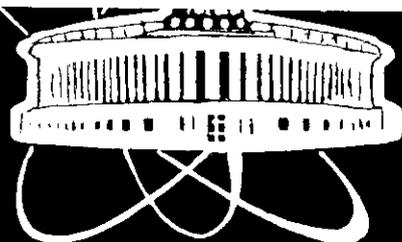


CERN LIBRARIES, GENEVA



SCAN-0010084



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P8-99-179

Н.Н.Графов, В.Г.Гребинник, Д.Л.Демин, В.Г.Зинов,
В.И.Пряничников, А.И.Руденко, С.А.Юхимчук

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ВЗАИМНОГО РАСТВОРЕНИЯ
ЖИДКИХ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ

Submitted 1999

Направлено в «Журнал экспериментальной
и теоретической физики»

*Journal experimental and
theoretical physics*

*Land. Soviet physics -
EPR*

1999

Вступление

Первое сообщение об обнаружении теплового эффекта взаимного растворения в жидкой смеси водорода и дейтерия при 21 К было сделано в работе [1]. После этого нами была проведена серия измерений, целью которых являлось более детальное изучение особенностей процессов растворения жидких водорода и дейтерия, протекающих в диапазоне 19 - 23 К. Результаты этих измерений опубликованы в [2]. К сожалению, конструктивные особенности установки [2] не позволили нам доказательно утверждать о том, что существует тепловой эффект растворения водорода и дейтерия. Поэтому нами была сконструирована, изготовлена и налажена специальная установка для изучения этого явления, и проведен ряд экспериментов, результаты которых позволяют нам уверенно подтвердить существование теплового эффекта растворения водорода и дейтерия и сделать оценки его величины. В настоящей работе описана изготовленная экспериментальная установка, методика проведения эксперимента и полученные результаты.

Конструкция установки

Установка (рис. 1) состоит из двух рабочих объемов (1, 2), системы охлаждения, вакуумирования, заполнения и измерения. Конструкционный материал низкотемпературной установки - нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. На рис. 2 представлена схема измерительной части установки.

Рабочие объемы 1 и 2 (рис. 1, 2) представляют собой две трубки с наружным диаметром 16 мм и толщиной стенок 0,5 мм. Высота цилиндрической части трубок - 500 мм.

Система охлаждения предназначена для сжижения изотопов водорода в рабочих объемах 1 и 2 путем длительного поддержания фиксированной температуры жидкого водорода в теплообменнике HE (рис. 1, 2) с точностью 0,02 К.

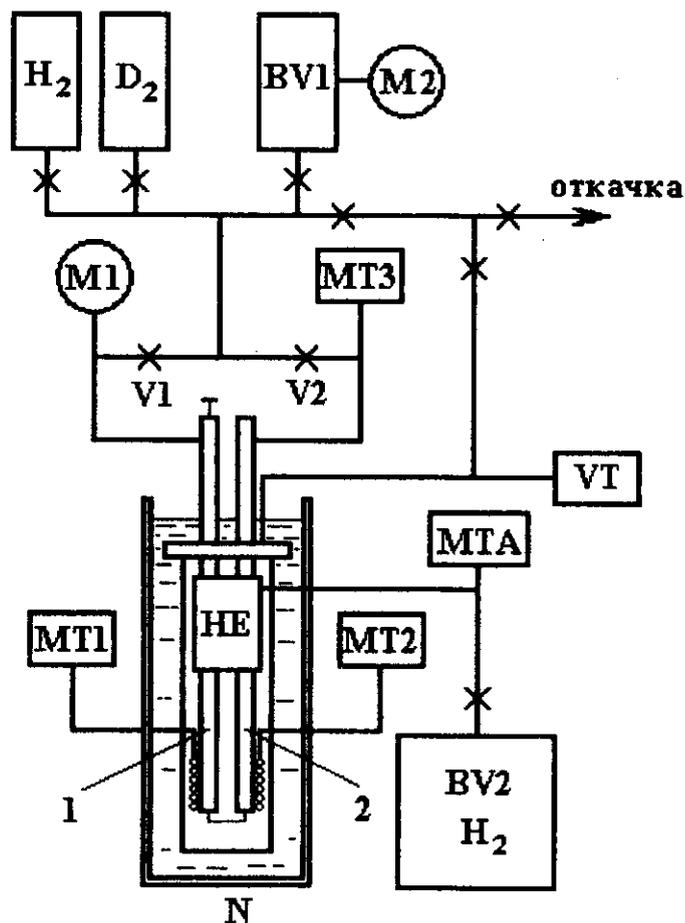


Рис. 1. Блок-схема установки

Система охлаждения представляет собой проточный гелиевый криостат с холодной мощностью ~ 10 Вт и промежуточным хладагентом - водородом. Количество жидкого водорода в теплообменнике HE около 100 см^3 , давление паров 1,2 атм при температуре 21 К. Буферный объем промежуточного хладагента - BV2 (см. рис. 1). Для выравнивания температуры по объему теплообменника его стенки сделаны из меди. Давление в теплообменнике контролируется абсолютным тензометрическим манометром МТА типа "Сапфир" (погрешность 0,5 %). Температура теплообменника поддерживается с помощью электронной системы термостабилизации [2] и нагревателя Н. Фактически, теплообменник одновременно выполняет роль конденсационного термометра и термостата. Сжиженный водород в теплообменнике охлаждает верхнюю часть рабочих объемов (1, 2), проходящих через объем теплообменника.

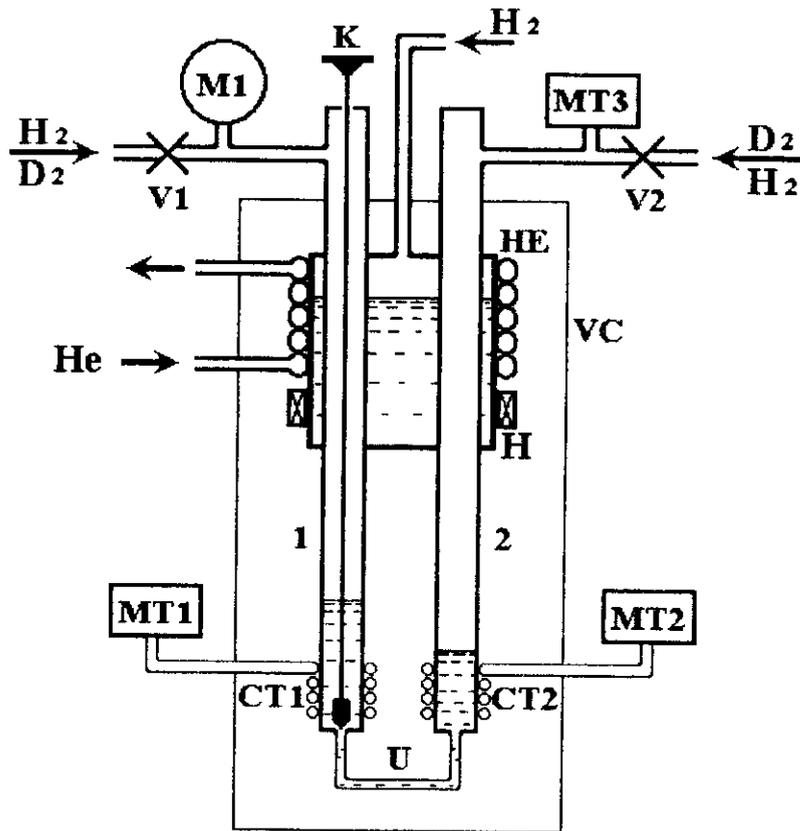


Рис. 2. Схема измерительной части установки

Рабочие объемы и теплообменник заключены в вакуумный кожух VC (рис. 1) и окружены радиационным экраном (на рисунке не показан). Состояние вакуума внутри вакуумного кожуха контролируется термопарным вакуумметром VT. Для уменьшения внешнего теплопритока вакуумный кожух погружен в ванну N с жидким азотом.

Изотопно чистые водород и дейтерий последовательно подаются порциями в рабочие объемы 1 и 2 через вентили (V1, V2) из буферного объема BV1 (2 литра). Давление в буферном объеме BV1 контролируется с помощью стрелочного манометра M2 (погрешность 1%). Водород и дейтерий сжижаются на внутренних стенках рабочих объемов 1 и 2, контактирующих с жидким водородом теплообменника HE. Рабочие объемы 1 и 2 в нижней части соединены трубкой U, которая закрывается клапаном K (рис. 2). Открывание клапана

позволяет жидкости перетекать по трубке из объема 1 в объем 2, под действием разницы давлений в этих объемах.

Давление в рабочих объемах 1 и 2 контролируется стрелочным манометром М1 (погрешность 1 %) и тензометрическим манометром МТЗ (погрешность 0,5 %) соответственно. Температура рабочих объемов 1 и 2 контролируется конденсационными термометрами СТ1 и СТ2 с водородным заполнением. Термочувствительные элементы СТ1 и СТ2 - капилляры, припаянные в нижней части рабочих объемов 1 и 2. Давление в конденсационных термометрах измеряется с помощью тензометрических манометров МТ1 и МТ2 (погрешность 0,5 %). Количество водорода в конденсационных термометрах (не более 50 см³ при нормальных условиях) пренебрежимо мало и при измерении на уровне водородных температур слабо влияет на результаты измерения.

Для записи экспериментальных параметров (давление насыщенных паров в рабочем объеме 2 и температуры рабочих объемов 1 и 2) используется система протоколирования [2], в которую входят: тензометрические манометры типа "Сапфир" и МТ-100, цифровые вольтметры Щ-300, входные регистры в стандарте КАМАК, контроллер КАМАК и персональный компьютер ПК. Она позволяет записывать в память компьютера файлы экспериментальных данных.

Метод проведения измерений

Заполнение рабочих объемов 1 и 2 производилось порциями из мерного объема ВV1. Каждый раз в рабочий объем 1 заправлялось 14 - 20 л водорода или дейтерия при нормальных условиях (л.н.у.) и 6 - 10 л.н.у. в рабочий объем 2.

Смешивание жидких водорода и дейтерия проводилось при температуре 21 К. При этом во всех опытах при смешивании температура в рабочих объемах 1 и 2 не опускалась ниже 19,8 К, и, значит, во всех опытах не было процесса кристаллизации дейтерия и водорода (дейтерий кристаллизуется при 18,7 К, водород - при 13,9 К [3]). Проведение смешивания при более высокой температуре менее удобно, т.к. с повышением температуры возрастает разница в

давлении паров дейтерия и водорода. Температура теплообменника HE в течение всего опыта поддерживалась на заданном уровне 21 К. При 21 К давление паров водорода составляет 1,21 атм, дейтерия - 0,43 атм [3].

Смешивание изотопов водорода производилось в рабочем объеме 2 путем переливания одного из изотопов из рабочего объема 1 по трубке U. Были проведены серии из четырех различных типов переливаний: водород в водород, дейтерий в дейтерий, водород в дейтерий, дейтерий в водород. Переливание водорода в дейтерий происходило за счет разницы давлений паров водорода и дейтерия при 21 К. В трех других случаях переливание проводилось под давлением, превышающим давление паров изотопа в рабочем объеме 2 на 0,8 атм. Это давление создавалось в мерном объеме BV1 изотопом, одноименным с находящимся в рабочем объеме 1. Затем на короткое время (примерно 2 - 3 секунды) открывался вентиль V1, и в этот промежуток времени открывался клапан K. За время, пока был открыт вентиль V1 в рабочий объем 1 заходило примерно 0,5 л.н.у. теплого (~ 300 К) изотопа, что приводило к тому, что температура теплообменника поднималась примерно на 1 К и возвращалась на стабильный режим за время ~ 1 мин. Тестовые измерения показали, что такое временное поднятие температуры теплообменника слабо влияет на температуру в нижней части рабочего объема 2, и этим влиянием можно пренебречь.

Время перетекания (промежуток времени, когда клапан K открыт) составляло ~ 1 с. При каждом переливании из рабочего объема 1 в рабочий объем 2 перетекало 3 - 7 см³ изотопа. Таким образом, из рабочего объема 1 в рабочий объем 2 перемещалась только часть жидкого изотопа.

Важно, что масса газовой фазы изотопов водорода в рабочих объемах была намного меньше массы жидкости.

Запись экспериментальных параметров (показаний манометров MT1, MT2 и MT3) производилась с периодом 2 секунды. Температура теплообменника контролировалась манометром MTA по давлению насыщенных паров водорода. Давление в рабочем объеме 1 контролировалось стрелочным манометром M1.

Результаты измерений

На рис. 3-6 представлены временные зависимости температур жидкостей в рабочих объемах 1 и 2 при переливании порции жидкого изотопа из рабочего объема 1 в рабочий объем 2. На этих графиках кривая температуры в рабочем объеме 1 обозначена цифрой 1, в рабочем объеме 2 - цифрой 2.

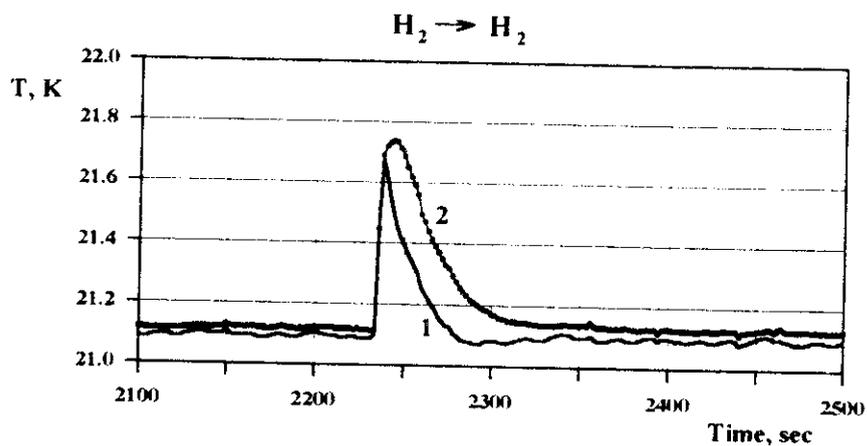


Рис. 3. Временная зависимость температуры по СТ1 и СТ2 при добавлении H_2 в H_2

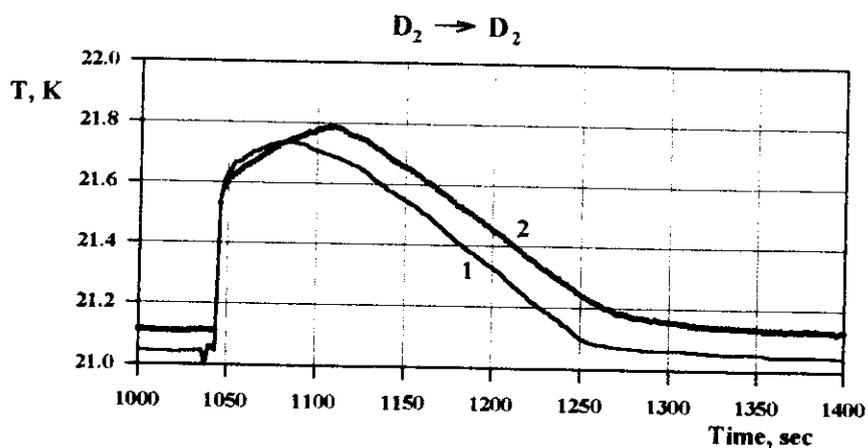


Рис. 4. Временная зависимость температуры по СТ1 и СТ2 при добавлении D_2 в D_2

При переливании жидкого изотопа из рабочего объема 1 в одноименный изотоп в рабочий объем 2 (водород в водород - рис. 3, дейтерий в дейтерий - рис. 4), температура в обоих рабочих объемах поднимается. Это происходит, во-первых, за счет захождения в рабочий объем 1 теплого газа, которым создается давление для переливания жидкости. Во-вторых, температура поднимается за счет сжатия жидкости этим давлением.

Различие продолжительности переходных процессов при переливании водорода в водород и дейтерия в дейтерий объясняется различной интенсивностью теплообмена между рабочими объемами и теплообменником. Количество водорода, участвующего в этом теплообмене, примерно в три раза больше, чем дейтерия из-за различия плотности паров водорода и дейтерия при 21 К.

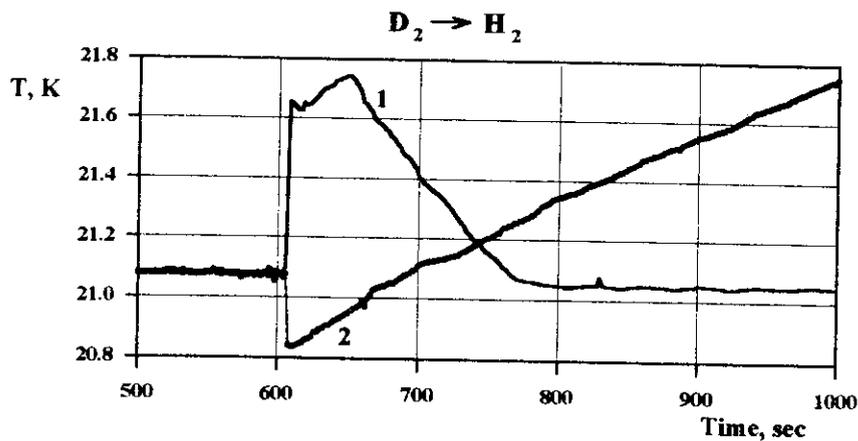


Рис. 5. Временная зависимость температуры по СТ1 и СТ2 при добавлении D_2 в H_2

Наиболее интересным представляется опыт по переливанию дейтерия в водород. Из полученных временных зависимостей температуры в этом опыте (рис. 5) видно, что температура дейтерия в рабочем объеме 1 при переливании возрастает. Это объясняется опять же сжатием жидкости под действием давления и влиянием теплого дейтерия, которым создается это давление. Однако, температура полученной смеси в рабочем объеме 2 сразу после переливания

падает примерно на 0,3 К. Это падение можно объяснить только существованием теплового эффекта растворения водорода и дейтерия (т.е. при растворении водорода и дейтерия температура полученной смеси падает ниже исходной температуры компонентов). Орто-пара-переходы в изотопах водорода при этой температуре происходят с выделением энергии, и, кроме этого, характерные времена орто-пара-переходов значительно больше продолжительности нашего эксперимента.

При переливании водорода в дейтерий (рис. 6) температура в обоих рабочих объемах падает. Для рабочего объема 1 это объясняется охлаждением жидкостей за счет интенсивного испарения водорода в область с низким давлением (в рабочий объем 2) при переливании. Для рабочего объема 2 это объясняется как наличием теплового эффекта растворения водорода и дейтерия, так и охлаждением жидкостей за счет испарения водорода. В этом опыте полученные данные позволяют отделить падение температуры в рабочем объеме 2 за счет теплового эффекта растворения от падения температуры за счет испарения водорода (см. ниже).

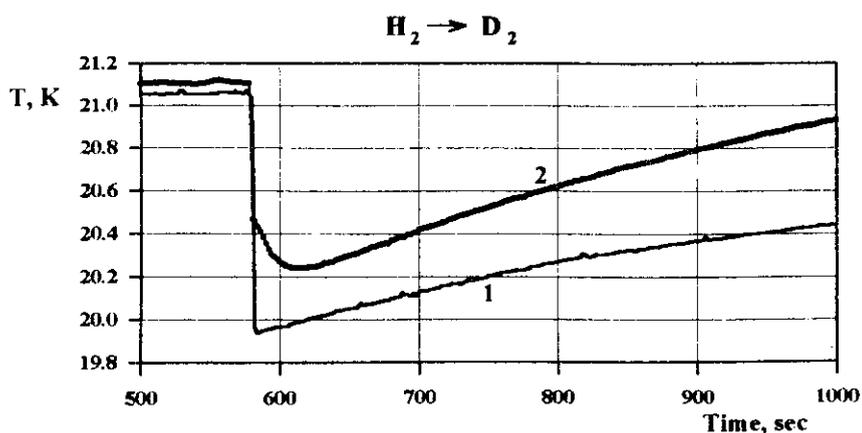


Рис. 6. Временная зависимость температуры по СТ1 и СТ2 при добавлении H_2 в D_2

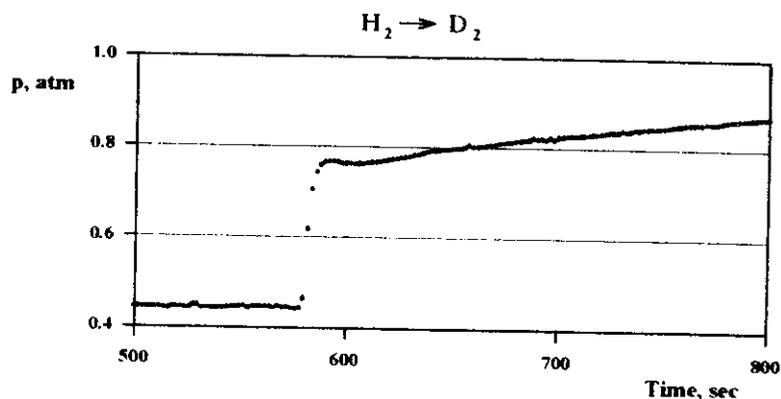


Рис. 7. Временная зависимость давления по МТЗ при добавлении H_2 в D_2

При рассмотрении протекающих процессов необходимо учитывать, что если температура рабочих объемов ниже температуры теплообменника (21 К), то теплообмен между рабочими объемами и теплообменником не происходит и тепловая динамика рабочих объемов определяется внутренними процессами и внешним теплопритоком. Величину внешнего теплопритока можно оценить, например, по росту температуры в рабочем объеме 1 на рис. 6.

На рис. 7 показана временная зависимость давления в рабочем объеме 2 при переливании водорода в дейтерий.

Во всех опытах после установления равновесия температура в рабочем объеме 1 возвращается к прежнему значению (21 К). В рабочем объеме 2 температура возвращается к прежнему значению только при смешивании одноименных изотопов (водород и водород, дейтерий и дейтерий). В двух других случаях температура полученной смеси (водород - дейтерий) в рабочем объеме 2 устанавливается выше температуры теплообменника (примерно на 2 К), что повторяет результаты наших предыдущих работ [2,4]. Объяснение этого эффекта можно найти в [2].

Обсуждение результатов

Наблюдаемый нами экспериментальный факт понижения температуры смеси при переливании чистого дейтерия в чистый водород (рис. 5) может быть

объяснен только наличием теплового эффекта растворения водорода и дейтерия. Если бы тепловой эффект не имел места, то температура смеси могла бы только подняться, за счет сжатия жидких водорода и дейтерия. Заметим, что при переливании водорода в водород и дейтерия в дейтерий понижения температуры не наблюдается. Таким образом, можно утверждать, что понижение температуры смеси в рабочем объеме 2 при переливании чистого дейтерия в чистый водород является доказательством существования теплового эффекта растворения водорода и дейтерия.

Экспериментальные данные позволяют сделать оценку нижней границы теплоты растворения дейтерия и водорода. В опыте, временная диаграмма которого приведена на рис. 5, в рабочий объем 1 было заправлено 16 л.н.у. дейтерия и в рабочий объем 2 - 10 л.н.у. (примерно 0,9 г) водорода. Затем, после установления теплового равновесия, было перелито ~ 5 л.н.у. (примерно 0,9 г) дейтерия в водород (из рабочего объема 1 в рабочий объем 2). При этом температура смеси в рабочем объеме 2 упала примерно на 0,3 К (см. рис. 5). Теплоемкость водорода при 21 К составляет ~ 10 Дж/(г К), дейтерия - ~ 6 Дж/(г К) [3]. Итак, нижняя граница теплоты растворения дейтерия и водорода, нормированная на приведенную массу смеси, равна:

$$c^* > (10 \text{ Дж/(г К)} * 0,9 \text{ г} + 6 \text{ Дж/(г К)} * 0,9 \text{ г}) * 0,3 \text{ К} / 0,45 \text{ г} \sim 10 \text{ Дж/г} . \quad (1)$$

Аналогичная процедура вычислений может быть проделана для случая переливания водорода в дейтерий (рис. 6), что дает оценку теплового эффекта растворения сверху. Для этого опыта количество водорода в рабочем объеме 1 - 14 л.н.у. (примерно 1,25 г), количество дейтерия в рабочем объеме 2 - 6 л.н.у. (примерно 1,1 г), количество перелитого водорода ~ 5 л.н.у. (примерно 0,45 г). После переливания температура смеси в рабочем объеме 2 упала примерно на 0,85 К (см. рис. 6). Получаем оценку теплоты растворения дейтерия и водорода сверху:

$$c^+ < (6 \text{ Дж}/(\text{г К}) * 1,1 \text{ г} + 10 \text{ Дж}/(\text{г К}) * 0,45 \text{ г}) * 0,85 \text{ К} / 0,32 \text{ г} \sim 30 \text{ Дж}/\text{г} . \quad (2)$$

Результаты опыта по переливанию водорода в дейтерий (рис. 6, 7) позволяют наряду с оценкой верхней границей эффекта дать оценку величины эффекта. За время перетекания водорода из рабочего объема 1 в рабочий объем 2 давление в рабочем объеме 2 выросло с 0,45 атм до 0,77 атм (т.е. на 0,32 атм, см. рис. 7) за счет испарившегося водорода. Зная размер рабочего объема 2 и плотность паров водорода (из [3]) получаем, что при перетекании испарилось $\sim 0,03$ г водорода, унеся при этом из жидкости $Q \sim 13$ Дж тепла (теплота испарения водорода при 21 К - 447 Дж/г [3]). Водород, оставшийся в рабочем объеме 1 ($\sim 0,8$ г), охладился на 1,1 К (см. рис. 6), что соответствует теплу $Q_1 \sim 9$ Дж. Тогда испарившейся водород унес из рабочего объема 2 тепло:

$$Q_2 = Q - Q_1 = 4 \text{ Дж},$$

охладив при этом смесь (0,45 г водорода + 1,1 г дейтерия) на $\sim 0,35$ К. Всего же смесь охладилась на 0,85 К, т.е. за счет теплового эффекта температура смеси упала на 0,5 К. Тогда, аналогично (2), получаем оценку теплоты растворения водорода и дейтерия:

$$c^+ \sim (6 \text{ Дж}/(\text{г К}) * 1,1 \text{ г} + 10 \text{ Дж}/(\text{г К}) * 0,45 \text{ г}) * 0,5 \text{ К} / 0,32 \text{ г} \sim 17 \text{ Дж}/\text{г} . \quad (3)$$

Заключение

Проведенный эксперимент подтвердил наличие теплового эффекта растворения водорода и дейтерия. Установлено, что при растворении водорода и дейтерия температура смеси падает. Полученные данные позволили провести оценки нижней (1) и верхней (2) границ теплоты растворения водорода и дейтерия, а также, оценку теплоты растворения водорода и дейтерия (3). Эти оценки хорошо согласуются с оценкой теплового эффекта 12 Дж/г, полученной из уравнения теплового баланса в условиях предыдущих измерений [2].

Авторы выражают благодарность Б. С. Неганову, А. Д. Конину, С. В. Медведю, В. С. Мележику, М. А. Назаренко и В. В. Фильченкову за ценные советы при обсуждении эксперимента, а также, М. М. Петровскому и А. П. Кустову за помощь при изготовлении, сборке, испытаниях криосистемы и при проведении измерений.

Литература

1. В. Г. Гребинник, Д. Л. Демин, В. Г. Зинов, Сообщение ОИЯИ Р8-95-480, Дубна (1995).
 2. В. Г. Гребинник, Д. Л. Демин, В. Г. Зинов и др., Препринт ОИЯИ Р8-97-7, Дубна (1997).
 3. М. П. Малков, И. Б. Данилов, А. Г. Зельдович и др., Справочник по физико-техническим основам криогеники, Энергоатомиздат, Москва (1985).
 4. Н. Н. Графов, В. Г. Гребинник, Д. Л. Демин и др., Препринт ОИЯИ Р13-97-243, Дубна (1997).
- Н. Н. Графов, В. Г. Гребинник, Д. Л. Демин и др., ПТЭ 1(1999)21.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 июня 1999 года.



Графов Н.Н. и др.
Тепловой эффект взаимного растворения
жидких водорода и дейтерия

P8-99-179

На специально созданной установке проведена серия экспериментов по взаимному растворению жидких водорода и дейтерия. Получена оценка теплоты взаимного растворения водорода и дейтерия ~ 17 Дж/г. Этот результат подтверждает выводы предыдущих работ нашей группы о существовании теплового эффекта растворения водорода и дейтерия.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1999

Grafov N.N. et al.
Thermal Effect of the Liquid Hydrogen and Deuterium
Mutual Solution

P8-99-179

The set of experiments on the mutual solution of liquid hydrogen and deuterium is performed at specially elaborated installation. The estimation of the value of the mutual solution heat effect is made ~ 17 J/g. The presented results confirm the conclusions of our previous papers about the existence of the heat effect in the solution of liquid hydrogen and deuterium.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1999