

Л-888

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна



P13 - 3943

Л.К.Лыткин, А.Ф.Писарев, А.П.Сумбаев,
С.Ф.Чалкин

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ

ЭФФЕКТЫ РАССЛАИВАНИЯ БИНАРНЫХ ЖИДКИХ
РАСТВОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАДИАЦИИ

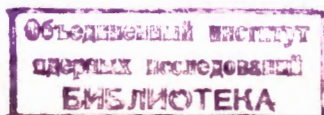
1968

P13 - 3943

Л.К.Лыткин, А.Ф.Писарев, А.П.Сумбаев,
С.Ф.Чалкин

ЭФФЕКТЫ РАССЛАИВАНИЯ БИНАРНЫХ ЖИДКИХ
РАСТВОРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАДИАЦИИ

Направлено в ЖЭТФ



44
7450/3

1. В в е д е н и е

В работе/1/ теоретически рассматривалась возможность расслаивания двухкомпонентного жидкого раствора, находящегося в метастабильном состоянии, на ионах. Физическая основа этого эффекта заключается в том, что в бинарном гомогенном растворе, один из компонентов которого имеет большую статическую диэлектрическую постоянную, около стороннего иона образуется повышенная плотность этого компонента. Стягивание молекул в микрокомплекс около иона обеспечивается за счёт сил, действующих на молекулы со стороны неоднородного электрического поля иона. В момент пересыщения раствора эти заряженные комплексы становятся зародышами, на которых из раствора выделяется избыточное вещество, обладающее повышенной диэлектрической проницаемостью.

В цитированной работе эффект расслаивания раствора на ионах рассматривается с точки зрения использования его для разработки управляемой жидкостной трековой камеры. Представляется, что после прохождения частицы через раствор на остаточных ионах в следе возникают упомянутые комплексы, которые затем быстро растут до видимого размера в момент принудительного перевода раствора из насыщенного состояния в пересыщенное.

В данной работе осуществлена качественная проверка эффекта расслаивания бинарных жидких растворов на ионах, создаваемых γ -радиацией. В опытах использовались растворы метилового спирта в гексане, нитробензола в гексане, воды в триэтилаmine и углекислого газа в бензоле. В первых двух случаях кратковременное пересыщение достигалось быстрым

сбросом давления над раствором или наложением высоковольтного импульсного поля. В эксперименте с раствором воды в триэтиламинe пересыщение создавалось путем импульсного нагрева. Наконец, в опыте с бензолом, насыщенным CO_2 , пересыщение возникало, как и в первом случае, при сбросе давления.

2. Изменение давления, температуры и электрического поля, соответствующее начальной границе чувствительности раствора к расслоению на ионах

а) Очувствление давлением. В работе/1/ показано, что величина перепада давления, обеспечивающая расслоение раствора на ионах, может быть определена по формуле:

$$\Delta P = \frac{3}{2} \frac{M C}{\rho R T} \sqrt{\frac{4\pi\sigma^4}{(ze)^2} \frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon} \frac{\lambda}{T \Delta V} \frac{dT}{dC}} \quad (1)$$

Здесь $\Delta P = P_0 - P_k$ - есть разность давлений над раствором до и после пересыщения. C - мольная концентрация раствора M и ρ - молекулярный вес и плотность растворенного вещества, T - температура насыщения, σ - поверхностное натяжение на границе между каплей, выделяющейся из раствора и остальной частью раствора, λ и ΔV - теплота и изменение объема растворения, dT/dC - производная, взятая вдоль кривой расслоения в точке насыщения, ϵ и ϵ_2 - соответственно диэлектрическая проницаемость капли и раствора.

Для использованного в данной работе раствора нитробензола в гексане с концентрацией 0,2 и 0,3 значения ΔP , рассчитанные по формуле (1), лежат в диапазоне давлений 25-30 атм.

б) Очувствление нагревом. Растворы, обладающие нижней критической температурой расслоения, могут быть пересыщены путем импульсного нагрева/1/. Величина перегрева ΔT , соответствующая начальной границе чувствительности раствора к расслоению на ионах, находится по формуле

$$\Delta T = \frac{3}{2} \frac{M C}{\rho R T} \frac{1}{d C / d T} \sqrt{\frac{4 \pi \sigma^4}{(z e)^2}} \frac{\epsilon \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon} . \quad (2)$$

Здесь использованы те же обозначения, что и в выражении (1). Для указанного выше раствора воды в триэтилаmine значение ΔT , найденное по этой формуле, составляет $\approx 1^\circ$.

в) Очувствление электрическим полем. В соответствии с общей теорией растворимости веществ насыщение раствора зависит от величины электрического поля в его объеме. В общем виде эта зависимость сложна и будет дана вместе с выводом в отдельной работе. Здесь же приведем лишь результат приближенного расчёта для раствора нитробензола в гексане с мольной концентрацией 0,2. Из теории следует, что увеличение напряженности поля в насыщенном растворе на 200 кв/см приводит к его пересыщению на 2%. Для достижения начальной границы чувствительности раствора к расслоению на ионах требуется поле:

$$E \approx 6 \cdot 10^5 z^{-1/3} \text{ в/см} \quad (3)$$

3. Экспериментальная проверка влияния γ -радиации на расслоение раствора

Эффект расслаивания растворов во всех опытах наблюдается с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), которым регистрировалось рассеяние или поглощение света, проходящего через раствор. Мерой влияния γ -радиации на процесс расслоения служило изменение времени формирования переднего фронта импульса τ , поступающего с ФЭУ. Такой метод является, по нашему мнению, наиболее чувствительным. В самом деле, скорость расслоения раствора при заданных условиях определяется интенсивностью зарождения центров расслоения, на которых выделяется избыток растворенного вещества. Без облучения раствора такие зародыши возникают на микрофлуктуациях концентрации, а при облучении — еще и на ионах. Отсюда время формирования τ , зависящее от скорости

накопления в объеме раствора капелек, рассеивающих и поглощающих свет, должно быть различным у растворов, облученных и не облученных.

Кроме ФЭУ и осциллографа, на котором измерялись временные характеристики импульса, установка содержала термостатирующую баню, датчики давления и температуры, ячейку с исследуемым раствором и осветитель, дававший стабильный параллельный пучок света. Установка была оснащена также системой газовой-перепускных клапанов, импульсным нагревателем и генератором высоковольтных импульсов. Источником γ -квантов в первых трех опытах служила ампула с C_0^{60} мощностью 60 мг экв. радия, и в последнем опыте - 0,45 мг экв. Расстояние между источником и ячейкой с раствором равнялась 40 см. Ячейка термостатировалась в бане вблизи точки насыщения с точностью $\pm 0,05^\circ$. Освещение ячейки производилось непрерывно. Запуск осциллографа был синхронизован с моментом начала пересыщения раствора.

а) Опыт с давлением. При медленном наложении давления в 25-30 атм. точка расслоения раствора нитробензола в гексане смещалась на $0,4^\circ$. При импульсном же сбросе этого давления, изменение температуры расслоения составляло $0,7^\circ$; из них $0,4^\circ$ - за счёт эффекта снятия давления и $0,3^\circ$ - за счёт адиабатического расширения раствора.

Давление в исследуемой ячейке объемом 15 см^3 создавалось с помощью газа, который отделялся от раствора подвижным сильфоном. В этих экспериментах было найдено, что при облучении раствора γ -квантами длительность фронта импульса становится короче примерно на $1/3$, чем без облучения. Абсолютное значение τ составляло $\approx 10^{-3}$ сек. Здесь уместно отметить, что эффект расслоения раствора при импульсном сбросе давления очень чётко наблюдается и визуально. Размер капелек, выделяющихся из раствора, определялся в отдельном опыте и был найден равным 6 мк.

Второй опыт с использованием давления проводился, как уже упоминалось, с раствором углекислоты в бензоле. В пересыщенном состоянии из этого раствора выделяются кристаллические сольваты. Это обстоятельство и предполагалось использовать в эксперименте.

В ячейку, наполненную бензолом, под давлением 12 атм. подавался углекислый газ и весь раствор охлаждался до температуры -4°C . При сбросе давления до 1 атм система оказывалась в пересыщенном и переохлажденном на 9° состоянии. В данной ситуации могли наступить два процесса: образование кристаллических сольватов и дегазация жидкости путем образования пузырьков. Ожидалось, что сильное переохлаждение бензола значительно увеличит его вязкость и воспрепятствует прямой пузырьковой дегазации, и процесс образования сольватных кристаллов, останется доминирующим. Полагая, что электрическая поляризуемость молекул сольвата выше, чем у раствора, из которого они образуются, можно было ожидать, в соответствии с теоретическими предсказаниями, что зарождение кристаллов сольвата будет идти преимущественно на ионах, образуемых γ -радиацией. Однако в действительности оказалось, что при сбросе давления возникает интенсивное вскипание бензола и эффект образования кристаллических сольватов на фоне всплывающих пузырьков теряется. Для подавления вскипания потребуется, по-видимому, проводить предварительное обжатие раствора под высоким давлением, которое будет устранять микрорародышевые образования пузырьков.

б) Опыт с нагревом. Опыт проводился с раствором воды в триэтиламинe с мольной концентрацией 0,4. Такая бинарная жидкая система обладает, как известно, нижней критической температурой расслоения около $18-19^{\circ}$. При нагреве раствора выше этой температуры он распадается на две жидкие фазы.

В опыте стеклянная ампула с раствором термостатировалась при температуре ниже точки расслоения на 1° . Нагрев раствора осуществлялся импульсом тока, проходившего через калиброванную нихромовую спираль, намотанную на ампулу. Время перегрева раствора выше точки расслоения составляло 0,5–1 сек. В этом опыте была замечена лишь слабая корреляция скорости расслоения раствора от облучения.

в) Опыт с электрическим полем. В соответствии с формулой (3), поля, необходимые для расслоения раствора, близки к пробивным. Поэтому в опыте было уделено большое внимание закруглению краев электродов и тщательной их полировке. Ячейка содержала два таких электрода, полностью погруженных в раствор нитробензола в гексане с мольной

концентрацией 0,2. Межэлектродный зазор составлял 0,3 см, а напряженность поля в нем — около 200 кв/см. Поле подавалось импульсно продолжительностью $\approx 10^{-3}$ сек и частотой один раз в 10 минут. Раствор в ячейке термостатировался на $0,1-0,05^\circ$ выше точки расслоения.

В опыте с проходящим светом было найдено, что при отсутствии облучения раствора длительность фронта импульса составляет $4 \cdot 10^{-4}$ сек, а для света, рассеянного на угол 24° , — $2,5 \cdot 10^{-5}$ сек. В эти времена не входит время жизни раствора в метастабильном состоянии, т.е. время между моментом пересыщения раствора и началом появления импульса на ФЭУ. Это время в опыте не измерялось.

Большая разница во временах формирования фронта импульса была связана с вынужденным изменением чувствительности аппаратуры при перестановке ФЭУ с прямого проходящего света на рассеянный пучок. В последнем случае чувствительность регистрирующих приборов устанавливалась на порядки выше, чем для проходящего света. Поэтому процесс расслоения раствора в этих двух опытах наблюдался на разных стадиях его развития.

Было установлено, что облучение раствора γ -квантами приводит к уменьшению длительности фронта импульса примерно в 1,5 раза.

Из сравнения этого результата с данными опыта, в котором варьировалось давление, видно, что расслоение раствора при наложении электрического поля идет интенсивнее, чем при сбросе давления. Это обстоятельство связано, по-видимому, с несколько отличающимися, возможно, условиями опытов, а также с тем, что высоковольтное электрическое поле частично увеличивает концентрацию ионов в растворе, образуемых γ -квантами.

Здесь уместно упомянуть о хорошо выраженном явлении свечения раствора, которое наблюдалось при достижении напряженности поля в нем до 300 — 400 кв/см.

4. Краткие выводы

Основные результаты, полученные в данной работе, могут быть сформулированы следующим образом:

а) ионы, образуемые γ -квантами, в метастабильном растворе убастрывают процесс его расслоения;

б) капли, образующиеся при расслоении раствора, имеют размер несколько мк;

в) наиболее удобными способами импульсного очувствления раствора к расслоению на ионах являются способы, связанные с вариацией давления или электрического поля;

г) полученные в работе данные могут послужить основой для дальнейших поисков пути создания управляемой трековой жидкостной камеры.

В заключение авторы считают своим долгом поблагодарить В.М. Шешунова, Т.Н. Антонову и Н.И. Чернову за помощь в работе.

Л и т е р а т у р а

1. А.Ф. Писарев, В.А. Бирюков. ЖЭТФ, 54, 469, 1968 г.

Рукопись поступила в издательский отдел
27 июня 1968 года.