}}{M_{ж2}} N_2 - \frac{\rho_{г2}}{M_{г2}} \eta_2 \right\}, \quad /7/$$

где $[P]$ - парахор /10/; $\rho_{ж}$ и $\rho_{г}$ - плотности и $M_{ж}$ и $M_{г}$ - молекулярные веса жидкой и газовой фаз; N_1, N_2, η_1, η_2 - молярные концентрации компонентов в жидкой и газовой фазах.

Для чистых жидкостей эта формула сводится к формуле Сагдена /11/

$$\gamma^{1/4} = [P] \frac{\rho_{ж} - \rho_{г}}{M}. \quad /8/$$

Формула /7/ значительно упрощается в случае, когда одно из веществ мало летуче / $\eta_2 = 0, \eta_1 = 1$ /.

Авторы цитированной работы /4/ выражают сомнение в возможности применения формулы /7/ для полярных веществ. Однако, как показала проверка, значения $\gamma(N, t)$, полученные по формуле /7/, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными не только для углеводородов / $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ /, но и для смесей углеводородов с веществами, не являющимися углеводородами / $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2$ /, и даже с полярными веществами / $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\text{I}$, рис.5/.

г/ Диэлектрическая постоянная

Диэлектрическая постоянная для чистых веществ вычисляется по формуле Клаузиуса-Моссоти

$$R = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} \beta N \frac{\mu^2}{3kT} + P_E + P_A, \quad /9/$$

где R - коэффициент молекулярного преломления; $\alpha = \frac{4\pi}{3} \beta N \frac{\mu^2}{3kT} + P_E + P_A$ - молекулярная поляризуемость, члены в которой выражают вклады, вносимые в поляризуемость постоянными электрическими моментами молекулы, электронами и ядрами

ми; M , P_E и P_A - табулированы^{/12/}. Так как у полярных веществ $\mu \neq 0$ ассоциация молекул в жидкой фазе может привести к заметным отклонениям от формулы /9/, то при помощи экспериментальных значений ϵ и μ вводится "кажущийся" молекулярный вес $M' \neq M$.

Для двухкомпонентных систем состава N_1 и N_2 диэлектрическая постоянная вычисляется по формуле

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{N_1' M_1' + N_2' M_2'}{\rho_{\text{смеси}}} = N_1' R_1 + N_2' R_2, \quad /10/$$

где M_i и N_i - "кажущиеся" значения M и N для чистых компонентов, R_1 и R_2 - коэффициенты молекулярного преломления,

$$N_i' = \frac{\bar{\epsilon}_i N_i}{\bar{\epsilon}_1 (1 - N_1) + \bar{\epsilon}_2 N_2}, \quad /11/$$

$$M_i' = \bar{\epsilon}_i M_i. \quad /12/$$

По этим формулам была рассчитана диэлектрическая постоянная система $\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_3\text{H}_8$. Результаты приведены в таблице 3.

В таблице 2 даны физико-химические данные для CH_3I и C_3H_8 , используемые при расчетах $\rho(N,t)$, $\gamma(N,t)$ и $\epsilon(N,t)$.

Таблица 2

Вещество	Мол.вес M	Парахор [P]	Плотн. при 20°C /г/см ³ /	Поверхност. натяжение /дин/см/	ϵ при 25°C в CGSE	δ $\times 10^{-3}$	α $\times 10^{-3}$	$P_E + P_A$ (см ³)	$\mu \times 10^{-18}$ в CGSE
CH_3I	141,94	147	2,279	30 /20°C/	7,1	1,22	4,2	20,1	1,64
C_3H_8	44,01	151	0,501	7,22 /25°C/	1,86	1,5	2,0	16	0

Значения диэлектрической постоянной, рассчитанные по формуле /10/, имеют максимальную ошибку 10%. Даже при такой ошибке из-за того, что в неравенстве Глазера /2/ ϵ входит как $\epsilon^{1/2}$, ошибка, вносимая ею в определение $\rho_{\infty}(N,t)$ составляет ~3%.

Таблица 3

№	Молярная концентр. пропана N_2	N_1'	$N_1'R_1+N_2'R_2$	$N_1'M_1+N_2'M_2$	ρ (20°) смеси (г/см ³)	ρ (74°) смеси (г/см ³)	$t=20^\circ\text{C}$		$t=74^\circ\text{C}$	
							ϵ	$\epsilon^{1/3}$	ϵ	$\epsilon^{1/3}$
1	0,35	0,46	46,78	145,52	1,51	1,33	3,83	1,56	3,27	1,48
2	0,40	0,52	43,36	134,24	1,43	1,25	3,57	1,53	3,00	1,44
3	0,45	0,57	40,51	124,84	1,34	1,15	3,31	1,48	1,78	1,41
4	0,50	0,62	37,66	115,44	1,25	1,06	3,07	1,45	2,44	1,34
5	0,55	0,67	34,81	106,04	1,11	0,98	2,88	1,42	2,42	1,34

Таким образом, для выбора рабочих условий пузырьковой камеры, наполненной двухкомпонентной системой, нужно произвести следующие операции:

1. Экспериментально определить равновесное давление системы $P_{\infty}(N, t)$.
2. При помощи формул /7/ и /10/ получить зависимости $\gamma(N, t)$ и $\epsilon(N, t)$.
3. Полученные функции $P_{\infty}(N, t)$, $\gamma(N, t)$ и $\epsilon(N, t)$ интерполировать до удовлетворения неравенства /2/.

Точность результатов, получаемых этим методом, в значительной степени зависит от точности измерений, предусмотренных в пункте 1, и от точности определения плотности по формуле /6/ для расчета $\gamma(N, t)$ и $\epsilon(N, t)$. Из рассмотрения литературных данных следует, что ошибка в определении плотности по формуле /6/ составляет ~5%. Ошибка при определении плотности газовой фазы ρ_n может достигать 10%, однако член $[P_2] \frac{\rho_n}{M_n}$ в /7/ составляет всего 5%-поправку к первому члену. Поэтому ошибка, вносимая ρ_n в определение $\gamma(N, t)$, составляет 0,2%. Паракоры $[P]$ определяются при помощи известных правил сложения атомных паракоров с точностью ~0,7%. Точность определения молярных весов смесей 1% зависит от точности определения молярной концентрации. Суммируя все эти ошибки, получаем, что $\gamma(N, t)$, определяемое из формулы /7/, имеет ошибку /10 - 12 /%, из которых /8 - 10 /% составляет ошибка в определении плотности жидкой фазы по формуле /6/. Равновесное давление при рабочей температуре, определяемое по формулам /2/, /7/ и /10/, может иметь ошибку /14 - 18/%. Эта ошибка велика; однако, во-первых, она, по-видимому, завышена, а, во-вторых, регулировка давления в системе путем изменения состава смеси

очень эффективна. Обычно система состоит из веществ различных молекулярных весов, из которых, как правило, вещество с меньшим *M* более летуче. Поэтому малому изменению весового состава соответствует большее изменение молярного состава.

Равновесное давление можно менять также изменением температуры системы, однако этот способ менее эффективен.

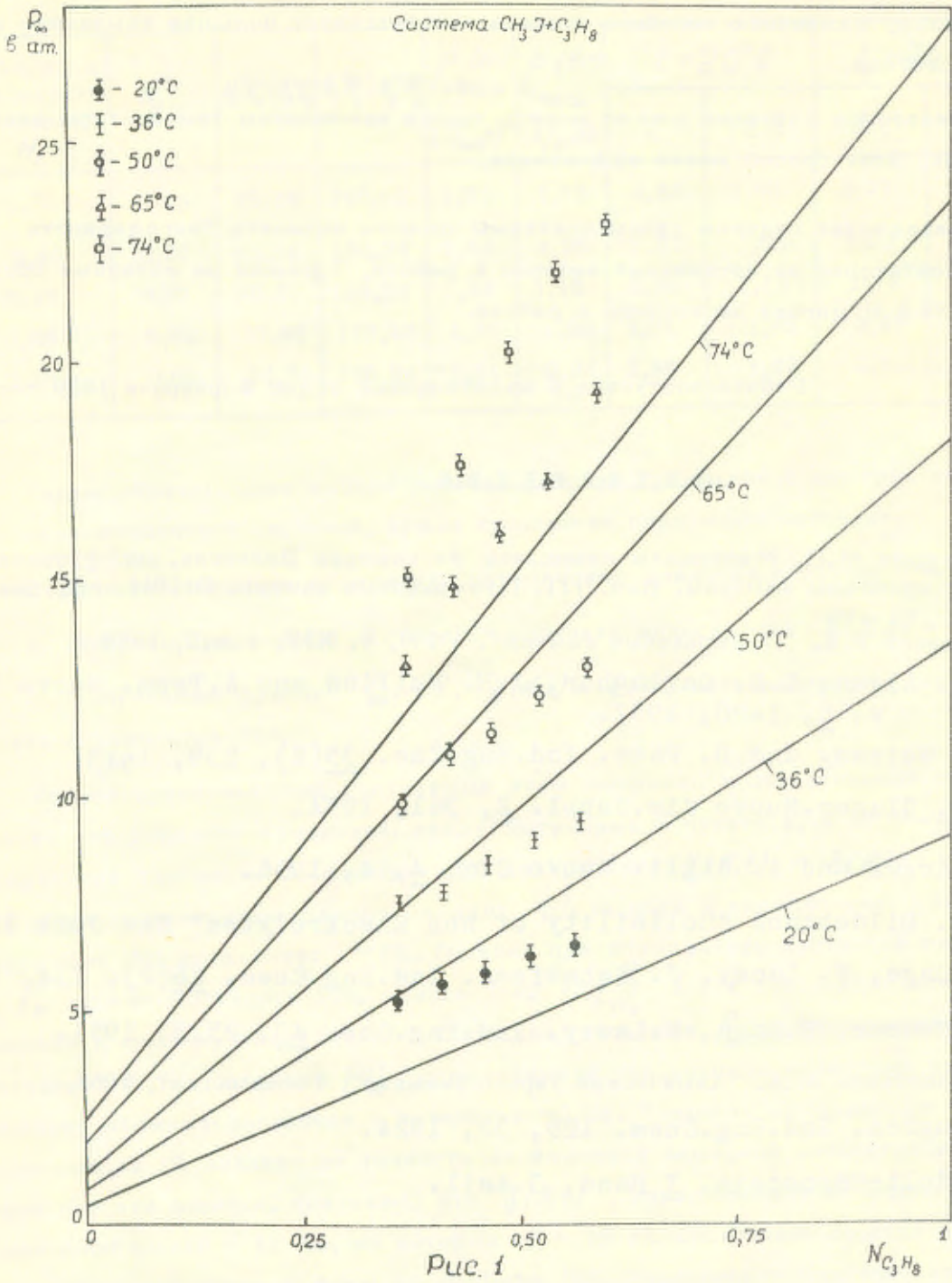
В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность проф.Б.Понтекорво за постоянный интерес к работе, Т.Вишки за полезные обсуждения и Ю.А.Будагову за помощь в работе.

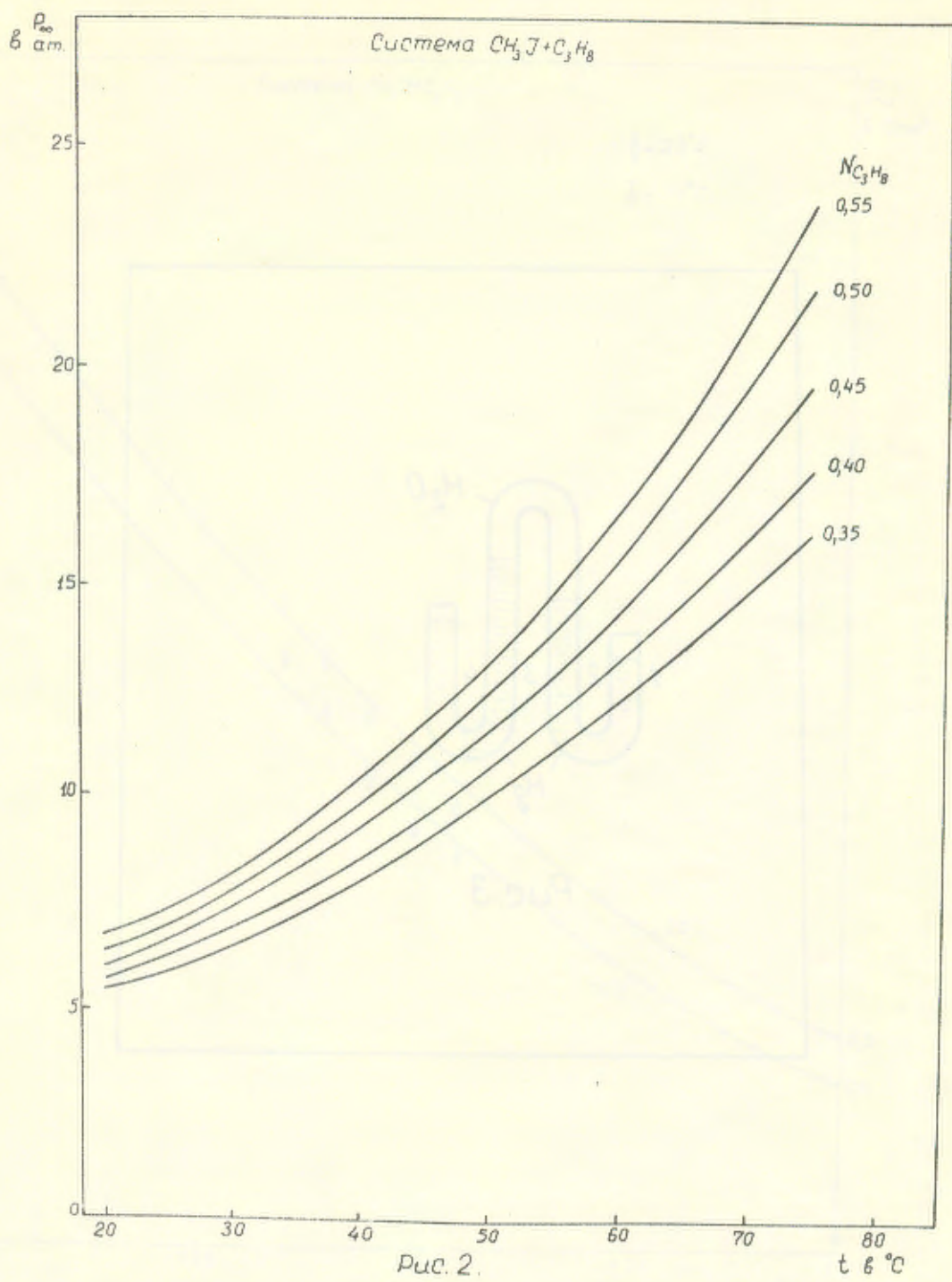
Работа поступила в издательский отдел 9 февраля 1959 года.

Л и т е р а т у р а

1. Балавдин М.П. Материалы совещания по камерам Вильсона, диффузионным и пузырьковым камерам. Вып. III. Пузырьковые камеры. ОИЯИ. г.Дубна.
2. Кузнецов Е.В. "Пузырьковые камеры". УФН, т. XIV, вып.2, 1958 г.
3. E.D. Alyea, L.R. Gallagher, J.H. Mullins and A.Teem. Nuovo Cim. v. 6, 1480, 1957.
4. Ch. Weinaug and D. Katz. Ind.Eng.Che. 35(2), 239, 1943.
5. D.A. Glaser.Nuovo Cim.Suppl. 2, 361, 1954.
6. P. Argan and A. Gigli. Nuovo Cim. 4, 4, 1956.
7. J.H. Hildebrand "Solubility of non Electrolytes" New York 1936.
8. B. Sage, W. Lacey, J. Schaafsma. Ind.Eng.Chem. 26(2), 214, 1934.
9. H. Reamer, B.Sage, W.Lacey. Ind.Eng.Che. 43, 2515, 1951.
10. Карапетьянц М.Х. "Химическая термодинамика". Госхимиздат, 1953.
11. B.Sugden. Ind.Eng.Chem. 125, 32, 1924.
12. Landolt-Börnstein. I Band, 3 teil.

. . .





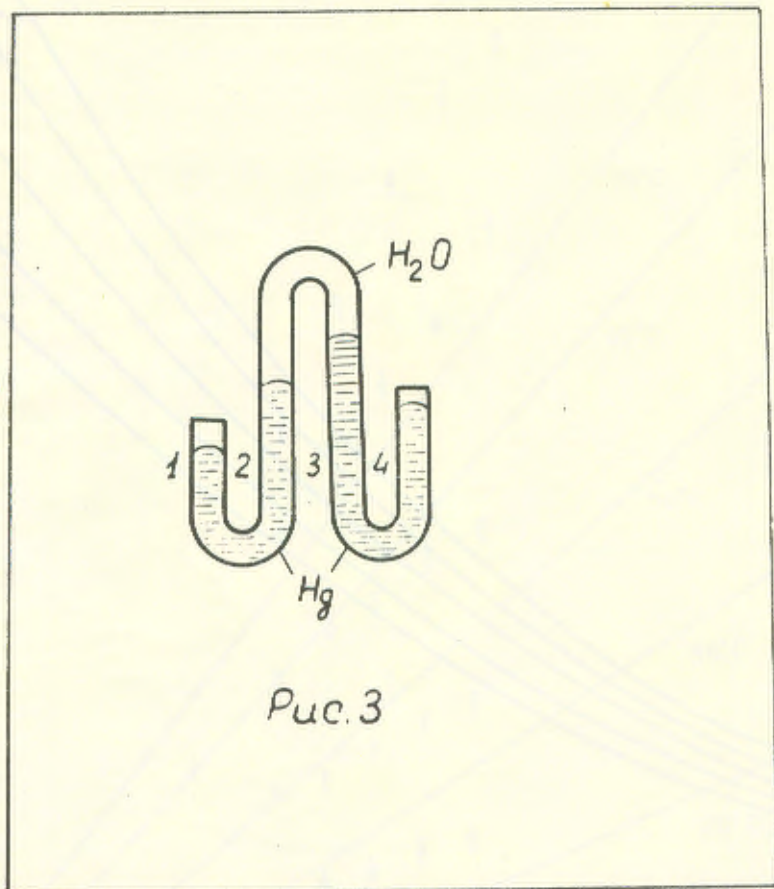
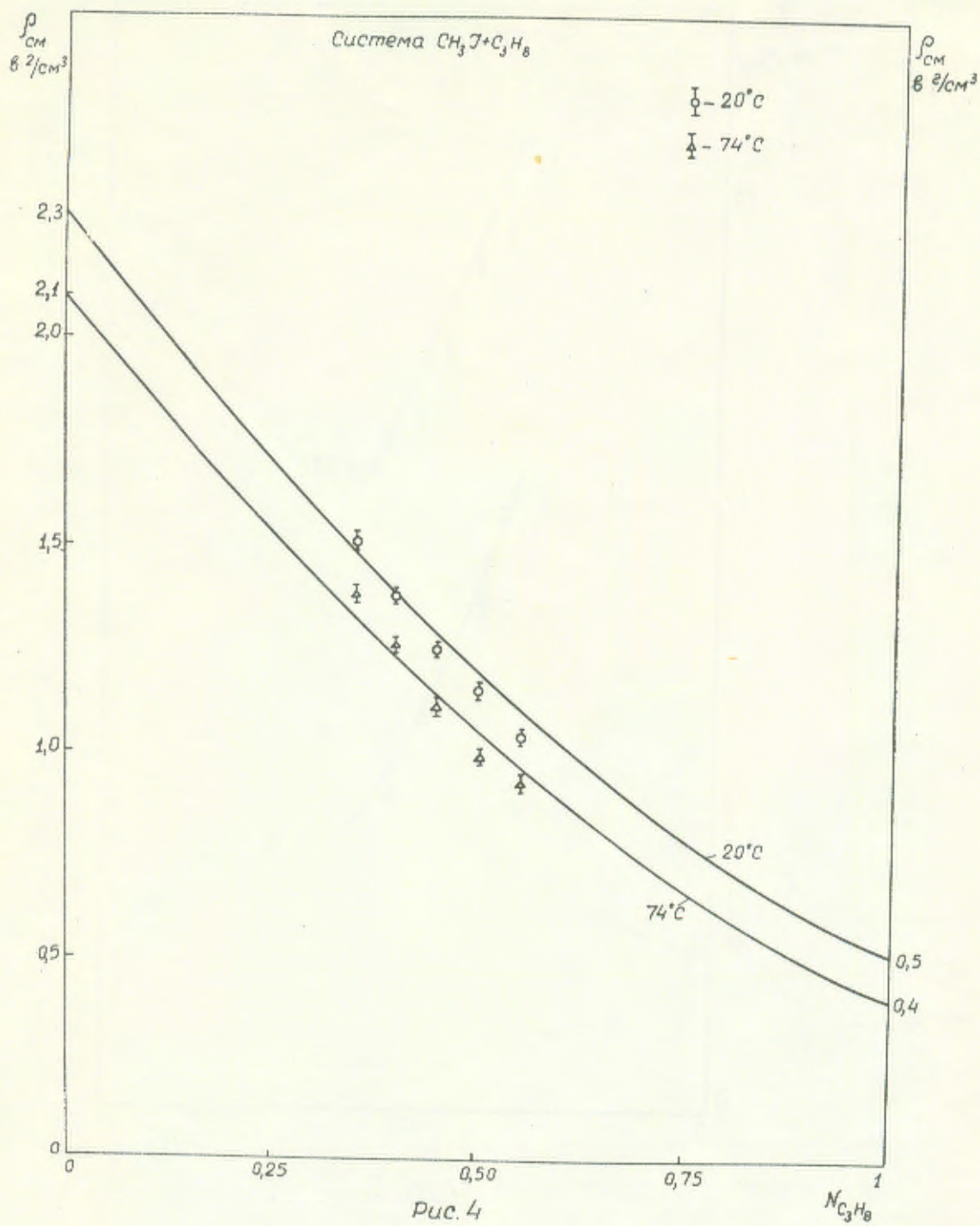


Рис. 3



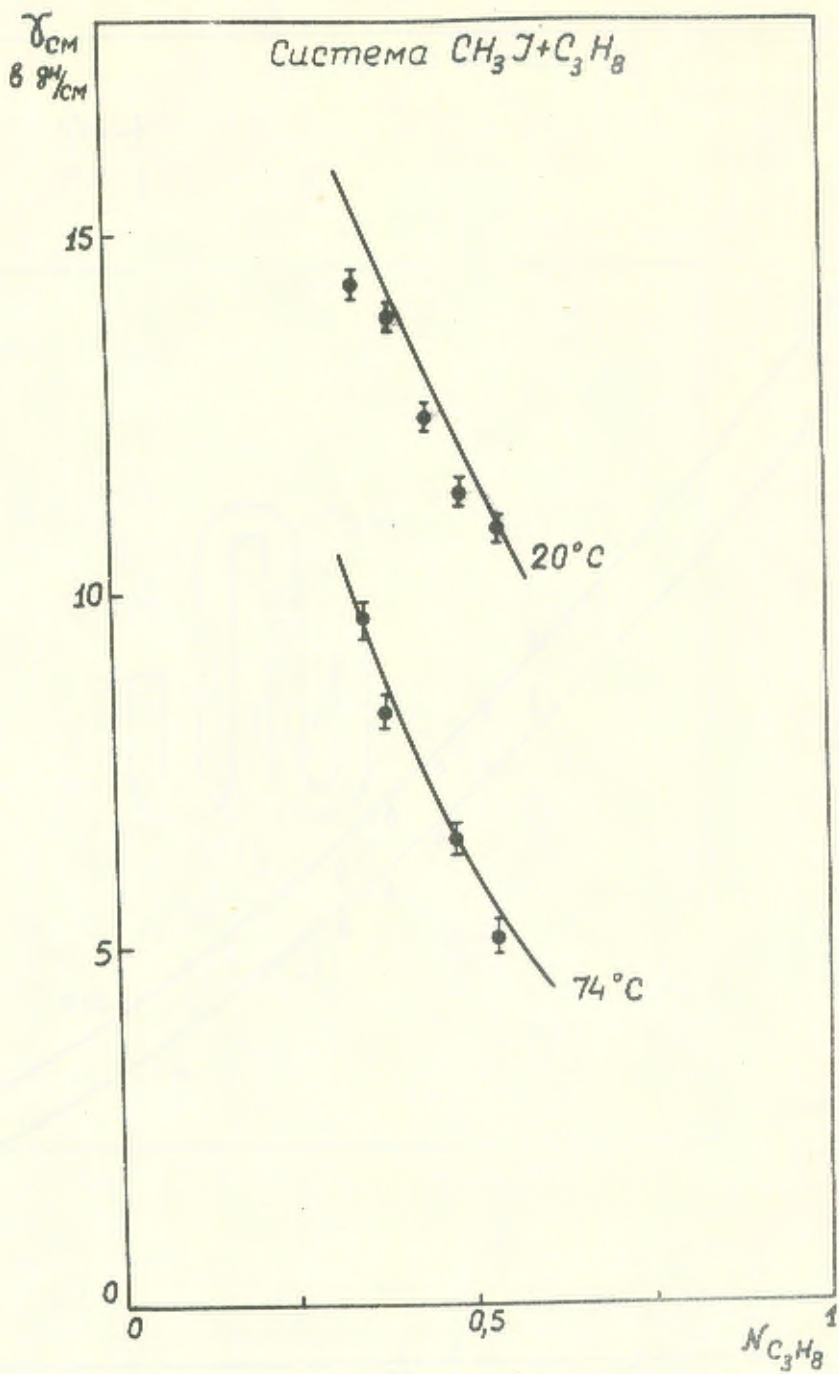


Рис. 5