

OLVASÓTERMI PÉLDÁNY

dr. Farkas Istvánné

Könyvtár

IV. épület

4 pld



1967. OKT. 10

**КФИ**

**KÖZLEMÉNYEK**

СООБЩЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

REPORTS OF THE CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS

Szerkeszti: Ádám András  
Главные редактор: А.Адам  
Editor: A. Ádám

MTA KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZET KÖNYVTÁR- ÉS KIADÓI OSZTÁLYA  
БИБЛИОТЕКА И ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ОТДЕЛ  
ЦЕНТРАЛЬНОГО ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЕНГЕРСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES  
CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS LIBRARY AND DOCUMENTATION DEPARTMENT

BUDAPEST, 114. POB 49.

Technikai szerkesztő: Nagy Imréné  
Megjelent: 1967. okt. 5.

Példányszám: 320  
Rotaszám: 3187

A kiadásért felelős: Jánossy Lajos

Megjelenik: kéthavonta  
Előfizethető: az MNB 100.015-70 bevételi számlán  
Előfizetési díj: egyes szám 5,-Ft, egy évre: 30,-Ft /6 szám/

# KFKI

## KÖZLEMÉNYEK

### TARTALOM

1. Vályi László: Nagyfrekvenciás atomnyalábforrás vizsgálata . . . . . 251
2. Lukács József: A KFKI-ban felállításra került ICT 1905 típusú számológép perifériarendszere és on-line lehetőségei . . . . . 261
3. Makra Zsigmond: Az intermedier neutrono' dózisintenzitása a VVR-SZ reaktor környezetében . . . . 271
4. Szabados László: A difenil-benzol elegy termodinamikai vizsgálata I. Fázisegyensúly . . . . . 283
5. Szabados László: A difenil-benzol elegy termodinamikai vizsgálata II. Fajsúly . . . . . 313



## Р е з ю м е

### 1. Исследование высокочастотного источника пучка атомов

Л. Вайи

Были исследованы свойства газоразрядного источника пучка атомов с переменным электрическим полем, снабженного микроколлиматором и внешними электродами, зависимость интенсивности коллимированного пучка, выходящей из источника, от давления газа, расширение и состав пучка.

Интенсивность хорошо коллимированного пучка атомов, выходящего из источника в случае капиллярного пакета диаметром 4 мм составляет  $4 \cdot 10^{16}$  атом/сек.

### 2. Система блоков ввода и вывода и возможности в реальном масштабе времени вычислительной машины типа ICT 1905, работающей в ЦИФИ

Й. Лукач

Коротко излагаются некоторые основные параметры, организация и роль программы организации вычислительной машины, типа ICT 1905. Потом показывается система для управления блоками ввода и вывода и сигнализации состояния, возможности, связанные с автономной передачей данных а также система для разрушения программы. После описания системы ICT представлена блок-схема места измерения и электроники для подключения блоков ввода и вывода.

### 3. Мощности доз промежуточных нейтронов в окрестности реактора типа ВВР-С

Ж. Макра

Были определены распределения мощности доз медленных, промежуточных и быстрых нейтронов и средние энергии в окрестности реактора типа ВВР-С. Нами измерены на крышке биологической защиты мощности доз в порядке 1 мбэр/ч, а над вентиляционным каналом больше чем 10 мбэр/ч. На боковой защите мощности доз не превышают 0,2 мбэр/ч. Вклад промежуточных нейтронов составляет 90-95 % полного дозного эквивалента, а вклад тепловых нейтронов не превышает одного процента.

4. Термодинамическое исследование смеси дифенил-бензол

I. Диаграммы фазовых равновесий

Л. Сабадош

Были определены диаграммы фазовых равновесий смеси дифенил-бензол в интервале фазового перехода твердый-жидкий и жидкий-паровой. В интервале фазового перехода твердый-жидкий смесь показывает идеальный характер. В интервале жидкий-паровой, особенно в бензоле при жидких смесях, смесь показывает неидеальный характер с положительным коэффициентом активности. Была построена методом приближения диаграмма энтальпия-состав в широком температурном интервале.

5. Термодинамическое исследование смеси дифенил-бензол

II. Удельный вес

Л. Сабадош

Была измерена плотность жидкой смеси дифенил-бензол в интервале температуры 20-400°C. Исследование мольных объемов, получаемых на основе удельного веса показывает, что в этом случае не является действительным правила смеси. Мольные объемы показывают отрицательное отклонение от идеального.

## S u m m a r i e s

### 1. A High Frequency Atom Source

L. Vályi

The properties of a source for the production of H atoms by gas discharge with alternating electric field, operating with external electrodes and microcollimator, were investigated by measuring the intensity of the collimated beam as a function of gas pressure and by observing the variations of its width and composition. The intensity of the well collimated atomic beam obtained with 4 mm diameter bundle of capillaries is  $4 \cdot 10^{16}$  atoms/sec.

### 2. Peripheral System and On-Line Facilities of the ICT 1905

Computer Installed at the KFKI

J. Lukács

The main features and organisation of the ICT 1905 computer are summarized and the importance of the executive program is shown. The functions of the peripheral instructions, the autonomous data transfer facilities and the program interrupt system are described. Finally, the system diagram of possible interface electronics between a measuring or peripheral device and the central processor is presented.

### 3. Dose Rate Equivalents of Intermediate Energy Neutrons in the Environment of the WWR-S Reactor

S. Makra

Results of the determination of neutron dose equivalent rates for slow, intermediate and fast neutrons as well as of the average energy measurements in the environment of the Hungarian WWR-S reactor are reported. The measurements were performed at different areas of the annular shield and at the top of the reactor. The measured data show that the dose rate equivalents on the top shield are, on the average, of the order of 1 mrem/h but may exceed 10 mrem/h close to the outlet of the ventilation ducts, while at the annular shield the dose rate equivalent remains, as a rule, below

0,2 mrem/h. 90-95 % of the dose rate equivalent is due to intermediate energy neutrons while the contribution from slow neutrons is much lower than 1 %.

4. Investigations of Diphenyl-Benzene Mixtures

I. Phase Equilibrium

L. Szabados

The phase equilibrium was measured for solid-liquid as well as liquid-vapour transformations of diphenyl-benzene mixtures. For solid to liquid transformation the equilibrium behaviour of the mixtures was found to be ideal, whereas for the liquid-vapour equilibrium a positive deviation from Raoult's law could be established. An enthalpy versus composition diagram was plotted for a wide temperature range.

5. Investigations of Diphenyl-Benzene Mixtures

II. Specific Weight

L. Szabados

Measurements of specific weight were performed on diphenyl-benzene liquid mixtures in the temperature range from 20° to 400° C. The molar volumes of the mixtures show a negative deviation from the law for mixtures.



## NAGYFREKVENCIÁS ATOMNYALÁBFORRÁS VIZSGÁLATA

Irta: Vályi László

### Összefoglalás

Megvizsgáltuk egy mikrokollimátorral ellátott külső elektródos váltakozó elektromos terű gázkisüléssel atomnyaláb forrás tulajdonságait, a forrásból kijutó kollimált nyaláb intenzitásának függését a gáznyomástól, a nyaláb föltágulását és összetételét. A forrásból kijutó jól kollimált atomnyaláb intenzitása 4 mm átmérőjű kapillárisköteg esetén  $\sim 4 \cdot 10^{16}$  atom/sec.

### Bevezetés

Nagyobb intenzitású hidrogén és deuterium atomnyaláb forrásnak tulajdonrészt nagyfrekvenciás disszociátort alkalmaznak. A nagyfrekvenciás disszociátor lehet belső [1] vagy külső [2] elektródos. A két típus közül az élettartam és geometriai méret szempontjából előnyösebb tulajdonsággal rendelkező külső elektródos gázkisülés előállításához alkalmazható váltakozó mágneses tér / H kisülés / vagy váltakozó elektromos tér / E kisülés / [3].

Dolgozatunkban egy külső elektródos váltakozó elektromos terű gázkisüléssel disszociátor vizsgálatával foglalkozunk.

### Disszociáció

A váltakozó elektromos terű kisülésben bekövetkezett disszociáció mechanizmusa röviden a következő: váltakozó elektromos térben a szabad elektronok nyerhetnek olyan energiát, amely elegendő a gázok molekuláinak disszociációjához, atomjainak gerjesztéséhez és ionizálásához. Az ilyen térben az elektronok mozgása a következőképpen írható le: [3]

$$m \frac{dv}{dt} + gv = e E_0 \cos(\omega t + \chi) \quad (1)$$

ahol  $g$  a közeg ellenállásának koefficiense /vagyis az elektronok kölcsönhatása más részecskével/.

Ha a  $g = mv / v$  az elektronok atomokkal, molekulákkal történő ütközésének frekvenciája /akkor  $gv$  nagysága megfelel az elektronok közepes impulzusváltozásának, amely az atomokkal, molekulákkal történt ütközések következtében az egységnyi idő alatt bekövetkezett. Integrálva az /1/ egyenletet, az elektronok sebességére a következő kifejezés adódik:

$$v = \frac{e E_0}{m(v^2 + \omega)^{1/2}} \cos(\omega t + \chi - \varphi) - C e^{-vt} \quad (2)$$

ahol  $\varphi = \arctg \frac{v}{\omega}$ ,  $C$  az integrál állandó. Ilymódon egy nagyon rövid időtartamra az elektronok mozgása felveszi a tiszta rezgőmozgást  $\omega$  frekvenciával és  $\varphi$  fáziseltolódással a tér feszültségéhez képest.

Az áramsűrűség  $j = nev$  egyenletéből és a 2. kifejezésből megkapható az egységnyi térfogatra vonatkoztatott teljesítmény nagysága. Közepelve egy periódusra, a következő összefüggés adódik:

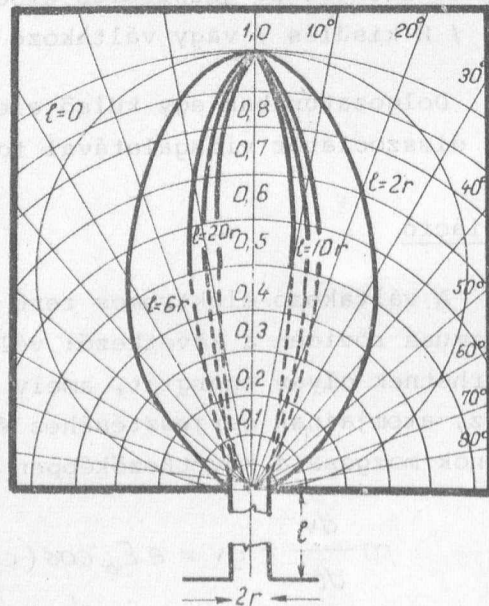
$$\bar{p} = \frac{ne^2}{2mv} E_0^2 \frac{v^2}{v^2 + \omega^2} \quad (3)$$

A 3. formulából látható, hogy a nagyfrekvenciás kisülésben elnyelt teljesítmény arányos  $n$ -el az elektronkoncentrációval és  $E_0^2$ -el, az elektromos tér feszültségének négyzetével, függ a  $\omega$  tér frekvenciától és a  $v$  elektronütközési frekvenciától. A legnagyobb energia elnyelés adódik, ha az elektronok ütközési frekvenciája  $v$  és a tér frekvenciája  $\omega$  közel egyenlő.

Mivel az elektron ütközési frekvenciája,  $v$ , függ a gáz nyomásától, így a disszociátorban uralkodó gáznyomásnak megfelelő frekvenciájú tér szükséges a gázkisülés létrehozásához, amely az általában alkalmazott gáznyomásoknál néhányszor 10 MHz.

### Kollimálás

Az atomforrásból kijutó atomok szögeloszlása, mint ismeretes [4], függ a forrás kimenetelén levő blende geometriai méreteitől. Ha  $r$ -rel jelöljük a kör alakú blende sugarát és  $l$ -lel a hosszát, akkor a  $l/r$  viszony különböző értékeinél a forrásból kijutó atomok szögeloszlása az 1. ábrán látható grafikonnak megfelelő változást mutat, ha az atomok kijutásánál teljesültek az effuzió feltételei [4]:



1. ábra

$$r \sim \lambda_A \quad \text{és} \quad \ell \leq \lambda_A \quad (4)$$

ahol  $\lambda_A$  az atomok ütközési szabad uthossza.

Általában az atomnyalábvizsgáló berendezések geometriája olyan, hogy az atomnyalábnak csak egy kis térszögbe eső része hasznosítható, így lehetőleg úgy kell megválasztani a kimeneteli nyílás méreteit /  $\ell/r$  viszonyt/, hogy az atomnyaláb szögeloszlása olyan legyen, hogy az intenzitás nagy százalékban a berendezés geometriája által meghatározott térszögbe essen. Ilyen megválasztása a résnek nagy mértékben csökkenti a szükséges gázfogyasztás mértékét, így következésképpen az elszívandó gáz mennyiségét is.

A kimeneteli blende méreteinek megválasztásánál figyelembe kell venni a 4. feltételeket is. Az  $\ell$  maximális hosszát a disszociátorban uralkodó nyomás - az  $\ell \leq \lambda_A$  feltételen keresztül - meghatározza, így legcélszerűbb a megfelelő  $\ell/r$ -viszonyt a  $r$  változtatásával beállítani. Pl. ha a gáz nyomása a disszociátorba  $\sim 1$  Hgmm, akkor  $\lambda_H \sim 10^{-1}$  cm és így  $r < 2 \cdot 10^{-2}$  cm lehet. Ha felhasználjuk az egyenletes körkeresztmetszetű csatorna esetén érvényes formulát [4]

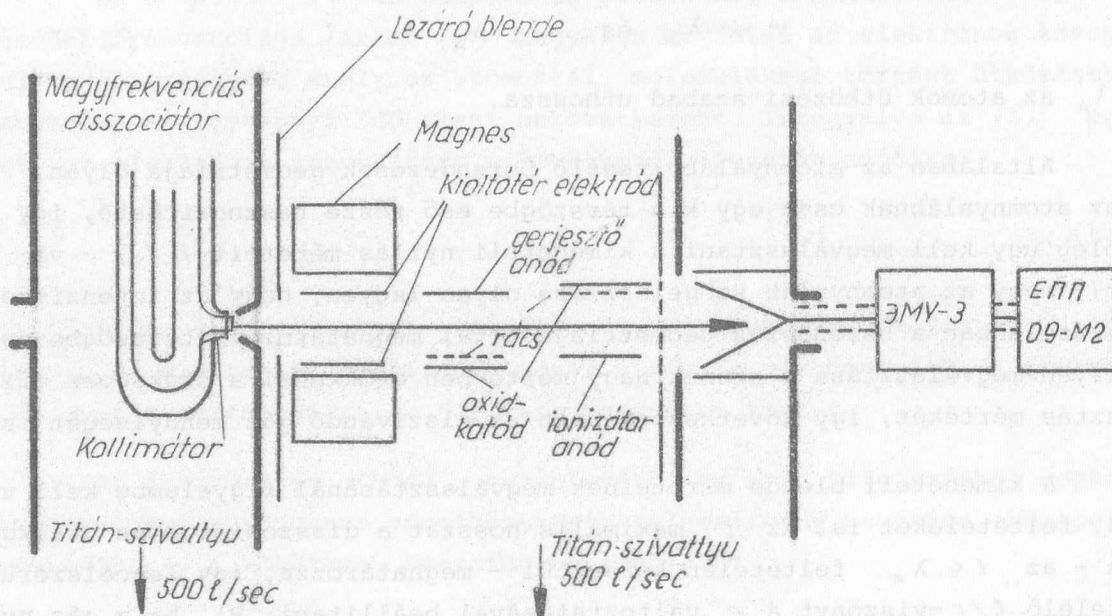
$$N = \frac{2\pi \times n_a \bar{v}_a r^3}{3\ell} \text{ atom/sec}$$

ahol  $n_a$  a forrásban uralkodó nyomáson levő gáz egységnyi térfogatában levő atomok és molekulák száma,  $X$  a disszociáció foka,  $\bar{v}_a$  az atomok sebessége, akkor egy ilyen méretű csatornán átjutó atomok intenzitása  $\sim 10^{15}$  atom/sec nagyságrend körüli értékű lehet.

Az intenzitás növelése a nyaláb kollimáltságának megtartása mellett úgy érhető el, hogy a forrás kimenetelére a megfelelő  $\ell/r$ -viszonyu résből többet helyezünk el. Az ilyen kapillárisokból álló köteget "mikrokollimátor"-nak nevezzük [5]. A vizsgálatoknál használt mikrokollimátorok - amelyeket a moszkvai Kurcsatov Intézet polarizált részecskenyaláb vizsgálatával foglalkozó csoport dolgozott ki és bocsátott rendelkezésünkre -  $r \approx 2 \cdot 10^{-3}$  cm,  $r \approx 5 \cdot 10^{-3}$  cm sugaru kapillárisokból állnak és geometriai átlátszóságuk  $\sim 80\%$ . Az  $r \approx 5 \cdot 10^{-3}$  cm sugaru kapillárisokból álló 3 mm átmérőjű blendét kitöltő kötegben  $\sim 10^3$  kapilláris fér, így az intenzitás az egy kapillárison kijutó atomnyaláb intenzitásához képest  $\sim 3$  nagyságrenddel emelhető. Ez esetben az atomforrásból a mikrokollimátoron keresztül kijutó atomnyaláb intenzitás  $2\pi$  térszögben a  $\sim 10^{18}$  atom/sec-ot is elérheti.

#### Kísérleti berendezés

A vizsgálatokhoz használt kísérleti berendezés elrendezésének vázolata a 2. ábrán látható. A nagyfrekvenciás külső elektródos gázkisüléses

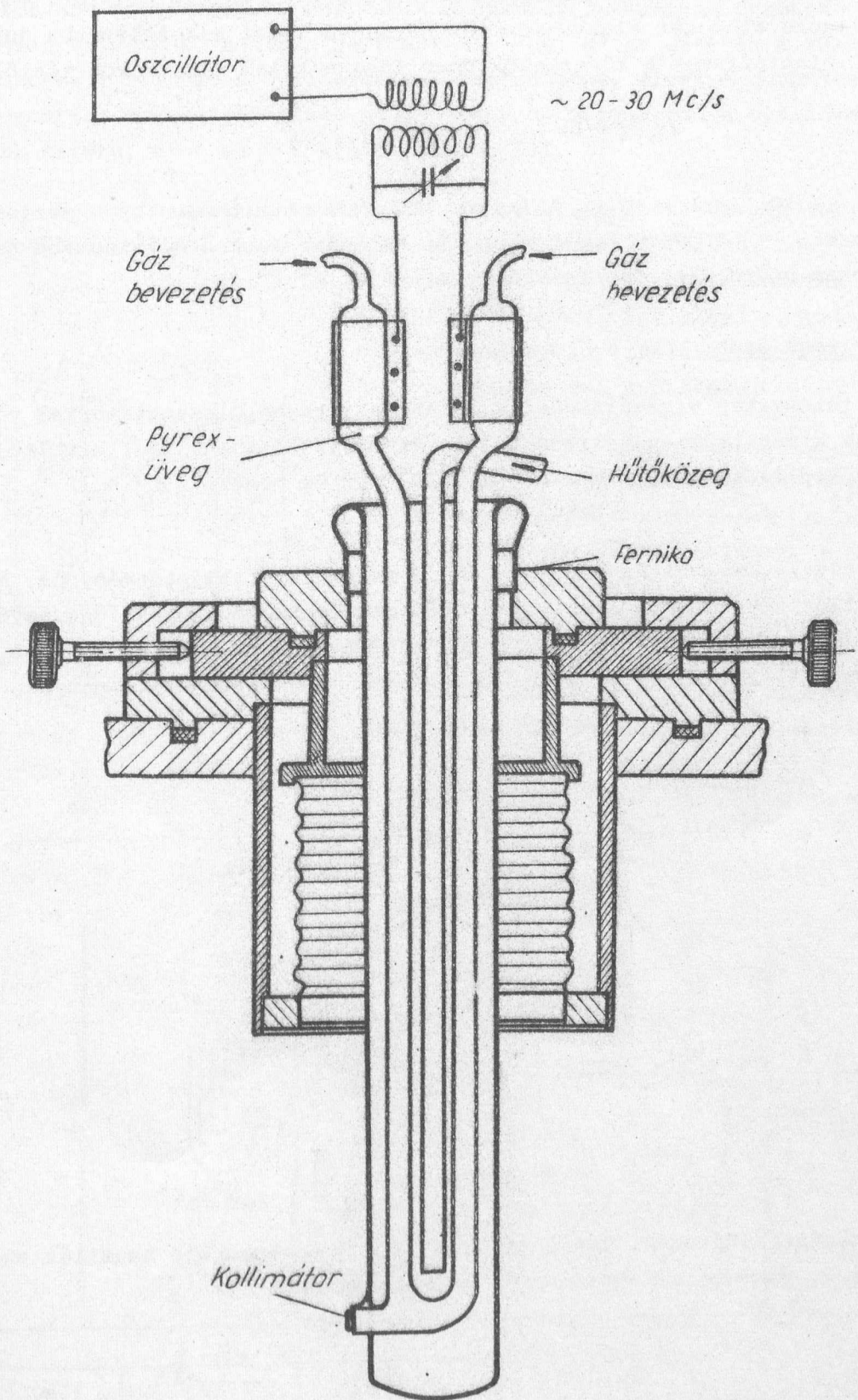


2. ábra

disszociátor /3. ábra/ kisülési csöve 12 mm átmérőjű, a két elektród közötti távolság 50 cm. A disszociátor kimenetelén 3 mm átmérőjű blendenyílást kitöltő mikrokollimátor van. A nagyfrekvenciás kisülést egy változtatható frekvenciájú és teljesítményű oszcillátor táplálja. A disszociátorhoz alkalmazott frekvencia  $\sim 23$  MHz és teljesítménye 360 W. A disszociátor geometriai beállítását csőmembrános csatlakozó teszi lehetővé /3. ábra/. A mérésekhez titánszivattyus [6], fémtömitéses differenciál vákuumrendszert [7] alkalmaztunk. A mikrokollimátorból kijutó nyaláb 5 mm átmérőjű blendén jutott át a differenciál vákuumrendszer második kamrájába, ahol a metastabil állapotot kioltó tér, az oxidkátódos gerjesztő és ionizátor helyezkedik el. Az ionáramot EMU-3 elektrométerrel mértük, amely össze volt kapcsolva EPP-09M2 iróberendezéssel. A gáz szabályzás palládiumszeleppel, a gáznyomás mérést Thermivac termisztoros vákuummérővel végeztük, amelynek mérési határa  $10^{-2}$  - 20 Hgmm nyomástartományba esik. A disszociátor hűtését levegőfúvatással végeztük.

### Mérési eredmények

A mérések elvégzéséhez a hidrogén atomnyalábot  $2S_{1/2}$  metastabil állapotra gerjesztettük 11,8 eV energiájú elektronnyalábbal, majd a gerjesztett állapotú atomokat 9 eV energiájú elektronokkal szelektíven ionizáltuk. Ez esetben az alapállapotú maradék gázból ionizáció nem jöhet létre, és így a detektorba jutó ionáram értéke csak az atomos nyaláb intenzitásától függ, ha megakadályozzuk a nagyfrekvenciás disszociátorból az alapállapotú atomokkal együtt kijutó metastabil állapotú atomoknak és ionoknak az ionizátorba, illetve



3. ábra

a detektorba jutását. A disszociátorban keletkezett és belőle kijutott metastabil állapotú atomokat elektromos tér hatására lehet alapállapotba juttatni, mivel élettartamuk a következőképpen függ a külső elektromos tértől [8]

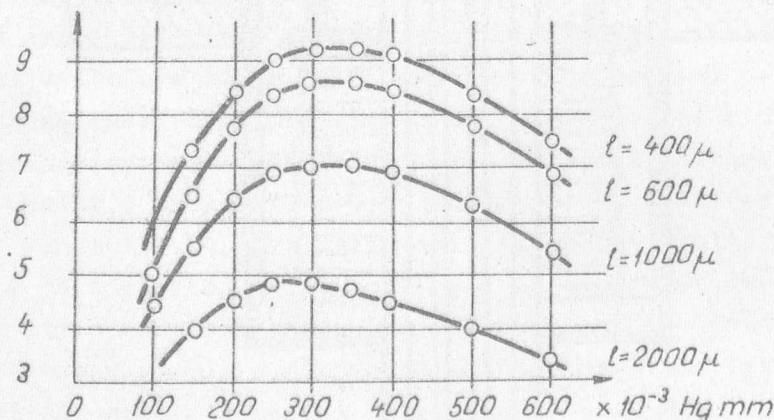
$$\tau_{2s}(E) = \left( \frac{E}{475 \text{ V/cm}} \right)^{-2} \tau_{2P}$$

ahol  $\tau_{2P} = 1,6 \cdot 10^{-9}$  sec a  $2P_{1/2}$  állapotú atomok élettartama. Így a gerjesztő elé helyezett  $\sim 500$  V/cm elektromos tér hatására azok alapállapotba jutnak. Az ionokat pedig mágneses térrel téríthetjük el.

### Intenzitás vizsgálatok

Az intenzitás vizsgálatokat a 3. ábrán látható disszociátorral végeztük, amely kimenetelén elhelyezett 3 mm átmérőjű blendenyílást kitöltő mikrokollimátor kapillárisainak sugara  $r \approx 4 \cdot 10^{-3}$  cm és hossza  $l = 4 \cdot 10^{-2}$ ,  $6 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-1}$ ,  $2 \cdot 10^{-1}$  cm értékeket vette fel.

A relatív intenzitásmérést  $\sim 360$  W oszcillátorteljesítménynél, különböző kapilláris-hosszuságnál a disszociátorban uralkodó nyomás függvényében végeztük. A mérés eredményét a 4. ábrán tüntetjük fel. Az ábrából látható, hogy az atomnyalábintenzitás maximum 3-400 mikronos gáznyomástartományban van.



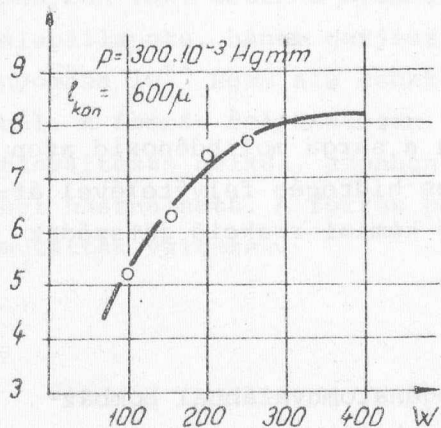
4. ábra

Ha a mért intenzitásváltozást összehasonlítjuk a 3 mm átmérőjű kapilláris köteg esetén az 5. formula alkalmazásával számolt értékekkel,

	$l$ cm			
	$4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$
N számolt	$9,1 \cdot 10^{18}$	$6,1 \cdot 10^{18}$	$3,6 \cdot 10^{18}$	$1,8 \cdot 10^{18}$
mért relatív	9,2	8,5	7,0	4,8

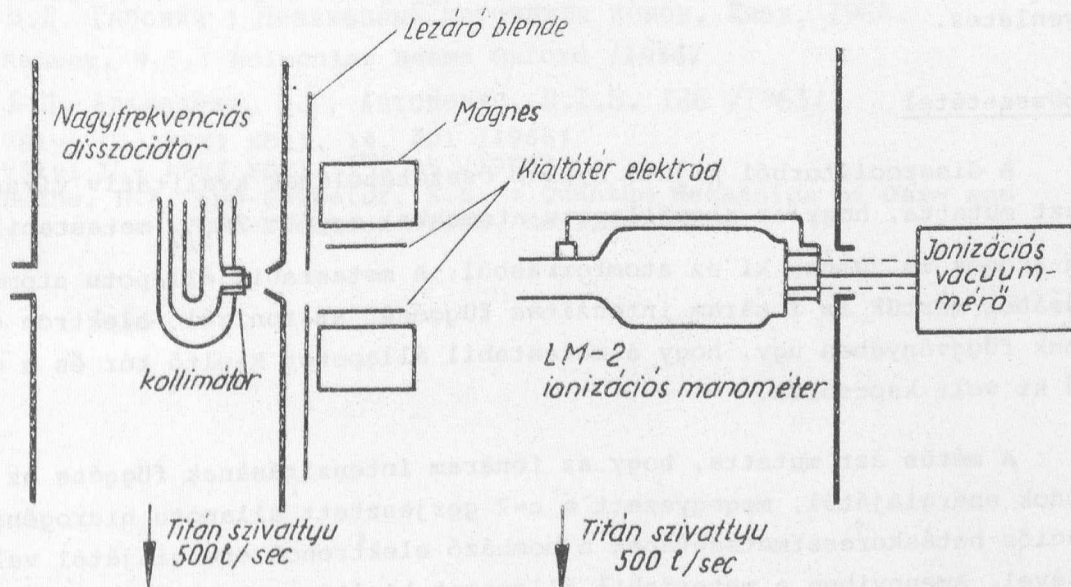
akkor azt tapasztaljuk, hogy amíg a számolt intenzitás értékek  $1/l$ -lel arányosan változnak, addig a mért értékek nem. Ez az eltérés a különböző  $l/r$  - viszonyal változó szögeloszlással kapcsolatos, mivel a berendezés egy adott geometriai összeállításánál az  $l/r$  nagyobb értékeinél a nyalábveszteség kisebb értékű, mint az  $l/r$  kisebb értékeinél.

Az intenzitás változását az oszcillátorból felvett teljesítmény függvényében az 5. ábra mutatja, amelyből megállapítható, hogy  $\sim 300$  W teljesítménynél az intenzitás kezd telítésbe menni, így a teljesítmény további növelése az általunk használt disszociátor esetében nem szükséges.



5. ábra

Az atomnyaláb intenzitásának értékét az atomnyaláb nyomás mérésével határoztuk meg. A méréshez LM-2-es ionizációs manométert használtunk. A mérés elrendezése a 6. ábrán látható. A mérést  $0,4$  Hgmm gáznyomás,  $360$  W oszcillátorteljesítmény,  $l = 600 \mu$  és  $12$  mm átmérőjű vákuummérő cső bemeneti nyílásnál végeztük el. Az azonos gázbeömlés mellett gázkisülés nélkül és gázkisüléssel mért nyomások különbsége  $\Delta P = 4,6 \cdot 10^{-6}$  Hgmm volt. Felhasz-



6. ábra

nálva az egyszerű számításokból adódó

$$N = 4,52 \cdot 10^{21} \Delta P$$

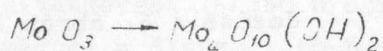
összefüggést, akkor az intenzitás értékére  $16^\circ$ -os térszögben /

$$N = 4,52 \cdot 10^{21} \times 4,6 \cdot 10^{-6} = 2,1 \cdot 10^{16} \text{ atom/sec-ot}$$

kapunk. Ez az érték a kapillárisköteg átmérőjének növelésére tovább emelhető, és 4 mm átmérőjű kapillárisköteg esetén elérheti a  $4 \cdot 10^{16}$  atom/sec értéket.

#### Atomnyaláb föltágulása

A hidrogén atomnyaláb forma detektálására a sárga molibdénoxid azon ismert tulajdonságát használjuk fel, hogy az atomos hidrogén felvételével átalakul kékszinű molibdénoxiddá, vagyis a következő kémiai reakció játszódik le:



Igy ha a sárga molibdénoxiddal bevont lemezt hidrogénatomnyalábbal bombázzuk, a nyaláb keresztmetszetének megfelelő kék folt keletkezik. Az elszíneződés mértéke függ a nyaláb intenzitásától. A nyert felvételekből - ha az exponálás idejét megfelelően választjuk meg - látható a nyalábintenzitás eloszlása is. A felvételek azt mutatták, hogy az atomnyaláb föltágulását a mikrokollimátor kapillárisainak geometriája és a blende szabják meg. Az elszíneződés mértékének egyenletessége azt mutatta, hogy a nyalábsűrűség eloszlása egyenletes.

#### Nyalábösszetétel

A disszociátorból kijutó nyaláb összetételének kvalitatív vizsgálata azt mutatta, hogy az alapállapotú atomokkal együtt  $2S_{1/2}$  metastabil állapotú atomok is jutnak ki az atomforrásból. A metastabil állapotú atomok kimutatásához mértük az ionáram intenzitás függését az ionizáló elektron energiájának függvényében úgy, hogy a metastabil állapotot kioltó tér és a gerjesztő ki volt kapcsolva.

A mérés azt mutatta, hogy az ionáram intenzitásának függése az elektronok energiájától, megegyezett a  $n=2$  gerjesztett állapotú hidrogénatom ionizációs hatáskeresztmetszetének a bombázó elektronok energiájától való függésével. Amennyiben a metastabil állapotot kioltó teret bekapcsoltuk, ionintenzitást az ionizátor működése esetén sem észleltünk. A nagyfrekvenciás disszociátorból kijutó ionok intenzitásának vizsgálata azt mutatta, hogy je-



lentősebb mértékű ionintenzitás akkor lép fel, ha a gáznyomás a disszociátorban  $10^{-1}$  Hgmm alá csökken.

#### Mérési eredmények értékelése

A vizsgálatok azt mutatták, hogy a kísérletekben felhasznált atomnyalábforrás típus stabilan működik, és jól kollimált  $\sim 4 \cdot 10^{16}$  atom/sec intenzitású hidrogén vagy deuteriumnyalábot lehet vele előállítani. A disszociátorban szükséges optimális gáznyomás értéke a 0,3 - 0,4 Hgmm nyomástartományban van. Ebben a nyomástartományban a forrásból kijutó nyalábban nemcsak alapállapotú, hanem gerjesztett állapotú atomok is vannak, és amennyiben a gáznyomása  $10^{-1}$  Hgmm alá csökken, az atomok mellett ionok is jutnak ki a forrásból. A forrás folyamatosan  $\sim 80$ - $100$  óráig működtethető jelentősebb intenzitásváltozás nélkül, azonban a forrás 1 %-os fluorsavas oldattal kimosva, újból használható. A forrás paramétereit több esetben végzett mosás után sem mutattak változás.

#### I r o d a l o m

- [1] Wood, R.W.: Phil. Mag. 42, 251 /1921/  
Proc. Roy. Soc. 97, 455 /1920/  
Proc. Roy. Soc. 102, 1 /1922/
- [2] Thomson, I.I.: Phil. Mag. 4, 1128 /1927/
- [3] М.Д. Габович : Плазменные источники ионов, Киев, 1964.
- [4] Ramsey, N.F.: Molecular Beams Oxford /1956/
- [5] Б.П. Адьяевич, В.Г. Антоненко. П.Т.Э. 126 /1963/
- [6] Vályi L.: KFKI Közl. 14, 401 /1966/
- [7] Vályi L.: KFKI Közl. 15, 95 /1967/
- [8] Bethe, H.A. and Salpeter, E.E. : Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms. Berlin /1957/

Érkezett: 1967. máj. 22.

KFKI Közl. 15.évf. 5.szám, 1967.



A KFKI-BAN FELÁLLÍTÁSRA KERÜLT ICT 1905 TÍPUSU SZÁMOLÓGÉP  
PERIFÉRIARENDSZERE ÉS ON-LINE LEHETŐSÉGEI

Irta: Lukács József

Összefoglalás

Röviden ismerteti a cikk az ICT 1905 típusu számológép néhány fő jellemzőjét és organizációját, a szervező program szerepét. Ezután bemutatásra kerül a perifériavezérlés és állapotjelzés rendszere, az autonom adatátvitellel kapcsolatos lehetőségek, továbbá a programmegszakítási rendszer. Az ICT rendszer ismertetése után vázolja van egy mérőhely ill. perifériacsatlakoztató elektronika blokkvázlata.

Az intézetben felállításra került ICT 1905 típusu számológép perifériarendszere úgy van kialakítva, hogy a felhasználó igényeitől függően nagyszámu és igen sokféle perifériális berendezés kapcsolható az alapgéphez. A perifériális rendszer később is könnyen bővíthető újabb egységek hozzákapcsolásával vagy a régebbiek ujakra való kicserélésével.

Az intézet digitális adatszolgáltató, illetve adatfogadó mérőhelyei tulajdonképpen az intézetben kifejlesztett új perifériák, amelyeket szervesen be kell építeni a gép jelenlegi perifériarendszerében.

Az ICT 1905 számológép néhány fő jellemzőjének rövid ismertetése

Az intézetben működő ICT 1905 típusu számológép fő adatai a következők:

Szóhossz:	24 bit
Operatív tároló kapacitása:	32 768 szó
Sebességek:	fixpontos összeadási idő: 6 $\mu$ sec
	tároló ciklus idő: 2 $\mu$ sec
	órafrekvencia: 1 MHz
Utasítások száma:	121
Multiprogramozási lehetőség van:	egyszerre 4 program futhat
Hardware lebegőpontos egység van.	

A későbbiek miatt a gép néhány jellemzőjét részletesen ismertetjük. A gép működése szempontjából rendkívül lényeges az ún. szervező /executive/ program. A szervező programot minden bekapcsolás után be kell vinni a gép operatív tárolójába; e nélkül a gépet nem lehet a normális módon működtetni. A szervező program feladatai a következők:

- 1/ Nyilvántartja a gépben lévő programok neveit, prioritásszámát. Programváltáskor megteszi a szükséges intézkedéseket, kikeresi a legnagyobb prioritású szabad programot s.i.t.
- 2/ Nyilvántartja a géphez tartozó perifériák állapotát, kiosztja az egyes programoknak a szükséges perifériákat, ill. jelzi, hogy a programoknak milyen további perifériákra van még szükségük.
- 3/ Néhány utasítás végrehajtása nem huzalozva /hardware-el/ történik, hanem a szervező programba beírt szubrutinok segítségével.
- 4/ A szervező program a vezérlőpulton lévő írógép segítségével kétirányú kapcsolatban áll a kezelővel: a programok, ill. perifériák állapotának, igényének megfelelően üzeneteket írat ki az írógépen, másrészt pedig a kezelőnek az írógépen keresztül beadott kívánságait a géppel végrehajtatja.

A fentiekből látható, hogy a perifériák számától és típusától függően minden számológépösszeállításához külön szervező program tartozik. Ujabb perifériáknak a rendszerhez kapcsolása esetében a szervező programot is módosítani kell. A szervező programot minden összeállításához a gyár szállítja lyukszalagon.

A gép egy másik jellemző érdekessége az akkumulátoraival kapcsolatos. A műveletek általában valamelyik tárolócím és egy akkumulátor között hajtódnak végre, az eredmény is a tárolóba vagy akkumulátorba kerül. Minden programhoz tartozik 8 akkumulátor, így a művelet előkészítésekor vagy befejezése után nem kell az operandusokat, ill. az eredményt külön utasítással egy közös akkumulátorba bevinni vagy onnan elvinni. Ezek az akkumulátorok a tárolóban vannak, nem pedig valamilyen közös hardware regiszterek. Így bármely utasítás után megszakítható egy program és anélkül, hogy külön gondoskodni kellene regiszterek tartalmának megőrzéséről, folytatódhat egy másik program.

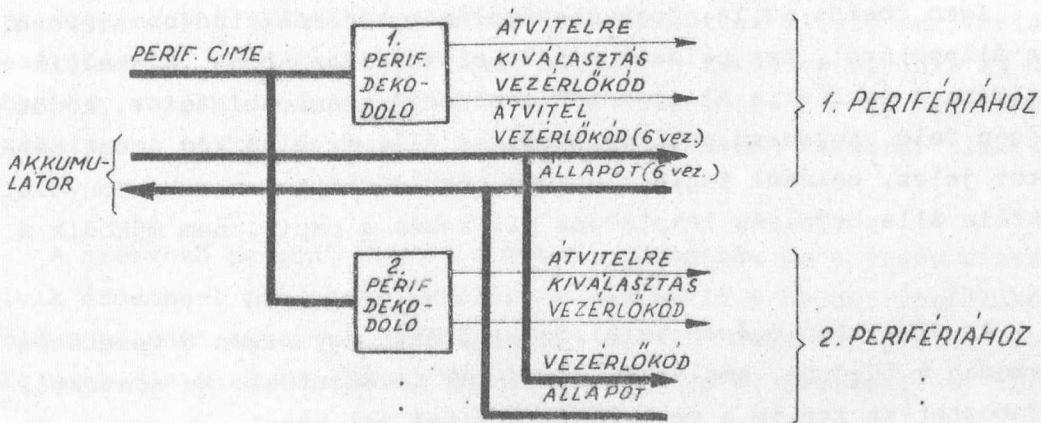
További tulajdonsága a rendszernek az, hogy a perifériák önállóak. Egy indító utasítás után többszáz adatot képesek önállóan, egymástól és a géptől függetlenül, további utasítás nélkül a gép tárolójába vagy tárolójából átvinni.

Ezekután részletesebben megismerkedünk néhány olyan tulajdonsággal, amelyek lehetővé teszik a perifériák vezérlését és az adatátvitelt.

A perifériavezérlés és állapotjelzés rendszere

A perifériák vezérlésénél az egyik alapfeladat az, hogy valamiképpen ki kell jelölni az illető perifériát. Ez a kijelölés általában kétféleképpen történhet: az egyik módszer az, hogy egy perifériás utasítás hatására egyetlen periféria kap vezérlő jelet és ez a periféria e vezérlő jel következtében elkezd a megfelelő működést.

A másik módszernél viszont az összes periféria megkapja a vezérlőjelet és ugyanakkor egy - általában párhuzamosan megjelenő - kijelölő számkombinációt, ill. perifériacim kódot /1. ábra/. Mindegyik perifériához tar-



1. ábra

Periféria vezérlés rendszere a számítógépben

tozik egy dekódoló áramkör, amelynek kimenetén akkor jelenik meg jel, ha a bemenetén lévő számkombináció, ill. periféria cím-kijelölő kód éppen ezt a perifériát jelölte ki. A dekódoló áramkör kimenetén lévő jel kapuzza azután a közös vezérlőjelet tovább a periféria felé. Mivel minden perifériának más és más kódja van, mindig csak egy dekódoló kimenetén jelenik meg jel.

Az ICT számítógépen a periféria kijelölő kód 6 vezetéken jelenik meg párhuzamosan minden perifériavezérlőegység bemenetén, így 64 különböző periféria kapcsolható a géphez.

Egy-egy periféria azonban többféle módon is működhet. Igen egyszerű periféria elképzelhető egyetlen vezérlőjellel, amely a perifériát megindítja, azonban általában legalább három-négyfajta különböző üzemmódnak megfelelően kell tudni vezérelni az illető perifériát. Ezért használatos az a módszer, hogy soros vagy parallel uton egy számkombinációt, un. vezérlőkódot viszünk be a kijelölt perifériába. A periféria vezérlésben lévő dekódoló áramkör de-

kódolja a vezérlőkódot. Egy magnetofonnak például igen sokféle vezérlőkódot kell tudni fogadnia, ilyenek például olvasás előre, olvasás hátrafelé, beírás, szalagjelölés stb.

A vezérlőkód dekódolásából keletkező jel azután indítja a megfelelő üzemmódot.

Az ICT számológép párhuzamos vezérlőkóddal működik, a vezérlőkód 6 vezetéken keresztül jut át a perifériára. Ez a 6 vezeték azonban ugyanaz, mint amelyeken keresztül az adatok is átjutnak a gépből a periféria felé. Azért, hogy a periféria meg tudja különböztetni, hogy vezérlőkód vagy adat van-e jelen ezeken a vezetéseken, abban az esetben, amikor vezérlőkód átvitel folyik, egy további vezetéken megjelenik a vezérlőkód átvitel jel.

Igen fontos az is, hogy a számológép tudomást tudjon szerezni a periféria állapotáról. Ezt például úgy lehet megoldani, hogy valamelyik vezérlőkód hatására a periféria állapotának megfelelő számkombinációt, kódot ad a számológép felé. Egyszerű perifériáknál az állapotjelző kód csak néhány fő állapotot jelez, például foglalt, szabad, működésképtelen stb. Bonyolultabbaknál sokféle állapotjelzés lehetséges pl. kevés a papír, nem működik a motor stb.

Az ICT számológépen az állapotjelzőkód ugyanazon 6 vezetéken jut be párhuzamosan a főgépbe, amelyeken az adatok is átjutnak. Az adatoktól való megkülönböztetést itt is a vezérlőkód átvitel jel végzi.

Vizsgáljuk meg ezek után, hogy az ICT számológépben a perifériavezérlő utasítások hogyan működnek.

A programozónak a perifériát működtető utasítással kapcsolatban meg kell adnia a periféria típusát, sorszámát, az átvitel módját, az átviendő karakterek vagy szavak számát és a tároló kezdő címét.

A periféria kijelölésére a típus és sorszám, a vezérlőkód kialakításához pedig az átvitel módjának megadása szükséges.

Ezeket kívül meg kell adni, hogy hány karaktert, ill. szavat /attól függően, hogy a periféria milyen típusu/ akarunk a perifériába vagy perifériából átvinni, és meg kell adni azt a tároló címet, amelytől kezdve egymásután elhelyezésre kerülnek majd az adatok, illetve ahonnan kezdődően kell kivinni az adatokat a perifériába.

A perifériát működtető utasítás hatására a szervező program lép működésbe, megvizsgálja, hogy elérhető-e a periféria, működőképes-e, és ellenőrzi a programozó által adott adatokat /pl. a tárolócím benne van-e az illető programnak kiosztott tárolórészben stb./. Ezek elvégzéséhez a szervező prog-

ramnak speciális utasításokra van szüksége. A perifériát vezérlő speciális utasítás hatására a következő történik: a főgép kijelöli a megfelelő perifériát egy 6 bites kóddal, a periféria címkódjával, és az egyik akkumulátor tartalma - a vezérlőkód - átjut a kijelölt periféria bemenetére. Az átviendő akkumulátorba előzőleg a szervező program beírta a megfelelő vezérlőkódot. A vezérlőkódot átvivő utasítás a vezérlőkód átvitele után a periféria állapotát jelző kódot viszi át a perifériából a főgép akkumulátorába.

Ezután a szervező program megvizsgálja a periféria állapotjelző kódját, és ettől az állapotjelző kódtól függően intézkedik. Ha a periféria éppen működik, akkor az illető program futását felfüggeszti és másik programra tér át, ha pedig a periféria működésképtelen, közli az operátorral az írógépen keresztül a hibát s.i.t. Ha mindent rendben talált, akkor beírja az átviendő karakterek vagy szavak számát és a tároló kezdőcímét az illető perifériához tartozó vezérlőszóba. Minden perifériához hozzá van rendelve ugyanis az operatív tárolóban egy vezérlő szó, amely mindig azt tartalmazza, hogy még hány karakter átvitele van hátra, és melyik a következő átviendő karakter címe a tárolóban.

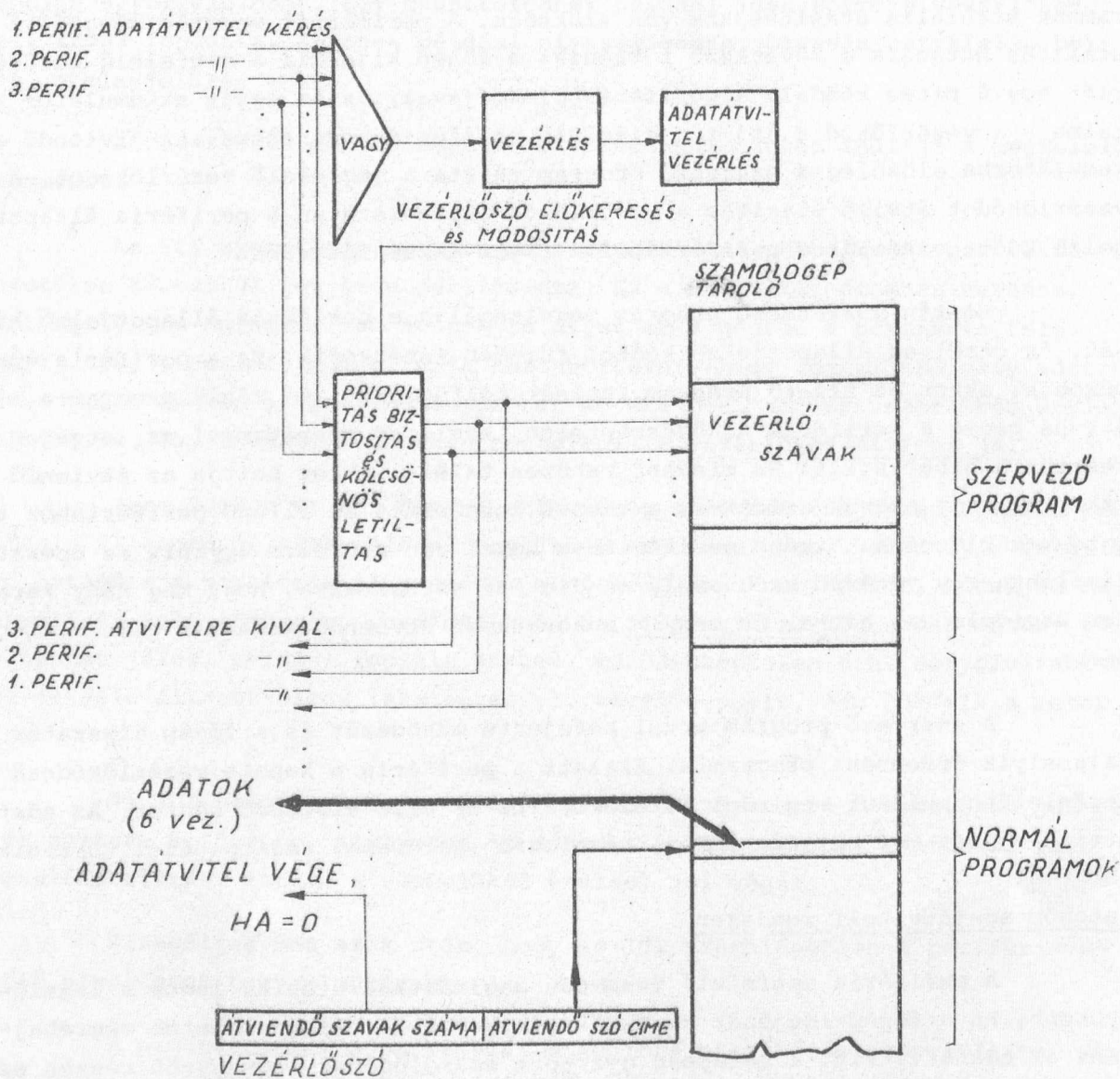
A szervező program evvel befejezte működését és a főgép visszatér valamelyik érdembeli programra. Ezalatt a periféria e kapott vezérlőkódnak megfelelően például megindul és előkészíti az első átviendő adatot. Az adatok átvitele most már autonóm módon, huzalozás /hardware/ segítségével történik.

#### Autonóm adatátviteli rendszer

A periféria megfelelő üzemmódu megindítása után az lenne a legelőnyösebb, ha a főgép idejének további igénybevétele nélkül lehetne végrehajtani az adatátvitelt. A manapság gyártott számológépek legnagyobb részén ez azonban nem oldható meg így, mivel ugyanabba az operatív tárolóba kell a perifériából az adatokat átvinni, amelyben a programok is tárolva vannak és a tárolónak csak egy kiszolgáló áramköre van. Így legalább a tároló működési idejéig a program futását fel kell függeszteni. Korszerű berendezéseknél ez automatikusan történik, és nem kell külön gondoskodni a tároló regiszter tartalmának megőrzéséről s.i.t.

Az ICT számológép ilyen autonóm adatátvivő rendszerrel rendelkezik. Ezt a rendszert a 2. ábra mutatja be.

Amikor egy periféria előkészített egy karaktert vagy szót a számológépnek való továbbításra vagy képes fogadni azt, kiadja a számológép felé az adatátvitelkérés jelet. Különböző perifériák persze egyszerre is kérhetnek adatátvitelt, ilyenkor a gyorsabb, tehát nagyobb prioritású periféria részesül előnyben. Az adatátvitelkérésjel, mihelyt a főgép vezérlése megengedi /például utasítás végén/, megindítja az adatátvitel vezérlést, és rövid időre



2. ábra  
Adatátvitel rendszere a számítógépben

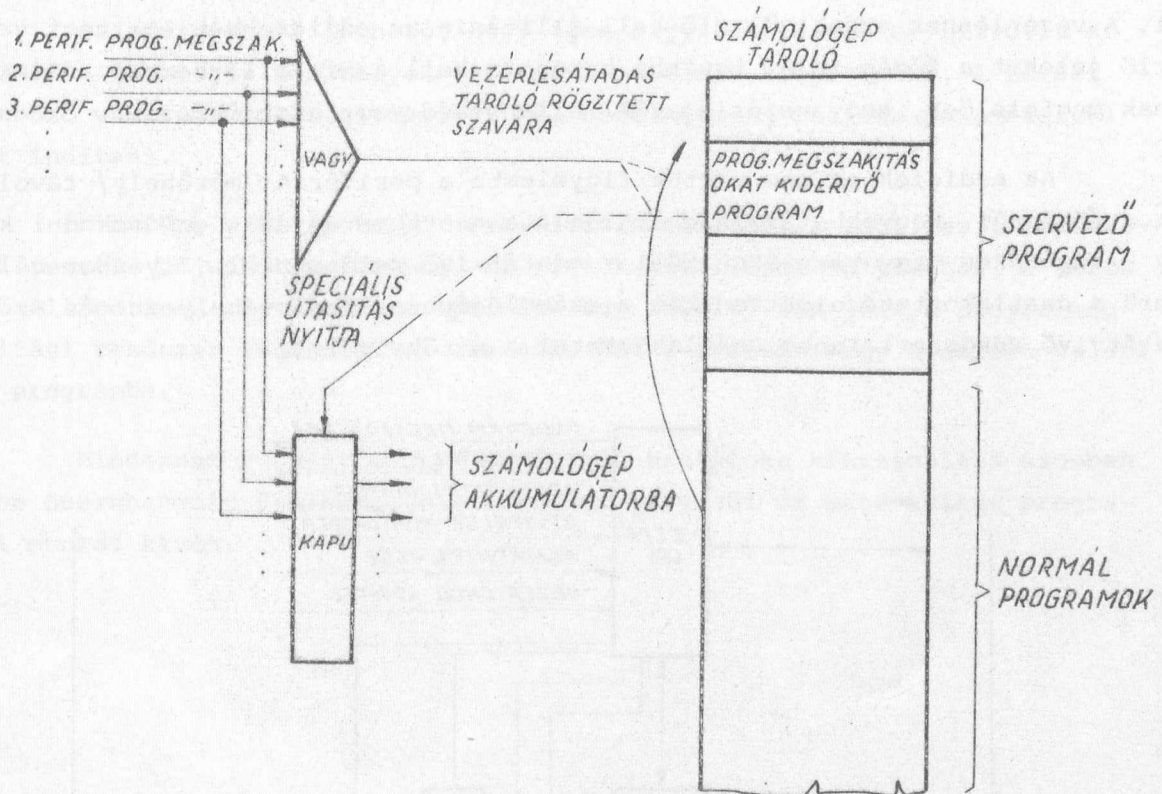
felfüggeszti az éppen futó program utasításának végrehajtását. Az adatátvitelkérésjel és az adatátvitel vezérlés együttesen kikeresi a tárolóból az illető perifériához tartozó vezérlőszót, az átvendő karakterek számából levon egyet, a tárolócimhez hozzáad egyet, majd visszairja a tárolóba. Ezután kijelöli a tárolót, és a megfelelő perifériának kiadja az átvitelre kiválasztás jelet. Erre az adatok átjutnak a periféria és a tároló kijelölt címe között a perifériavezérlésnél már említett ki vagy bemenő vezetéseken. Ha az átvendő karakterek száma 0-ra csökken, a főgép az adatátvitel vége jelet is kiadja a periféria felé. A periféria erre leáll. Egy-egy karakter átvitele a főgépet kb. 7,  $\mu$ sec időre veszi igénybe.



Ha valamelyik periféria állapota megváltozik /pl. elromlik, átkapcsoljuk más üzemre stb./, akkor ezt az állapotmegváltozást az un. programmegszakítási rendszerrel lehet a főgép tudomására hozni.

### A programmegszakítás rendszere

A programmegszakítás rendszere a 3. ábrán látható. Ha a periféria



3. ábra

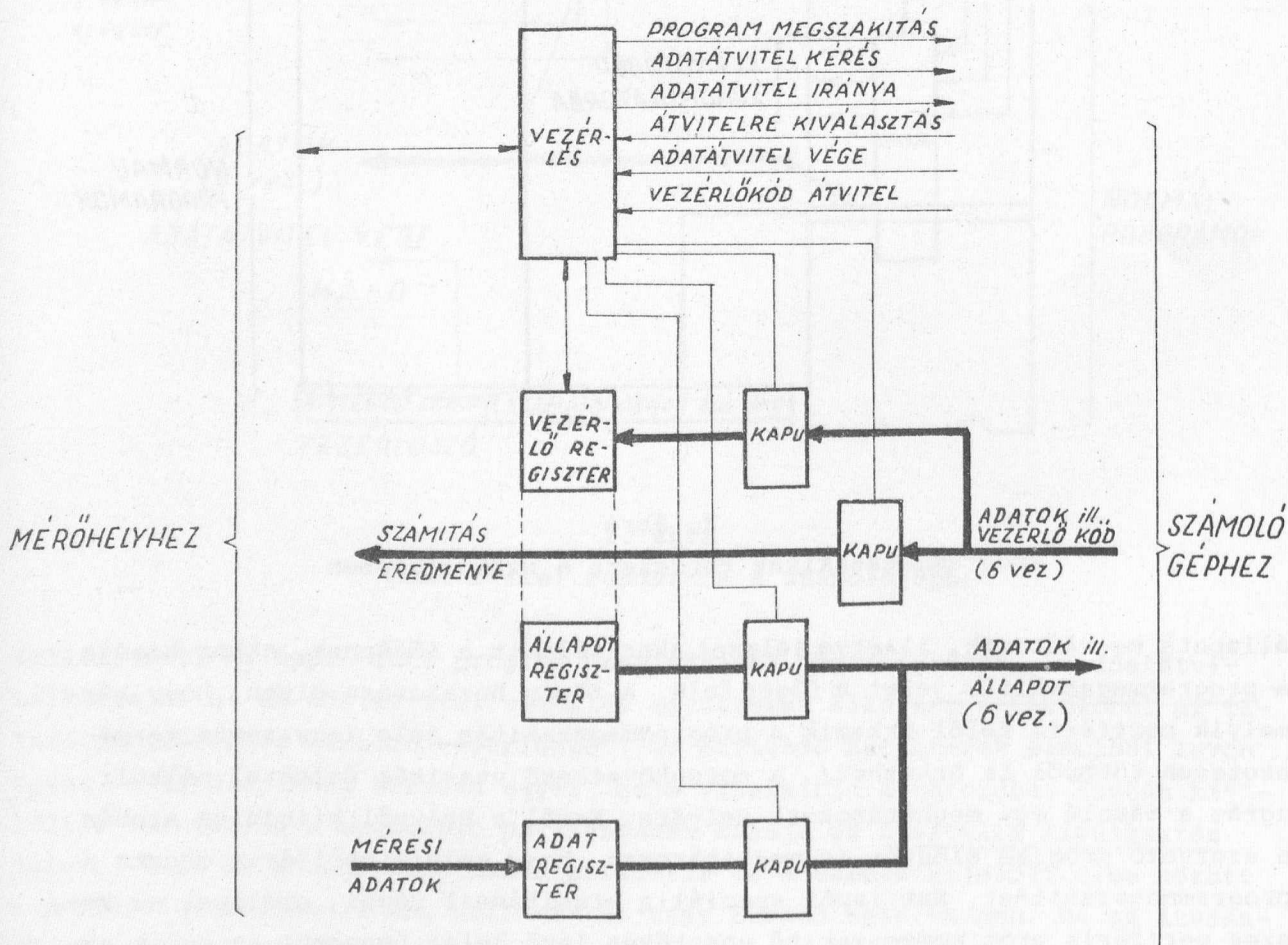
Programmegszakítás rendszere a számítógépben

állapota megváltozik, illetve jelezni akar valamit a főgépnek, akkor kiadja a programmegszakítás jelet a főgép felé. A főgép huzalozása olyan, hogy bármelyik periféria felől érkezik a programmegszakítás jele /egyszerre természetesen többről is érkezhetsz/, a soronkövetkező utasítás feltétel nélküli ugrás a tároló egy meghatározott helyére. Erről a helyről kiindulva azután a szervező program először is meghatározza, hogy melyik periféria okozta a programmegszakítást. Ezt ismét speciális utasítással végzi, amellyel az összes periféria programmegszakító vezetékén lévő jelet beengedi az egyik akkumulátorba, majd programmal az akkumulátor tartalmát analizálja. Ezután az illető periféria felé állapotkérő vezérlőkódot ad ki, /mint ahogy azt az 1. ábrán láttuk/, amelyre a válasz - a periféria állapotát jelző kód - átjut az akkumulátorba. A periféria állapotától függően a szervező program intézkedik,

például utasítja a kezelőt az írógépen keresztül, vagy megváltoztatja a gépben futó valamelyik program futását stb. Ezután megint folytatódik a normál programok futása.

Az eddigieket figyelembevéve egy mérőhely, ill. periféria csatlakoztató elektronikáját a 4. ábrán láthatjuk. A csatlakoztató elektronikának 2 ill. 3 regisztert kell tartalmaznia: adatregisztert, vezérlőregisztert és állapotregisztert. E két utóbbi esetleg részben vagy teljesen ugyanaz is lehet. A vezérlésnek ezenkívül elő kell állítania az eddigiekben említett vezérlő jeleket a főgép felé, továbbá kapuznia kell a ki- ill. bemenő adatokat annak megfelelően, hogy vezérlő, ill. állapotkód vagy adat érkezik.

Az eddigiekben nem vettük figyelembe a periféria /mérőhely/ távolságát a főgéptől. Nagyobb távolság áthidalása esetében ugyanis gondoskodni kell egy - vezetékes vagy vezeték nélküli - adatátvivő rendszerről. Ilyenkor célszerű a csatlakoztató elektronikát a számítógéphez közel elhelyezni és az adatátvivő rendszert innen csatlakoztatni a mérőhely felé.



4. ábra

Egy mérőhely, ill. periféria csatlakoztató elektronikája

A programozás oldaláról a legnagyobb probléma a szervező program módosítása, ill. átírása. A nehézséget az jelenti, hogy ezt a programot csak gépi kódban lehet írni. A programnak biztosan jónak kell lennie, hiszen ez a gépben futó többi program futását is befolyásolja. A szervező program hossza pedig - a perifériák számától függően - 2500-tól 5000 szó.

Az eddigiekből látható, hogy igen nagy lehetőségeket biztosít az ICT 1905 számológép mérőhelyek on-line kapcsolatu kiépítésére. A mérést különböző vezérlőkódok segítségével különbözőképpen, más-más paraméterrel lehet indítani.

A mérőhely állapota, pl. szögeloszlásmérésnél a szög, az állapotkódon keresztül bejuthat a főgépbe. Az adatok kétirányba folyhatnak. A mérés külső állapotának megváltozása, például egy időzítő óra jele, a programmegszakítási rendszer segítségével beavatkozhat a mérésbe vagy a mérést feldolgozó programba.

Mindennek a lehetőségnek megfelelő határfoku kihasználása azonban nagyon összehangolt fizikusi, elektronikus tervezői és matematikus programozói munkát kíván.

Érkezett: 1967. aug. 14.

KFKI Közl. 15.évf. 5.szám, 1967.



## AZ INTERMEDIER NEUTRONOK DÓZISINTENZITÁSA A VVR-SZ REAKTOR KÖRNYEZETÉBEN

Irta: Makra Zsigmond

### Összefoglalás

Lassu, intermedier és gyors neutronok dózisintenzitás viszonyait mér-  
tük a VVR-Sz reaktor környezetében. A reaktor tetején a dózisintenzitás átlá-  
gosan 1 mrem/óra, de a szellőzőcsatornák nyílásánál meghaladja a 10 mrem/óra  
értéket. A reaktor oldalvédelménél a maximális érték sem haladja meg a 0,2  
mrem/órát. A dózisintenzitásnak átlagosan 90 - 95 %-a intermedier neutronok-  
tól ered, míg a lassu neutronok 1 %-nál kisebb járulékot adnak.

Neutron dózisintenzitás méréseket végeztünk a VVR-Sz reaktor bioló-  
giai védelmén kívül, azokon a helyeken, ahol személyek szoktak tartózkodni,  
nevezetesen a reaktor fedélzetén 0 és 180 cm magasság között, valamint az  
oldalvédelem mellett, a padlószinttől számított 160 cm magasságig, a faltól  
400 cm-ig terjedő távolságon belül.

Mivel a más típusu reaktoroknál történt mérések szerint [1] az in-  
termedier neutronok hányada igen jelentős lehet, különös súlyt fektettünk  
ezen neutronok dózisintenzitásának meghatározására.

Méréseinket időszerűvé teszi a reaktor teljesítményének megkétszere-  
zése, valamint az a körülmény, hogy a VVR-Sz reaktorok biológiai védelmének  
hatékonyságáról eddig csak igen kevés adat látott napvilágot [2], [3], [4].

### A méréseknél használt műszerek

A teljes szóbjövő energiatartományon belül /termikus -10 MeV/ a  
rem-dózisintenzitás meghatározására,

- a DN-A-I kombinált szcintillátoros berendezést és
- egy 254 mm átmérőjű parafin gömbben elhelyezett termikus neutron  
detektorból álló dozimétert,

a lassu neutronok mérésére bór-cinkszulfid szcintillációs számlálót /Gamma gyártmányu, valamint RUP-1 szovjet berendezés/,

a gyors neutronok mérésére proton meglökésen alapuló /RUP-1 és Quarz et Silice/ szcintillációs számlálót használtunk.

A neutronok átlagenergiáját kétféle módszerrel is meghatároztuk;

- moderátortömbben lelassult neutronok térbeli eloszlásának mérésével, valamint

- különböző méretű parafin gömbökkel burkolt termikus neutron detektorok segítségével.

A méréseknél a  $D_t$  teljes, a  $D_l$  lassu és a  $D_{gy}$  gyors neutron dózisintenzitást határoztuk meg, ezekből az intermedier neutronok  $D_i$  dózisintenzitását a

$$D_i = D_t - (D_l + D_{gy})$$

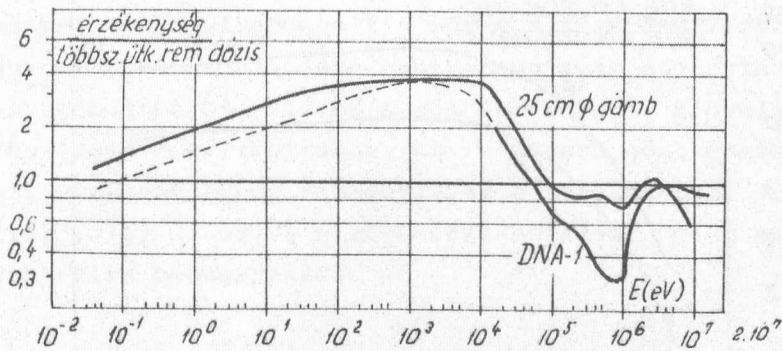
összefüggés segítségével számítottuk ki.

A mért energiatartományt a következő módon osztjuk fel:

	$E < 1$	eV	lassu
1	$eV < E < 1$	MeV	intermedier
	$E > 1$	MeV	gyors.

Az energiahatárok ilyen választását mérés technikai okok indokolják, a sugárvédelmi mérésekre széles körben használt nem-moderált neutron detektorok az  $1 \text{ eV} < E < 1 \text{ MeV}$  tartományt ugyanis egyáltalán nem, vagy nem kielégítő érzékenységgel mérik.

Sugárvédelmi mérésekre célszerű lenne olyan műszert használni, amelynek energiafüggése a  $10^{-2} \text{ eV} - 10^7 \text{ eV}$  energiatartományban megfelel a testszövet többszörös ütközési rem-dózisának [5]. Ilyet eddig tökéletesen megvalósítani nem sikerült. Az egyik legjobb közelítést a 250 - 300 mm átmérőjű parafin gömbbe ágyazott termikus neutron detektor adja. Az általunk használt 254 mm átmérőjű detektor érzékenységének és a többszörös ütközési rem-dózisnak a hányadosát, mint az energia függvényét az 1. ábrán mutatjuk be. Az ehhez használt adatokat Zaborowski munkájából vettük [6]. Látható, hogy a 4,5 MeV átlagenergiájú Po-Be neutronokkal hitelesített dózismérő érzékenysége a keV tartományban kb. 3,5-ször nagyobb, 0,1 MeV és 1,0 MeV között, illetve 5 MeV fölött pedig kisebb a kívántnál. A mérendő neutronspektrum átlagenergiájának ismeretében a mérés pontossága lényegesen fokozható. Méréseinknél minden esetben ezt az utat követtük.



1. ábra

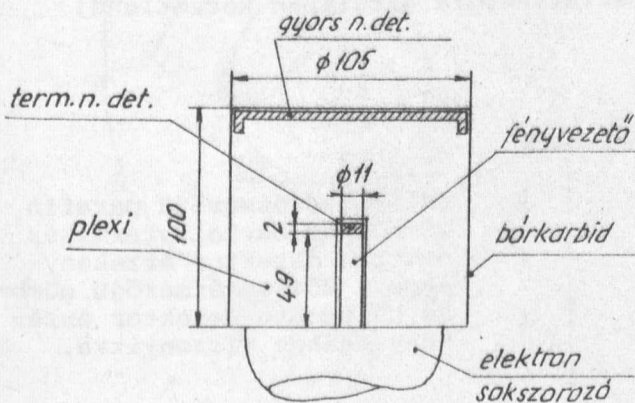
A DN-A-1 valamint a 25 cm átmérőjű parafingömbbel burkolt termikus neutron detektor típusu rem-dózismérők energiafüggése

A gömbben termalizálódott neutronokat bór bevonatu ionizációs kamrával detektáltuk. A kamrát mérés előtt feltöltöttük, majd a dózisintenzitástól függően egy perctől néhány óráig terjedő besugárzási idő után megmértük a töltésvesztességet. A kamra töltéséhez és méréséhez a szovjet KID-1 típusu töltő-mérő készüléket használtuk. A gömbbe helyezett kamra érzékenysége Po-Be neutronokra  $130 \pm 6$  mrem, gamma sugárzásra /a Hg<sup>203</sup> - Na<sup>24</sup> izotópok energiatarományán belül/  $930 \pm 31$  mrem, a műszer végkitérésére vonatkoztatva.

A gamma dózisintenzitást külön ionizációs kamrával mértük, azonban a neutron kamra gamma érzékenysége miatti korrekció elhanyagolható volt, pl. a reaktor fedélzetén egyetlen esetben sem haladta meg a 0,9 %-ot.

A DN-A-1 rem-dózismérő detektorát 2. ábránk mutatja. Itt a plexi moderátor mérete lényegesen kisebb az optimálisnál, ezért az általa körülvevett termikus neutron detektor érzékenysége 0,1 MeV fölött tulságosan kicsi. Ezt az érzékenységsökkenést a plexitömb homloklapjára szerelt gyors neutron

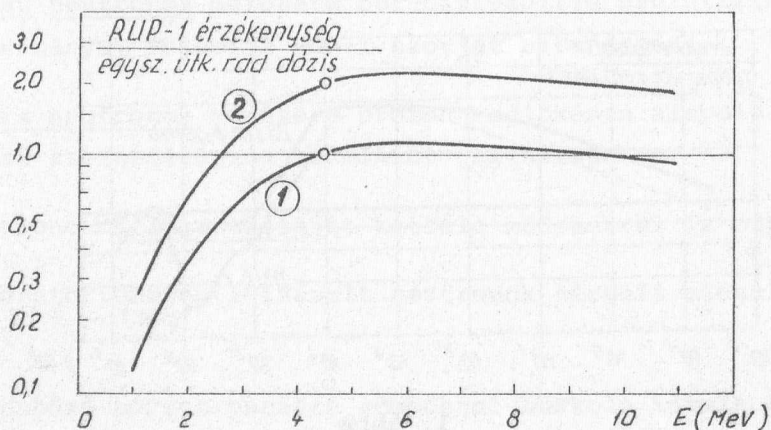
szcintillátor 2 MeV fölött kompenzálja. A rendszer energiafüggése végeredményben kedvezőtlenebb, mint a gömb detektoré, /1. ábra/ azonban sulya azének csak tizenötöde.



2. ábra

A DN-A-1 rem dózismérő detektora.

A gyors neutronok mérésére használt RUP-1 kristály érzékenysége és az első ütközési rad dózisnak viszonyát a 3. ábra mutatja. A Po-Be neutronokkal hitelesített /1) görbe/ érzékenységét 2,0-val szorozva az érzékenység  $\sim 1,2$  MeV és 10 MeV között legfeljebb 2,2-szeres szorzóval tér el a megkívánttól.



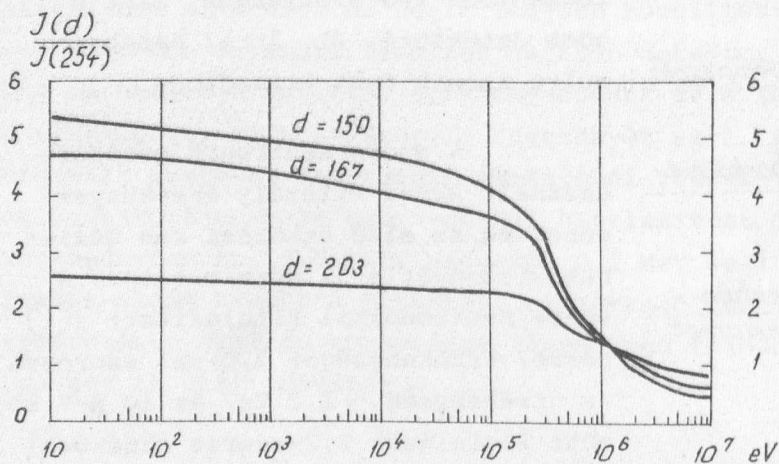
3. ábra

A RUP-1 gyorsneutron-számláló energiatfüggése

A lassu neutron detektorokat parafin gömbbel körülvett Po-Be neutronforrással hitelesítettük. 150 mm átmérőjű parafin gömb a középpontjába helyezett Po-Be forrás neutronjainak  $0,11 \pm 0,01$  részét termalizálja [7]. Az így előállított termikus neutron forrás termikus neutron detektorok hitelesítésére jól használható. Ha a hitelesítendő műszer az intermedier és gyors neutronokra is érzékeny [pl. DN-A-1, "long-counter", stb.] akkor ezeknek hatását gondos kadmium különbség méréssel kell figyelembe venni. Esetünkben a Cd-különbség mérés kb. 15 % korrekciót eredményezett. A környezetből szórt neutronok hatását az  $1/r^2$  távolságfüggéstől való eltérés meghatározásával, valamint árnyékoló parafin kup alkalmazásával vettük figyelembe.

Az energiamérési módszerek közül a lelassult neutronok térbeli eloszlásának mérésén alapulót már részletesen ismertettük [8], [9], [10].

A moderátor gömbökkel történő energiameghatározáshoz kiszámítottuk négy különböző átmérőjű gömb érzékenységeinek hányadosát, mint az energia függvényét [4. ábra]. A diagrammról az átlagenergia általában közvetlenül leolvasható.



4. ábra

Különböző átmérőjű parafin gömbökkel burkolt termikus neutron detektor érzékenysége a 254 mm átmérőjű gömbbe helyezett detektor érzékenységehez viszonyítva.



Valamivel bonyolultabb volt a mérés a 3. számú vízszintes csatornánál. Itt a csukott tolózárón átjutó neutronsugárzás dózisviszonyait vizsgáltuk. Mivel a nyaláb átmérője kisebb a gömbátmérőknél, figyelembe kellett venni a gömbök részleges megvilágítását. Az  $r_i$  sugaru gömb érzékenysége /a középpontban mért érzékenységhez viszonyítva/ a középponttól  $r$  távolságra  $\eta(r) = 1 - \frac{r^2}{r_i^2}$  [11], így az egyes gömbök érzékenységét  $r=50$  mm sugaru nyalábban történő centrális besugárzásra

$$\bar{\eta}(r_i) = 2\pi \int_0^{r_i} r \eta(r) dr$$

adja. Esetünkben  $r_1 = 150$  mm,  $r_2 = 167$  mm,  $r_3 = 203$  mm,  $r_4 = 254$  mm volt.

A dózisintenzitások számításánál a következő átszámítási tényezőket használtuk.

A 0,01 eV és 1 eV közötti tartományban 1 neutron  $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$  megfelel  $4,0 \cdot 10^{-3}$  mrem  $\text{h}^{-1}$ -nek.

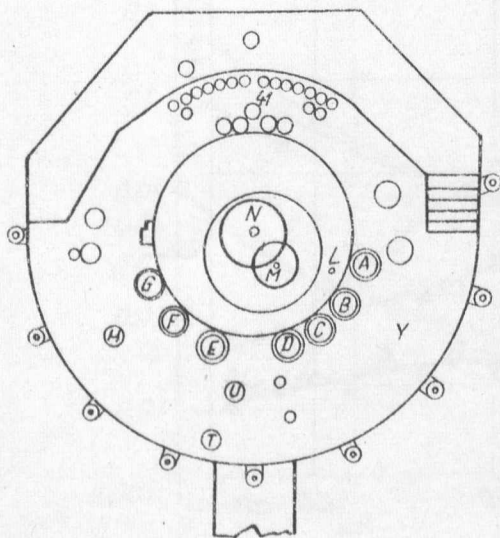
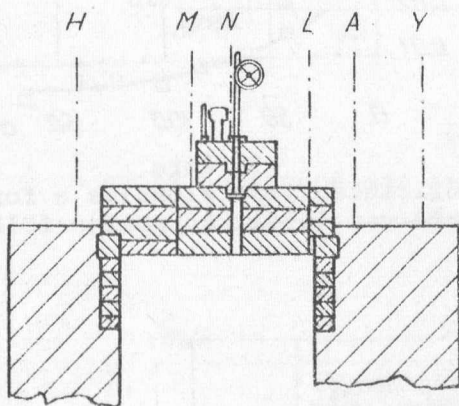
A gyors tartományban 1 neutron  $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$  Po-Be fluxus / $\bar{E} = 4,5$  MeV/ megfelel  $0,14$  mrem  $\text{h}^{-1}$ -nek. Ez az átszámítási tényező 1 és 5 MeV között  $\pm 10$  %-on belül állandó.

A következő összes mérési eredmény 2,5 MW reaktor-teljesítményre vonatkozik.

#### Mérési eredmények

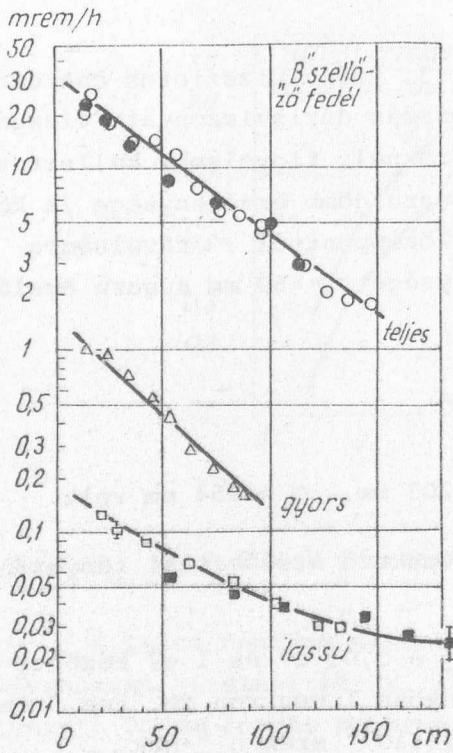
A reaktor fedélzetének vázlatos rajzát a mérési pontok elhelyezkedésével az 5. ábra mutatja.

A 6. - 10. ábrákon különböző pontok fölött mért függőleges dózisintenzitás eloszlások láthatók. A 6. ábrán az egyik szellőzőfedél fölött mért eloszlást ábrázoltuk. A teljes és a gyors dózisintenzitás a távolság függvényében igen erősen csökken. A lassu neutronok dózisintenzitása már sokkal kevésbé csökken a távolsággal, ez azt mutatja, hogy míg az intermedier

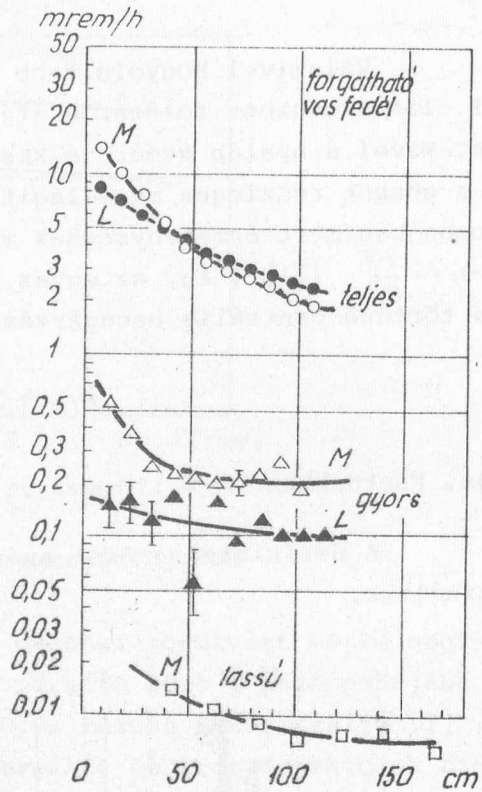


5. ábra

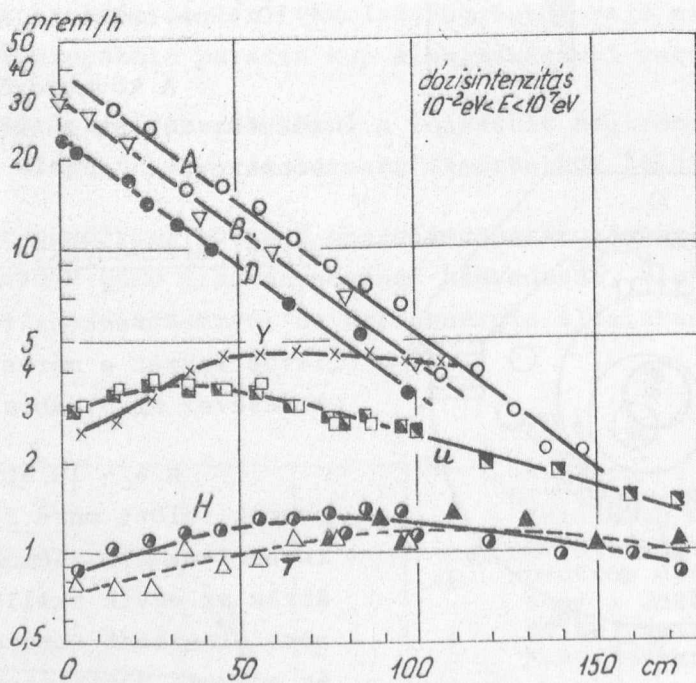
A reaktor fedélzete a mérési helyekkel



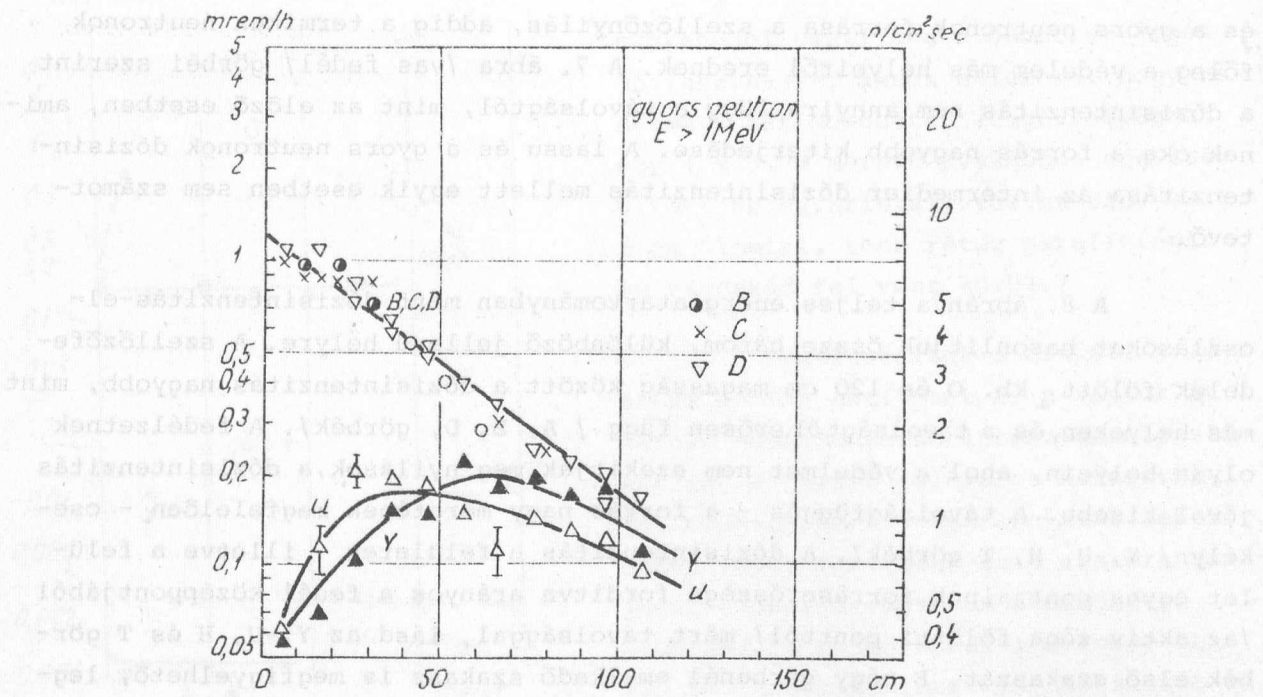
6. ábra  
Dózisintenzitás eloszlás egy szellőző fedél fölött



7. ábra  
Dózisintenzitás eloszlás a forgatható vas fedél két pontja fölött

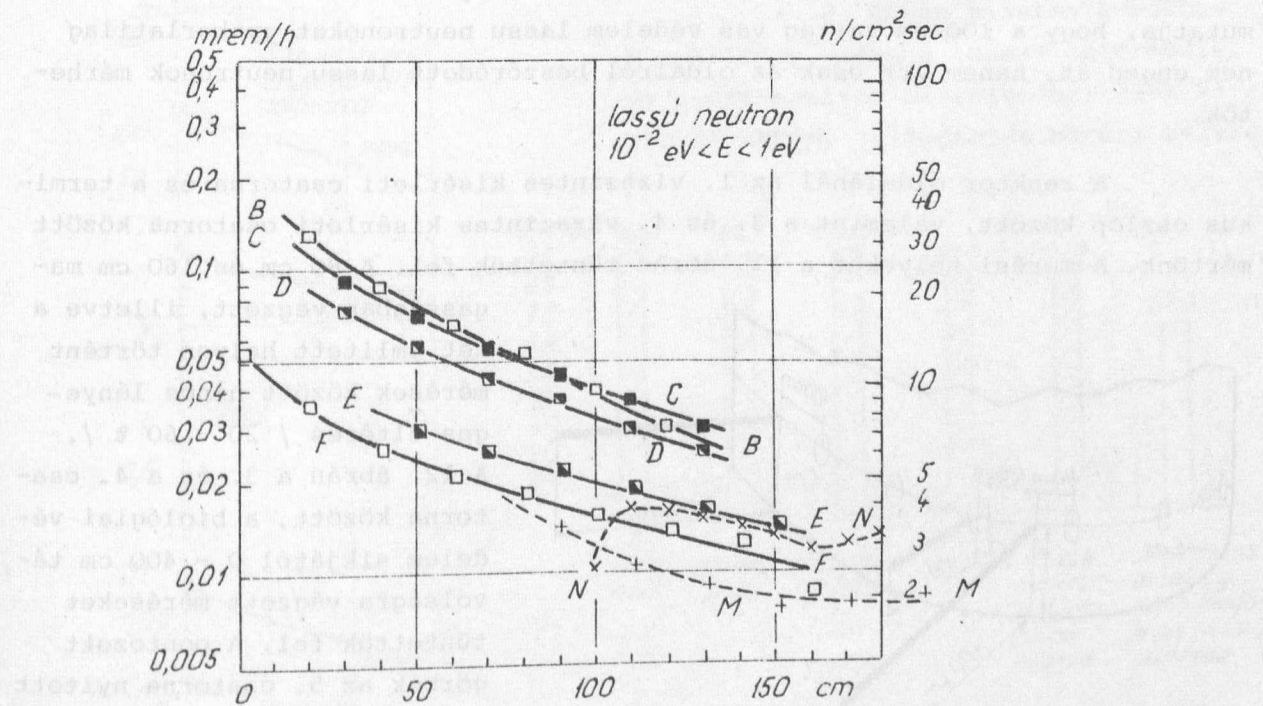


8. ábra  
Dózisintenzitás eloszlás a fedélzet különböző pontjai fölött



9. ábra

A gyors neutronok dózisintenzitásának eloszlása a fedélzet különböző pontjai fölött



10. ábra

A lassú neutronok dózisintenzitásának eloszlása a fedélzet különböző pontjai fölött

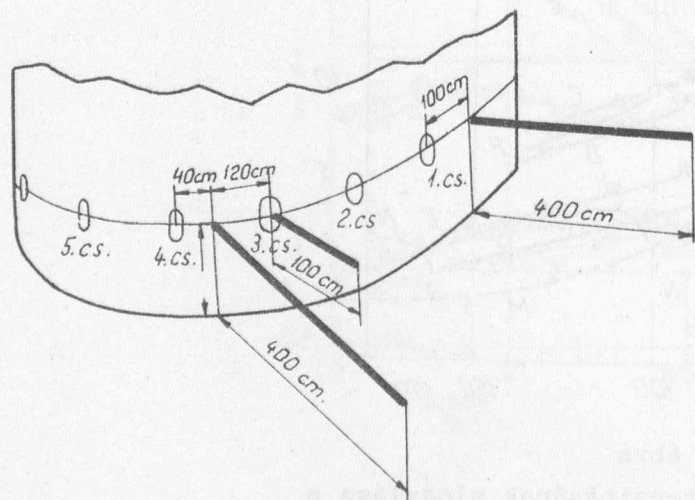
és a gyors neutronok forrása a szellőzőnyílás, addig a termikus neutronok főleg a védelem más helyeiről erednek. A 7. ábra /vas fedél/ görbéi szerint a dózisintenzitás nem annyira függ a távolságtól, mint az előző esetben, aminek oka a forrás nagyobb kiterjedése. A lassu és a gyors neutronok dózisintenzitása az intermedier dózisintenzitás mellett egyik esetben sem számottevő.

A 8. ábrán a teljes energiatartományban mért dózisintenzitás-eloszlásokat hasonlítjuk össze három, különböző jellegű helyre. A szellőzőfedelek fölött, kb. 0 és 120 cm magasság között a dózisintenzitás nagyobb, mint más helyeken, és a távolságtól erősen függ / A, B, D, görbék/. A fedélzetnek olyan helyein, ahol a védelmet nem szakítják meg nyílások, a dózisintenzitás jóval kisebb. A távolságfüggés - a forrás nagy méretének megfelelően - csekély / Y, U, H, T görbék/. A dózisintenzitás a felületen - illetve a felület egyes pontjainak forráserőssége fordítva arányos a fedél középpontjából /az aktív zóna fölötti ponttól/ mért távolsággal, lásd az Y, U, H és T görbék első szakaszát. E négy görbénél emelkedő szakasz is megfigyelhető, leg hangsúlyozottabban az Y görbénél. Ennek oka a közelben lévő nagyságrenddel erősebb forrás /szellőzőfedél/.

A 9. ábra gyorsneutron-eloszlásgörbéi az előző görbesereghez hasonlóan interpretálhatók.

A 10. ábra lassu neutronokra vonatkozó görbéi közül az N jelű azt mutatja, hogy a 100 cm vastag vas védelem lassu neutronokat gyakorlatilag nem enged át, hanem itt csak az oldalról beszóródott lassu neutronok mérhetőek.

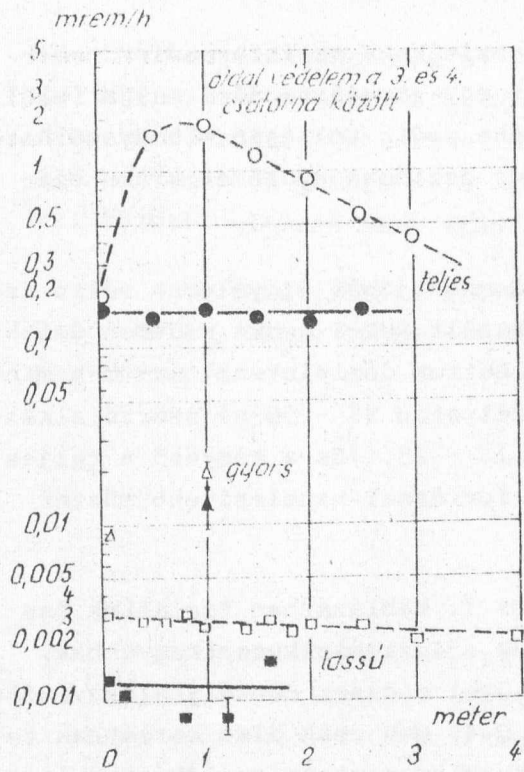
A reaktor oldalánál az 1. vízszintes kísérleti csatorna és a termikus oszlop között, valamint a 3. és 4. vízszintes kísérleti csatorna között mértünk. A mérési helyeket a 11. ábrán tüntettük fel. A 80 cm és 160 cm magasságban végzett, illetve a



11. ábra

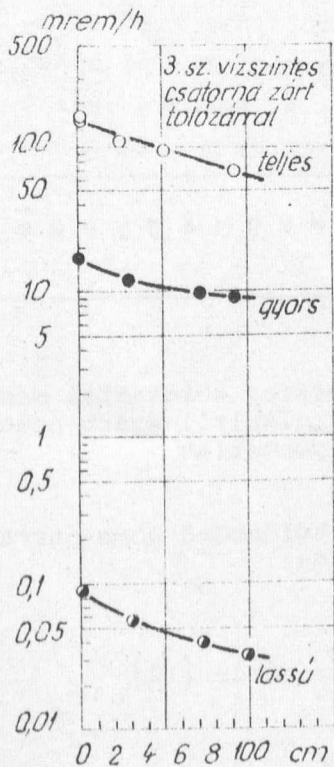
Mérési helyek a reaktor oldalsó védelménél

gasságban végzett, illetve a két említett helyen történt mérések között nincs lényeges eltérés / 20 - 60 % /. A 12. ábrán a 3. és a 4. csatorna között, a biológiai védelem síkjától 0 - 400 cm távolságra végzett méréseket tüntettük fel. A pontozott görbék az 5. csatorna nyitott állapotában felvett eloszlást mutatják. Mint látható, a szomszédos csatorna kb. egy nagy-



12. ábra

Dózisintenzitás eloszlás az oldalsó biológiai védelemnél. Tömör pontok: csatornák zárva, üres pontok: 5. csatorna nyitva



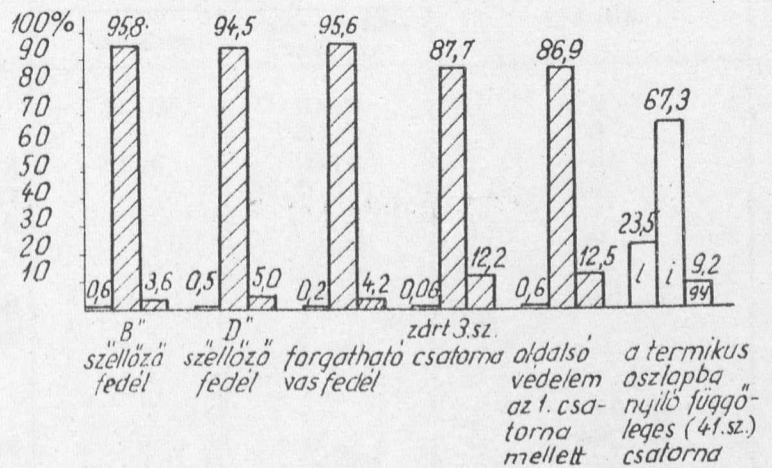
13. ábra

Dózisintenzitás eloszlás a bezárt 3. csatorna előtt

ságrenddel emeli meg a háttérsugárzás dózisszintjét, annak ellenére, hogy védelme jónak mondható. /Sugárforrásnak egy 4 x 5 cm méretű nyalábbal megvilágított Pb egykristály tekinthető, amit 5 cm ólomfal, több réteg parafintégla és vizeskád fal vesz körül./

Megvizsgáltuk a csukott tolózárak dózisgyengítését és a rajtuk áthatoló neutronnyaláb intenzitáseloszlását is. A bezárt tolózárakon keresztül jól meghatározott neutronnyaláb lép ki, ennek félértékszélessége a csatorna szájánál azonos a csatorna átmérőjével /100 mm/, a csatornától 1 méterre kb. 120 mm. A dózisintenzitás eloszlását a 13. ábra mutatja. Figyelemre méltó, hogy a dózisintenzitás a zárt csatorna előtt is 100 mrem/h nagyságrendű - tehát lényegesen több, mint a biológiai védelem bármely más pontján.

A 14. ábrán hisztogramokban hasonlítjuk össze a lassu- intermedier és gyors-neutron dózisintenzitások arányát néhány jellegzetes mérési helyre.



14. ábra

A lassu, intermedier és gyors neutronok dózisintenzitásának százalékos megoszlása a védelem különböző helyein

Megállapítható, hogy a rem-dózisintenzitásnak az intermedier neutronoktól származó hányada átlagosan több mint egy nagyságrenddel múlja felül a gyors hányadot, a termikus neutronok járuléka pedig teljesen elhanyagolható. Az epitermikus neutronok dózisa még a termikus oszlopba nyúló 41 számú csatornánál is nagyobb, mint a termikusaké.

A gyakorlati sugárvédelmi mérések szempontjából figyelemre méltó az a tény, hogy az ellenőrzésre rendszeresen használt RUP-1 gyors neutron detektorral meghatározott értékeknél a tényleges neutron dózisintenzitás több mint egy nagyságrenddel nagyobb, így a reaktor fedélzetén 35 - 50-es szorzó alkalmazandó, a biológiai védelem oldalánál pedig 15 - 25. /Ez a tényező a teljes és a gyors dózis arányából, valamint a Po-Be forrással hitelesített műszer szisztematikus hibájából adódik./

Az átlagenergia mérések eredményét az 1. táblázatban foglaltuk össze. A moderátor sorozattal mért átlagenergiák szisztematikusán nagyobbak, mint a gömbökkel mért értékek, ennek oka az előbbi módszer csekély kisenergiás érzékenysége [9, 10]. A 3. csatornánál mért 0,45 MeV csak alsó korlátnak tekintendő mivel itt a moderátor lapokat csak keskeny neutron nyaláb érte, így ennek gyengülése erősebb volt, mint a széles nyalábé. /A kétféle geometriával végzett mérés eredménye közötti különbség oka a felhalmozódási /"build-up"/ jelenség./ Az átlagenergia mérések hibája - a táblázatban feltüntetett egy kivételtől eltekintve - 10-20 %.

1. táblázat

A mérés helye. /lásd az 5. és 11. ábrát/	Átlagenergia /MeV/		M e g j e g y z é s
	moderátor sorozat	gömbök	
B	0,45	0,37	A moderátor sorozattal mért értékek az oldalról szórt neutronok miatt pontatlan
E	0,60	-	
H	0,50... 0,70	0,38	
Y	0,5	-	Három különböző gömb-párral mért adat
N	0,5	-	
3. csat.	>0,45	1,05 0,95 1,00	
3. és 4. csatorna között	1,6	-	Régebbi mérés [12]

Az átlagenergiák alapján meghatározott korrekciós tényezők, amikkel a dózismérők energiafüggését vettük figyelembe, igen jó eredményt adtak. A reaktor fedélzetén történt méréseknél például a DN-A-1 műszerre 2,86, a 254 mm átmérőjű gömbre 1,18 szorzó tényezőt használtunk. A két dózismérő adatai közötti eltérés ezek után legfeljebb 15 % volt.

Köszönet illeti segítségéért W. Rossbandert /Rossendorf/, valamint Zalán Bélát, Dénes Györgynét és Demkó Jánost, akik a méréseknél nyújtottak segítséget.

### I r o d a l o m

- [1] Nachtigall, D.: Atompraxis 11, 203-208 /1965/
- [2] Filipiak B. et al.: Reaktorkonferencia, Budapest 1965.
- [3] Németh A. és Tóth M.: Reaktorkonferencia, Budapest 1965.
- [4] Wetzels, L.: II. Sugárvédelmi Szimposium, Pécs, 1966.
- [5] Makra Zs.; Magyar Fizikai Folyóirat, 13, 1-18 /1965/
- [6] Zaborowski, H.: CEA-R 2772 /1965/
- [7] Vasziljev, P.D. et al.: Szovjet atomenergia bizottság 4.sz.riport
- [8] Makra Zs.: Reaktorkonferencia, Budapest 1965.
- [9] Makra Zs.: KFKI Közlemények 14, 49-61 /1966/
- [10] Makra Zs.: Kernenergie 9, 377-380 /1966/
- [11] Filss, P. Bass, R.: Nukleonik 7, 109-112 /1966/
- [12] Makra Zs.: KFKI Közlemények 14, 391-400 /1966/

Érkezett: 1967.jul. 15.

KFKI Közl., 15.évf. 5.szám, 1967.





# A DIFENIL-BENZOL ELEGY TERMODINAMIKAI VIZSGÁLATA I.

## Fázisegyensúly

Irta: Szabados László

### Összefoglalás

Meghatároztuk a difenil-benzol elegy fázisegyensúlyi diagramjait a szilárd-folyadék és folyadék-gőz fázisátalakulás tartományban. A szilárd folyadék fázisátalakulás során az elegy ideális viselkedést mutat. A folyadék-gőz tartományban különösen benzolban hig elegyeknél az ideálistól jelentős eltéréseket tapasztalhatunk, pozitív aktivitási tényezővel. Közelítő módszerrel entalpia-összetétel diagramot szerkesztettünk.

### Bevezetés

A dolgozat célja a difenil-benzol elegy fázisegyensúlyi viszonyainak, az elegyedéskor lejátszódó hőeffektusoknak elméleti és kísérleti vizsgálata a klasszikus kémiai termodinamika módszereivel.

A difenil-benzol elegyen korábban végzett termodinamikai vizsgálatok csak alacsony nyomásokon és hőmérsékleteken történtek. A [3, 4] dolgozatokban nagy pontosságú méréseket végeztek 30-80 C° közötti hőmérséklet intervallumban és meghatározták az elegy fugacitási és aktivitási tényezőit. A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a difenil-benzol elegy - a fent említett paraméter intervallumban a műszaki gyakorlat számára szükséges hibahatárokon belül ideális elegyként viselkedik. Jelen dolgozatban megvizsgáljuk mind a szilárd-folyadék, mind a folyadék-gőz egyensúlyi viszonyokat széles hőmérséklet- és nyomásintervallumban.

A szilárd-folyadék fázisegyensúly meghatározására egyszerű készüléket építettünk. A készüléken a telített oldat koncentrációját határoztuk meg 1 atm nyomás és a koncentrációtól függő különböző telítési hőmérsékletek mellett.

Megállapítható, hogy a difenil-benzol elegy a szilárd-folyadék fázisátalakulás során ideális elegyként viselkedik.

A folyadék-gőz fázisegyensúly vizsgálatára egy olyan készüléket építettünk, amelyet korábban Othmer javasolt. Ebben a munkában az egyensúlyt

állandó nyomás mellett vizsgálták, nálunk azonban célszerűbbnek látszott a méréseket állandó hőmérséklet mellett elvégezni.

Az aktivitási tényező értéke a teljes elegyben pozitív volt és abszolút értékét tekintve a benzolra adódott nagyobbak.

Az izoterm adatokból megfelelő transzformációk után kaptunk izobár adatokat, amelyek a technikai folyamatok többségében jobban használhatók. A mérőberendezés nem tette lehetővé, hogy 20 kp/cm<sup>2</sup> nyomásra és kb. 400 C<sup>o</sup>-os hőmérsékletre adatokat nyerjünk, ezért irodalmi tapasztalatok és elméleti megfontolások alapján bizonyos extrapolációt végeztünk. A megbízható extrapoláció a nyomást 22 kp/cm<sup>2</sup>-ban korlátozza.

A dolgozat utolsó fejezete entalpia-összetétel diagram szerkesztésével foglalkozik, amely a technikai folyamatok többségében nélkülözhetetlen segédeszköz. Ilyen diagramoknak tisztán kísérleti adatokból történő szerkesztése nagymennyiségű adatot igényel, elsősorban az oldáshőket a folyékony és gőzfázisban egyaránt. A Bősnjakovič-Kirillin módszer, termodinamikai alapegyenletek és minimális kísérleti adat felhasználásával alkalmas arra, hogy technikai célokra megfelelő pontosságú entalpia-összetétel diagramot szerkesztünk. A szükséges kísérleti adatok a tiszta komponensek entalpia adatai a hőmérséklet függvényében, valamint a fázisegyensúlyi diagramok, amelyek a dolgozat előző fejezeteiben találhatóak. Ezek az adatok lehetővé tették, hogy a Bősnjakovič-Kirillin módszerben foglalt több lehetőség közül a difenil-benzol elegyre a legalkalmasabbat válasszuk ki.

Az így megszerkesztett entalpia-összetétel diagramról látható, hogy a folyadék oldáshők negatív értékűek, tehát az elegyképződés exoterm folyamat eredménye.

A levonható következtetések, a difenil-benzol elegy számunkra fontos összes lényeges tulajdonságát érintik.

## 1. Fázisegyensúly

### 1.1. Termodinamikai alapok

A 20-400 C<sup>o</sup> hőmérsékletintervallumban a szilárd, folyékony és gőzhalmazállapot egyaránt előfordul, ezért mind a szilárd-folyadék, mind a folyadék-gőz fázisátalakulással, ill. egyensulllyal foglalkozunk.

#### 1.1.1. Szilárdfázis-folyékonyfázis egyensúly

Szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson a difenil szilárd kristályos szerkezetű, a benzol folyékony halmazállapotú anyag. Szilárd halmazállapotú anyag csak meghatározott mennyiségben oldódhat valamely oldószerben,

mivel fugacitásának az oldatban meg kell egyeznie a tiszta szilárd anyag fugacitásával. A difenil-benzol elegy tehát a szilárd-folyadék fázisátalakulás során korlátolt oldódási folyamat eredménye és mint ilyen, eutektikumot képez. Az oldási egyensúly a szilárdfázissal egyensúlyban lévő telített oldat koncentrációjával jellemezhető. Az oldás során lejátszódó folyamatok /a szokásos kifejezéssel szolvatáció/ lehetnek exoterm vagy endoterm folyamatok.

Egyensúly esetén a szilárd halmazállapotú komponens szabadentalpiája megegyezik ugyanezen komponens parciális moláris szabadentalpiájával /kémiái potenciáljával/a telített oldatban. A szabadentalpia olyan állapotfüggvény, amelynek teljes megváltozása izoterm-izobár reverzibilis folyamat esetén a maximális hasznos munkát adja. A termodinamika I. és II. főtétele segítségével /a két főtétel egyesítésével/ felírható a szabadentalpia változása a nyomással és hőmérséklettel:

$$dG = VdP - SdT \quad / 1 /$$

ahol

- G - szabadentalpia [cal] ;
- P - nyomás [atm] ;
- T - hőmérséklet Kelvin fokban;
- S - entrópia [cal/fok] ;
- V - térfogat [mol] .

A parciális moláris szabadentalpia a szabadentalpiának az összetétel szerinti parciális deriváltja, állandó nyomás és hőmérséklet mellett. A parciális moláris szabadentalpia teljes megváltozása megadja ennek az intenzív sajátosságnak a változását a hőmérséklet, a nyomás és a móltörtben kifejezett összetétel függvényében:

$$d\mu_i = V_i dP - S_i dT + RT d \ln X_i \quad / 2 /$$

Az egyensúly feltétele, a fent mondottak alapján az /1/ és /2/ egyenlet egyenlősége, azaz

$$dG = d\mu_i \quad / 3 /$$

A /3/ egyenlet baloldala a szilárd állapotú oldandó anyagra, jobboldala az oldatban lévő oldott anyagra vonatkozik. Az egyenletből következik, hogy állandó nyomáson és hőmérsékleten az oldat összetétele az egyensúly megbontása nélkül nem változtatható.

Állandó nyomáson, feltételezve, hogy az olvadáshő nem függ a hőmérséklettől, a /3/ egyenletből a telített oldat koncentrációjának hőfokfüggésére a következő összefüggés vezethető le:

$$\ln X_i = \frac{\Delta H_i}{R} \left( \frac{1}{T_{i,olv}} - \frac{1}{T} \right) \quad / 4 /$$

ahol  $X_i$  - az  $i$ -edik komponens móltörtje a telített oldatban;  
 $\Delta H_i$  - az  $i$ -edik komponens olvadáshője;  
 $R$  - univerzális gázállandó;  
 $T_{sat}$  - az  $i$ -edik komponens olvadási hőmérséklete.

Ideális elegy feltételezésével a /4/ egyenletből kiszámítható a difenil-benzol elegy szilárdfázis-folyékonyfázis diagramja. Kísérlettel kell eldönteni, hogy az ideális viselkedés feltételezése indokolt-e. Mivel az elegyképződés halmazállapot-változással jár /Hildebrand szerint [8] / ideális elegyeknél is hőeffektussal kell számolni, amely ebben az esetben az olvadáshővel egyenlő. Termodinamikai szempontból az oldás és olvadás analóg folyamatok. A szilárd anyaggal egyensúlyban lévő oldatot úgy lehet tekinteni, mint amely oldószerrel telített, így az olvadást oldásnak lehet tekinteni.

1.12. Folyadék-gőz egyensúly

Azt a makroszkópicusan statikus állapotot, amelyben a termodinamikai jellemzők nem változnak, nevezzük termodinamikai egyensulynak. A termodinamikából ismeretes, hogy izobar-izoterm egyensúlyhoz a szabadentalpia minimuma tartozik, ezért az egyensúly feltétele az /1/ egyenletnek megfelelően:

$$dG = 0 \quad /5/$$

Az /5/ feltételből  $P = \text{áll}$  és  $T = \text{áll}$  esetben levezethető a Gibbs - Duhem egyenlet, amely biner rendszerre a következő [9] :

$$X_B d\mu_B + X_D d\mu_D = 0 \quad /6/$$

ahol  $X_B, X_D$  - a benzol, ill. difenil móltörtje;  
 $\mu_B, \mu_D$  - a benzol, ill. difenil parciális moláris szabadentalpiája /kémiai potenciálja/.

Igazolható továbbá, hogy egyensúly esetén a parciális moláris szabadentalpia a folyadék-és gőzfázisban azonos. Ezt a megállapítást difenil-benzol elegyre utaló jelölésekkel a következők egyenletekkel fogalmazzuk meg:

$$\mu_B^F = \mu_B^G$$

$$\mu_D^F = \mu_D^G$$

ahol  $F$  és  $G$  a folyadék- és gőzfázist jelöli.

1.12.1. Ideális oldat. Egyensúly kis nyomásokon

Ideális oldatokra, vagy kis nyomásokon /1 atm-nál kisebb/ az egész

koncentráció intervallumban ideálisan viselkedő elegyekre /pl. benzol-toluol, difenil-benzol [4]/, ahol tehát az oldáshő zérus és az elegy tulajdonságai additive tevődnek össze a komponensek tulajdonságaiból, alkalmazható a Raoult - Dalton egyenlet. Esetünkben az egyenletek a következők / T = áll., P = áll./:

$$\begin{aligned}
 p_o &= X_B p_B^o + X_D p_D^o \\
 Y_B p_o &= X_B p_B^o \\
 Y_D p_o &= X_D p_D^o
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

ahol

$p_o$  - az elegy felett mért összes nyomás [atm] ;  
 $p_B^o, p_D^o$  - a tiszta benzol, ill. tiszta difenil gőznyomása az adott hőmérsékleten [atm] ;  
 $X_B, X_D, Y_B, Y_D$  - benzol, ill. difenil móltörtje a folyadékban és gőzben.

### 1.12.2. Ideális oldat. Egyensúly nagy nyomásokon

Nagy nyomásokon az ideális oldat felett lévő gőzfázis viselkedése eltér a tökéletes gázok viselkedésétől, ezért a /8/ egyenletek az egyensúly számítására nem alkalmasak. Az egyenletek azonban alkalmasak lesznek a számításra, ha a fugacitást, mint termodinamikai segédfüggvényt, bevezetjük. A fugacitás termodinamikai definíció-egyenlete /Lewis javaslatára/ az /1/ egyenletből származtatva a következő:

$$G = G^o + RT \ln f \tag{9}$$

vagy a parciális moláris szabadentalpiával:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln f_i \tag{10}$$

ahol

$G^o, \mu_i^o$  - a standard szabad entalpia, ill. kémiai normál-potenciál /parciális moláris standard szabadentalpia/.

A /10/ egyenletből következik, hogy az  $f$  fugacitás nyomásjellegű mennyiség.

Valamely komponens fugacitása az elegyben Lewis szabályával

$$f_i = X_i f_i^o$$

ahol  $f_i^o$  - az  $i$ -edik tisztakomponens fugacitása.

A

$$v = \frac{f}{p} \tag{11}$$

egyenlettel definiált fugacitási tényezőt az ideális viselkedéstől való eltérés mértékének lehet tekinteni.

A fugacitás, ill. fugacitási tényező számítására az irodalomban számos félempirikus egyenlet és grafikus eljárás található. Az általánosított

állapotegyenletekből számított fugacitási tényezők a legtöbb biner rendszerre sikeresen alkalmazhatók. Így ideális folyadékfázis feltételezésével - a /8/ egyenletekben a nyomás helyett fugacitást helyettesítve - a folyadék-gőz egyensúlyt nagy nyomásokon is ki tudjuk számítani.

### 1.12.3. Reális oldat

Reális folyadékelegyek egyensúlyi viszonyainak tárgyalásánál az oldatok termodinamikájában egy újabb termodinamikai segédfüggvénnyel, az aktivitással, ill. az aktivitási tényezővel dolgoznak. Az aktivitás koncentráció jellegű mennyiség, amelynek /10/-hez hasonló termodinamikai definícióegyenlete a parciális moláris szabadentalpiával a következő függvénykapcsolatban van:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad /12/$$

ahol

$a_i$  - az  $i$ -edik komponens aktivitása.

Az aktivitás valamely komponens fugacitásának és a vonatkoztatási állapot fugacitásának viszonya:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o}$$

ahol

$f_i^o$  - a vonatkoztatási állapot fugacitása.

A definícióból következnek az aktivitás jellegzetességei:

- 1/ a tiszta anyag aktivitása egységnyi;
- 2/ ideális oldatban az aktivitás a móltörttel egyenlő;
- 3/ az aktivitási tényező az aktivitás és a móltört hányadosa:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad /13/$$

- 4/ ideális oldatok és tiszta komponensek aktivitási tényezője egységnyi.

Reális oldatok termodinamikájának legfontosabb kérdésfeltevése az aktivitási tényező változásának meghatározása a koncentráció, a hőmérséklet és a nyomás függvényében. Az oldatok klasszikus termodinamikai elmélete, bizonyos nem termodinamikai megfontolásokkal kiegészítve, olyan egyenletekhez vezet, amelyek tartalmazznak egy vagy több állandót. Ezek a csak kísérletileg meghatározható állandók az oldott rendszer specifikus jellemzőit foglalják magukban.

1.12.31. Az aktivitási tényező függése az összetételtől

Az aktivitási tényező koncentráció-függését a Gibbs-Duhem egyenlettel lehet megadni. A /6/, /12/ és /13/ egyenletekből a következő összefüggés vezethető le:

$$X_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X_i} + X_D \frac{\partial \ln \gamma_D}{\partial X_i} = 0, \quad /14/$$

állandó nyomás és hőmérséklet mellett. Az egyenlet elsősorban a mérési eredmények helyességének ellenőrzésére szolgál.

Az irodalomban számos szerző foglalkozott olyan félempirikus  $\gamma(x)$  függvények felírásával, amelyek a legkevesebb kísérleti adatból teszik lehetővé e függvények meghatározását, és egyben kielégítik a /14/ Gibbs-Duhem differenciálegyenletet is. A legáltalánosabb eljárást Wohl dolgozta ki, aki a keverési és többlet-szabadentalpia segítségével adta meg a  $\gamma(x)$  függvényt.

A keverési szabadentalpia a komponensek összekeverésekor /oldásakor/ fellépő szabadentalpia-változás /reális oldat esetén/. Az ideális oldatnál fellépő keverési szabadentalpiát előbbiből kivonva jutunk a többlet-szabadentalpiához.

A levezetés mellőzésével a harmadfoku Wohl-egyenlet biner elegyre /difenil-benzolra utaló jelöléssel/:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_B &= Z_D^2 \left[ A + 2Z_B \left( B \frac{q_B}{q_D} - A \right) \right] \\ \lg \gamma_D &= Z_B^2 \left[ B + 2Z_D \left( A \frac{q_D}{q_B} - A \right) \right] \end{aligned} \quad /15/$$

ahol

$$Z_B = \frac{q_B X_B}{q_B X_B + q_D X_D}; \quad Z_D = \frac{q_D X_D}{q_B X_B + q_D X_D}$$

Az egyenletben szereplő állandókat:  $\frac{q_D}{q_B}$ , A, B kísérletileg kell meghatározni.

Azzal a feltételezéssel, hogy  $\frac{q_D}{q_B} = B/A$ , az un. harmadfoku Van-Laar egyenlethez jutunk:

$$\begin{aligned} \lg \gamma_B &= \frac{A}{\left[ 1 + \frac{X_B}{X_D} \cdot \frac{A}{B} \right]^2} \\ \lg \gamma_D &= \frac{B}{\left[ 1 + \frac{X_D}{X_B} \cdot \frac{A}{B} \right]^2} \end{aligned} \quad /16/$$

Az A és B együtthatók meghatározására a következő egyenletek szolgálnak:

$$A = \lg \gamma_D \left( 1 + \frac{X_D \cdot \lg \gamma_D}{X_B \cdot \lg \gamma_B} \right)^2 \quad /17/$$

$$B = \lg \gamma_D \left( 1 + \frac{X_B \cdot \lg \gamma_B}{X_D \cdot \lg \gamma_D} \right)^2$$

A Wohl-egyenlet különböző közelítéseiként az irodalomban számos összefüggést adtak meg. Difenil-benzol esetében a Van Laar-egyenlet alkalmazását indokolja a móltérfogatviszonyok lényeges eltérése az egységtől. Az alkalmazhatóság a /17/ egyenletrendszer alábbi alakba történő rendezésével is eldönthető:

$$\frac{A}{B} = \frac{X_D^2 \cdot \lg \gamma_D}{X_B^2 \cdot \lg \gamma_B} \quad /18/$$

Az egyenlet jobboldala  $X_D$  függvényében felrajzolva a teljes koncentráció-intervallumban állandó és A/B-vel egyenlő kell legyen.

#### 1.12.32. Az aktivitási tényező függése a hőmérséklettől

Az izoterm aktivitási tényező hőfokfüggésére Berg a következő egyenletet ajánlja:

$$\lg \gamma_i = K_i \frac{(1 - T_{ri})^{0,43}}{T_{ri}} \quad /19/$$

ahol

$K_i$  - az elegy  $i$ -edik komponensére jellemző állandó;  
 $T_{ri} = T/T_{kri}$  - az  $i$ -edik komponens relatív hőmérséklete.

Kísérleti adatok tanulsága szerint a komponensek nagy forráspont-különbsége esetén /ilyen a difenil-benzol elegy is/ a hőfokfüggés jelentős lehet.

#### 1.12.4. Reális oldatok egyensúlyi egyenlete

Fentiekben láttuk, hogy a reális oldatok vizsgálatánál az ideális oldatokra levezetett összefüggésekből indulhatunk ki. A fugacitási és aktivitási tényező olyan viszonyszám, amely az ideális viselkedéstől való eltérésre jellemző. A fenomenológikus vizsgálati eljárás e két tényezőbe sűriti



össze egy adott rendszer összes specifikus sajátosságait. Így megőrizve azokat az egyszerű és általános összefüggéseket, amelyek a Raoult-óldatokra a /8/ egyenletekben fogalmazódtak meg, a reális oldatok egyensúly-egyenletét a következőképpen lehet felírni:

$$Y_i v_i^g P_0 = X_i \gamma_i v_i^o P_i^o, \text{ vagy}$$

$$Y_i v_i^g P_0 = X_i \gamma_i (f_i^o)_{P_0} \quad / 20 /$$

ahol

- $Y_i$  - az  $i$ -edik komponens móltörtje a gőzben; [Mól/Mól] ;
- $X_i$  - az  $i$ -edik komponens móltörtje a folyadékban [Mól/Mól] ;
- $P_0$  - a rendszer felett mért összes nyomás [atm] ;
- $\gamma_i$  - az  $i$ -edik komponens aktivitási tényezője;
- $v_i^o$  - az  $i$ -edik komponens fugacitási tényezője a rendszer hőmérsékletén és a tiszta komponensnek ehhez a hőmérsékletéhez tartozó nyomásán;
- $v_i^g$  - az  $i$ -edik komponens fugacitási tényezője a rendszer hőmérsékletén és nyomásán;
- $(f_i^o)_{P_0}$  - az  $i$ -edik komponens fugacitása a rendszer hőmérsékletén és a tiszta komponensnek ehhez a hőmérsékletéhez tartozó nyomásán. A  $P_0$  index azt jelenti, hogy a fugacitást a rendszer összes nyomására kell korrigálni, mivel ugyanazon hőmérsékleten a rendszer nyomása különbözik a tiszta komponens nyomásától.

Korrekció:  $(f_i^o)_{P_0} = (f_i^o)_{P_i^o} \exp \left\{ \frac{V_{ik}(P_0 - P_i^o)}{RT} \right\}$

$V_{ik}$  - az  $i$ -edik komponens folyadékfázisbeli móltérfogatának átlaga a  $/P_0 - P_i^o/$  nyomásintervallumra vonatkozóan.

A /20/ egyenletek második egyenletének rendezésével:

$$Y_i P_0 = \gamma_i X_i P_i^H$$

egyenlethez jutunk, amely a /8/ egyenletekhez alakra hasonló. A

$$P_i^H = \frac{P_i^o v_i^o}{v_i^g} \cdot \exp \left\{ \frac{V_{ik}(P_0 - P_i^o)}{RT} \right\} \quad \text{értéket}$$

Redlich javaslatára helyesbített gőznyomásnak nevezik.

A difenil-benzol elegyre utaló indexekkel, számításra alkalmas alakban, a reális folyadék-gőz egyensúlyt leíró egyenletrendszer a következő:

$$Y_B P_{\dot{o}} = \gamma_B X_B P_B^H$$

$$Y_D P_{\dot{o}} = \gamma_D X_D P_D^H$$

1211

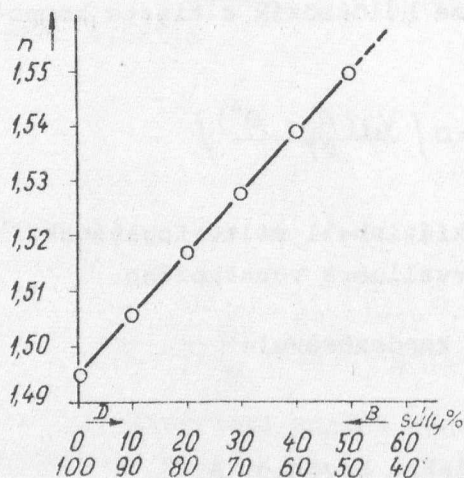
## 1.2. Mérések

### 1.21. Összetétel mérés

A kémiai analízis számos módszere közül a difenil-benzol elegy összetételének mérésére a refraktometrikus eljárást választottuk. Kis anyagmennyiségek alkalmazása miatt az Abbe-féle refraktométer /ZEISS Abbe-refraktométer modell G/ alkalmazása látszott célszerűnek, mivel a méréshez néhány csepp folyadék elegendő. A refraktométert az elegy komponensek tisztaságának meghatározására is felhasználtuk. Az irodalomban [10] a benzol törésmutatójára 20 C<sup>o</sup>-on  $n_B = 1,50112$ , a difenil törésmutatójára 77,1 C<sup>o</sup>-on  $n_D = 1,58822$  értéket adnak meg. Mérésünkben a megkívánt pontosságon belül az általunk használt pro-anal tisztaságu benzolra és ipari tisztaságu difenilre az adatokat visszakaptuk.

A refraktométerhez termosztátot kapcsoltunk, hogy a prizma hőmérséklete adott állandó hőmérsékleten maradjon. A törésmutató-koncentráció jelleggörbe /1. sz. ábra/ egyenesnek adódott. Hasonlóan, lineáris jelleggörbe adódik állandó koncentráció mellett a hőmérséklet függvényében is. Az 50 súly

%-nál több difenilt tartalmazó mintáknál a mintát 50 %-os koncentráció alá higitottuk, majd a higitott minta törésmutatójának méréséből és a higitás előtti és utáni súlymérésből határoztuk meg a difenilben gazdagabb /eredeti/ elegy összetételét.



1. ábra

Törésmutató-összetétel jelleggörbe,  $t = 30,8$  C<sup>o</sup>-on

ahol

$X_B, X_D$  - a benzol, ill. difenil móltörtje [Mól/Mól] ;  
 $\Delta H_B = 2370$  [cal/Mól] - a benzol átlagos olvadáshője [5] ;

### 1.22. Szilárd-folyadék fázisdiagram

Az ideális viselkedés feltételezésével levezetett /4/ egyenletet a két komponensre felírva:

$$\lg X_B = \frac{\Delta H_B}{2,303R} \left( \frac{1}{T_{Bolv}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\lg X_D = \frac{\Delta H_D}{2,303R} \left( \frac{1}{T_{Dolv}} - \frac{1}{T} \right)$$

1221

$\Delta H_D = 4020 [\text{cal/Mól}]$  - a difenil átlagos olvadáshője [5] ;

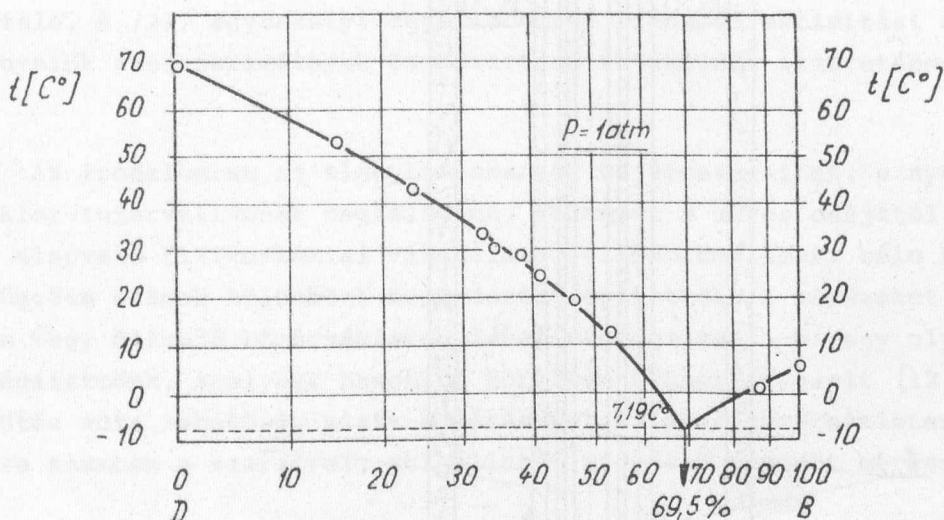
$T_{B,olv} = 5,46 + 273,2 [\text{K}^\circ]$  - a benzol olvadáspontja atmoszférikus nyomáson;

$T_{D,olv} = 68,93 + 273,2 [\text{K}^\circ]$  - a difenil olvadása atmoszférikus nyomáson;

$T$  - a telítési hőmérséklet Kelvin fokban;

$R$  - univerzális gázállandó.

A [22] egyenlettel és a fenti adatokkal számolt egyensúlyi görbe /fázisdiagram/, a 2. ábrán látható. Az eutektikus pont koordinátái:



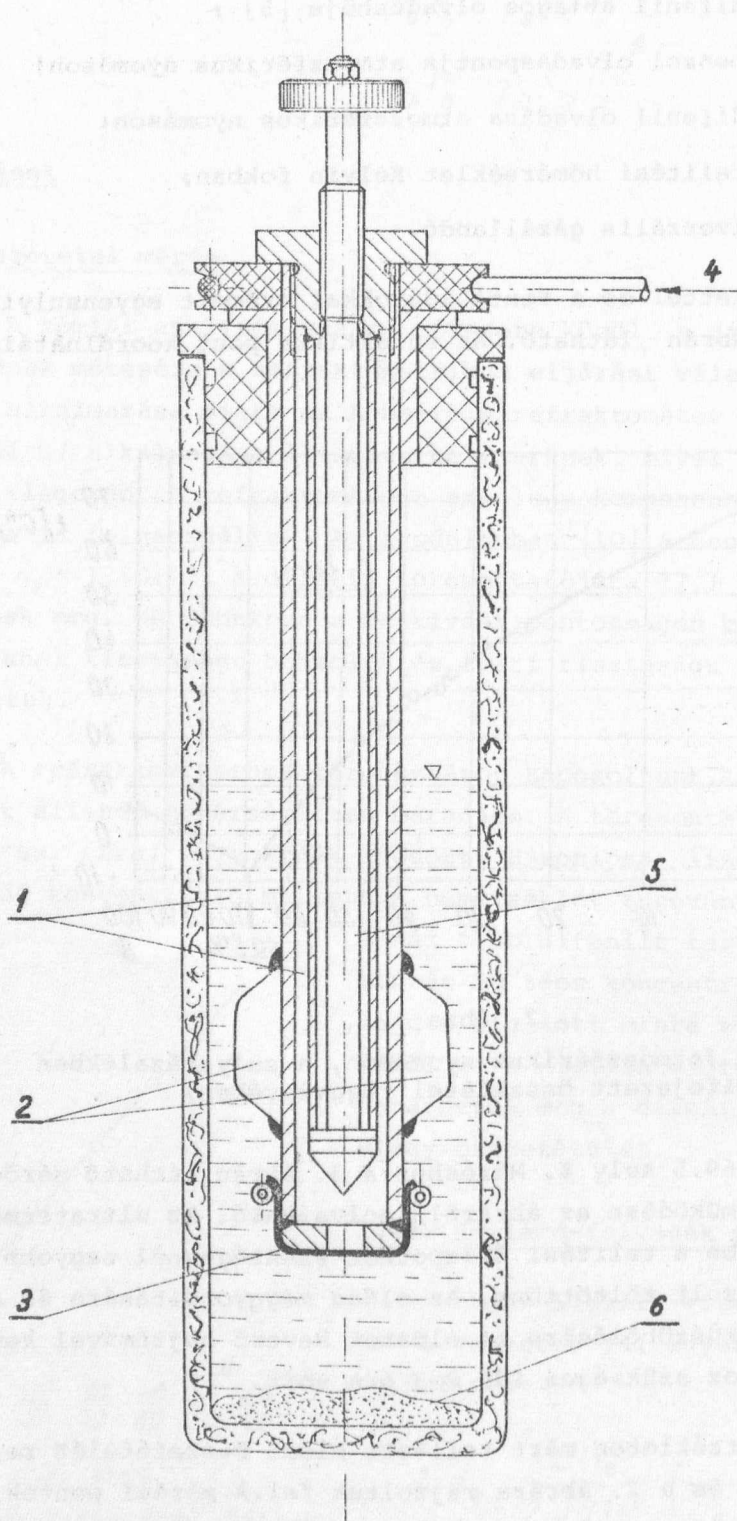
2. ábra

Fázisdiagram /atmoszférikus nyomáson, a súlyszázalékban kifejezett összetétel függvényében/

$t = -7,19 \text{ C}^\circ$  és  $X_B = 69,5$  súly %. Méréshez a 3. ábrán látható mérőeszközt építettük. A készülék működése az ábráról leolvasható. Az ultratermosztátba süllyesztett üvegedénybe a telítési állapothoz szükségesnél nagyobb mennyiségű difenilt - és benzolt töltöttünk. Az oldás meggyorsítására és a koncentrációgradiensek kiküszöbölésére az oldatot keverő hajtóművel kevertük. Az egyensúly beállításához szükséges idő 2-3 óra volt.

Az adott hőmérsékleten mért telített oldat összetételét refraktométeren határoztuk meg és a 2. ábrára rajzoltuk fel. A mérési pontok több mérés átlagát jelentik. A tiszta komponensek fagyáspontjainak meghatározására az irodalomból ismert [11] Beckmann eljárást használtuk. Maximális eltérés az ideális görbétől  $+ 2$  súlyszázalék, de a mérési pontok többsége esetében ennél lényegesen kisebb.

A mérésekből levonható az a következtetés, hogy a difenil-benzol elegy atmoszférikus nyomáson a szilárd-folyadék fázisátalakulás során ideális elegyként viselkedik.



3. ábra

A fázisdiagram meghatározására szolgáló készülék  
1- telített oldat; 2- keverőlapátok; 3- üvegszita  
4- keverőhajtóműtől; 5- mintavevő cső; 6- szilárd  
difenil

Az eutektikus ponttól balra előbb a difenil, jobbra előbb a benzol válik ki. Adott összetételnél, a telítési hőmérséklet alatti pontban, az oldat szétválik szilárd halmazállapotú tiszta komponensre és az adott hőmérsékletéhez tartozó telített oldatra. A telítési vonal és az eutektikus hőmérséklet közötti intervallumban a két fázis együtt, a telítési vonal felett homogen folyadékfázis, az eutektikus hőmérséklet alatt szilárdfázis van jelen.

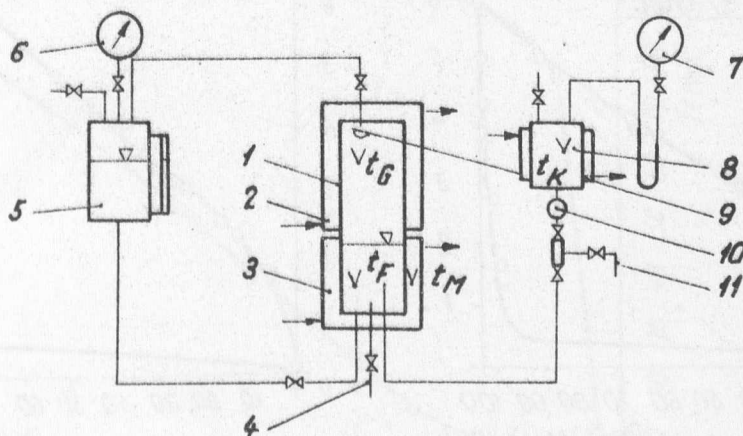
### 1.23. Folyadék-gőz fázisdiagram

Folyadék-gőz egyensúlyi méréseknél közvetlenül mérhető a telített gőz nyomása, hőmérséklete, valamint az egyensúlyban lévő folyadék és gőz összetétele. A [21] egyensúlyi egyenletekben szereplő aktivitási és fugacitási tényezők ezen paraméterek összetartozó értékeinek ismeretében számíthatók.

Az irodalomban az elegykomponensek sajátosságainak, a nyomás- és hőmérséklet-intervallumnak megfelelően, valamint a mérés céljától /a komponenspár alapvető fiziko-kémiai vizsgálata, elsősorban ipari célu kísérlet, stb./ függően számos különböző berendezést építettek. A méréseket állandó nyomáson vagy állandó hőmérsékleten lehet végrehajtani. Mi egy olyan berendezést építettünk, amelyhez hasonlót korábban Othmer javasolt [12]. A folyadékfűtés adta lehetőség miatt a méréseket állandó hőmérsékleten hajtottuk végre szemben a szerzővel, aki állandó nyomáson végzett méréseket.

#### 1.23.1. Mérőberendezés és mérés

A berendezés elvi elrendezési vázlata a 4. ábrán látható. Az összes fémalkatrészek és szerelvények Kor 5 jelű rozsdamentes acélból készül-



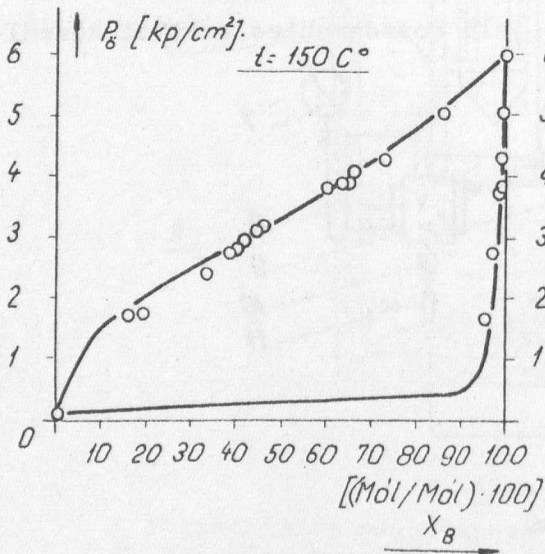
4. ábra

Folyadék-gőz egyensúly meghatározó készülék elvi vázlata  
 1- forralóedény; 2- temperáló folyadék köpeny; 3- folyadék-fűtés; 4- folyadék mintavétel; 5- töltőedény; 6- vákuummérő; 7- nyomásmérő; 8- kondenzátor; 9- kondenzátor hűtés-fűtés; 10- figyelőablak; 11- gőz mintavétel;  $t_G$ ,  $t_F$ ,  $t_M$ ,  $t_K$  hőmérséklet mérőhelyek

tek, a szelepek vákuumra is záró membrán szelepek. A berendezés vákuumra le-szivható, a bent maradt nem-kondenzálódó gázok a kondenzátor légtelenítő sze-lepén keresztül kiengedhetők. A berendezés fűtése folyadékfűtés volt úgy, hogy a forralóedény fűtőköpenyében 200 C<sup>o</sup> alatt difilt, 200-330 C<sup>o</sup>-ig gőzhengerola-jat cirkuláltattunk. A forrás, ill. kondenzáció intenzitását a figyelőablakon keresztül lehetett megfigyelni. A mérést difenilben gazdag oldattal kezdtük, majd a töltőedényből - üzem közben - tiszta benzollal higitottuk. Így a mérést - leállítás nélkül - az egész koncentráció intervallumban végre lehetett hajta-ni. Nyomást 0 - 10 kp/cm<sup>2</sup> és 0 - 25 kp/cm<sup>2</sup> méréshatáru, 0,6 osztálypontosságú mutatós manométerrel, hőmérsékletet NiCr - Ni termóelemekkel mértük. Az össze-tétel mérés itt is reflektométerrel történt.

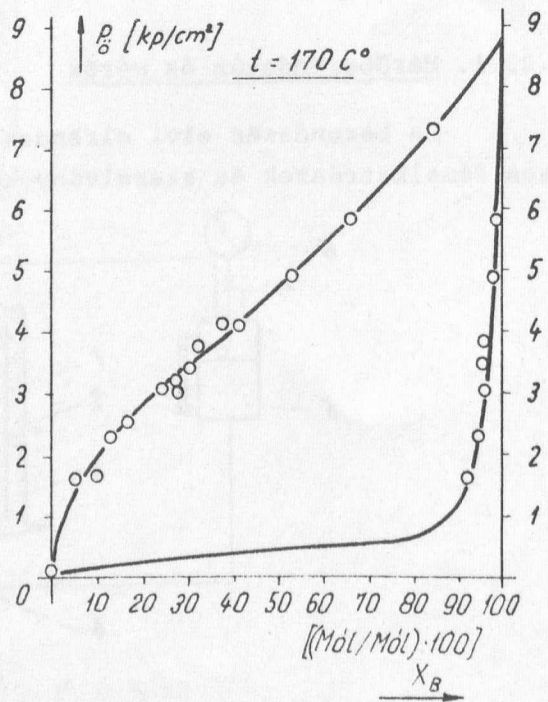
A mérés során a legfontosabb az egyensúlyi állapot regisztrálása volt. A gőz-hőmérséklet állandóságát irómszerrel regisztráltuk. Az egyensúly beáll-tához 2 - 3 óra volt szükséges. Az egyensúlyi állapotot akkor fogadtuk el meg-felelőnek, ha hosszú időn keresztül sem a hőmérséklet, sem a nyomás, sem az egymás után vett minták összetétele nem változott.

A méréseket 150, 170, 200, 220, 250 és 280 C<sup>o</sup>-os állandó hőmérsékle-teken, a folyadékösszetétel függvényében hajtottuk végre. A mérések eredményei P/X,Y/,t koordinátákban az 5., 6., 7., 8., 9., és 10. ábrákon láthatók.



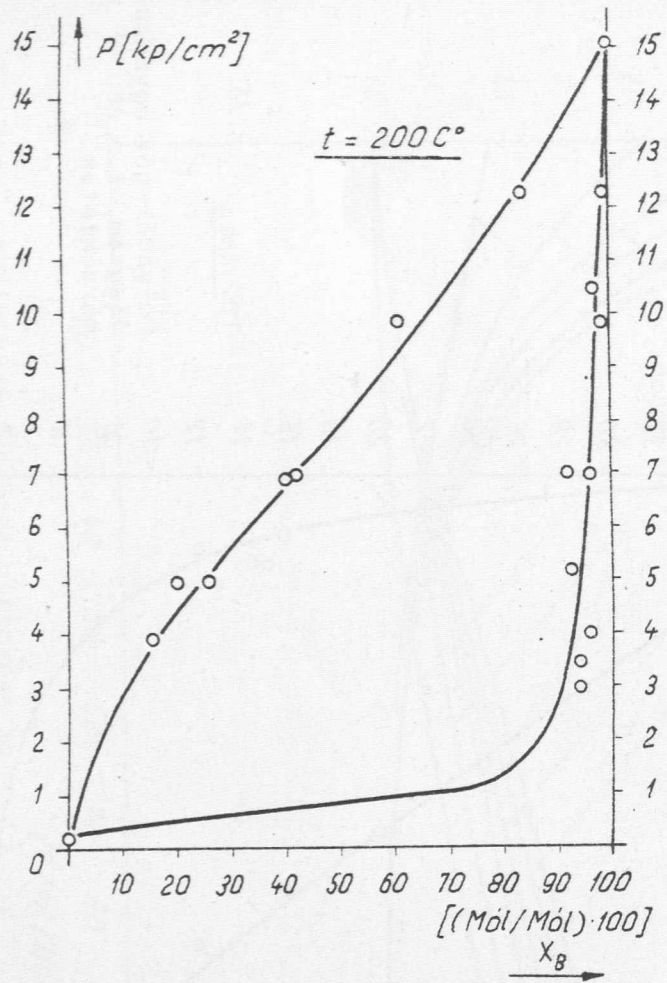
5. ábra

Folyadék-gőz egyensúlyi diagram,  
 $t = 150\text{ C}^\circ$  hőmérsékleten

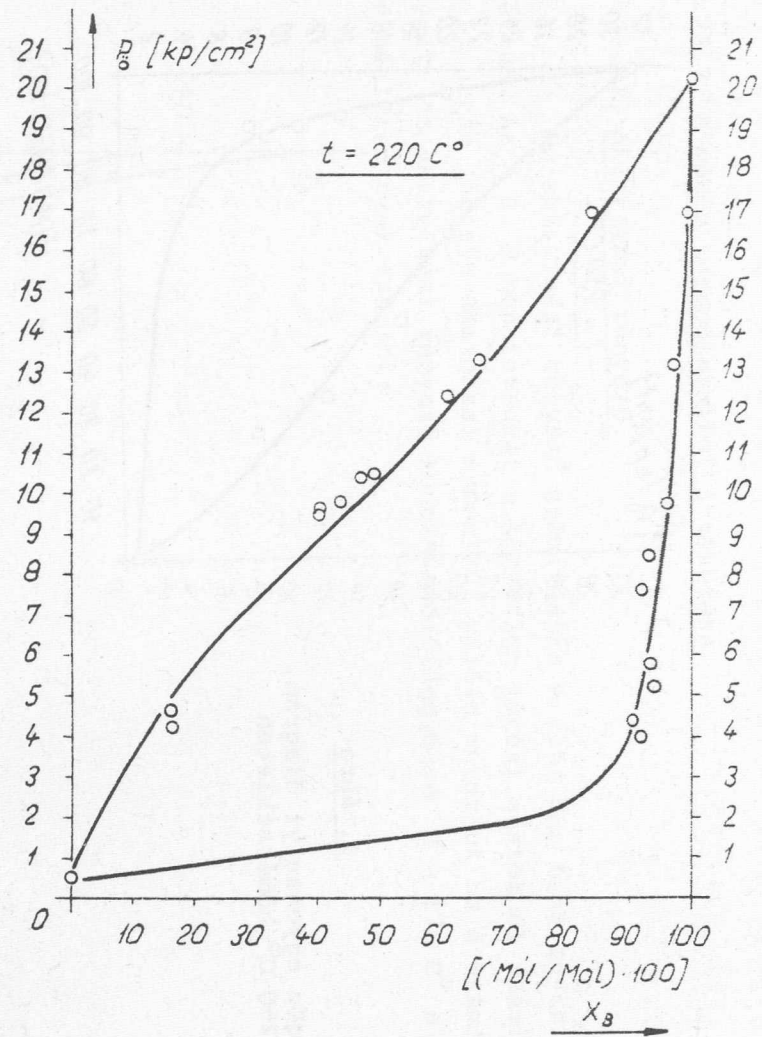


6. ábra

Folyadék-gőz egyensúlyi diagram,  
 $t = 170\text{ C}^\circ$  hőmérsékleten



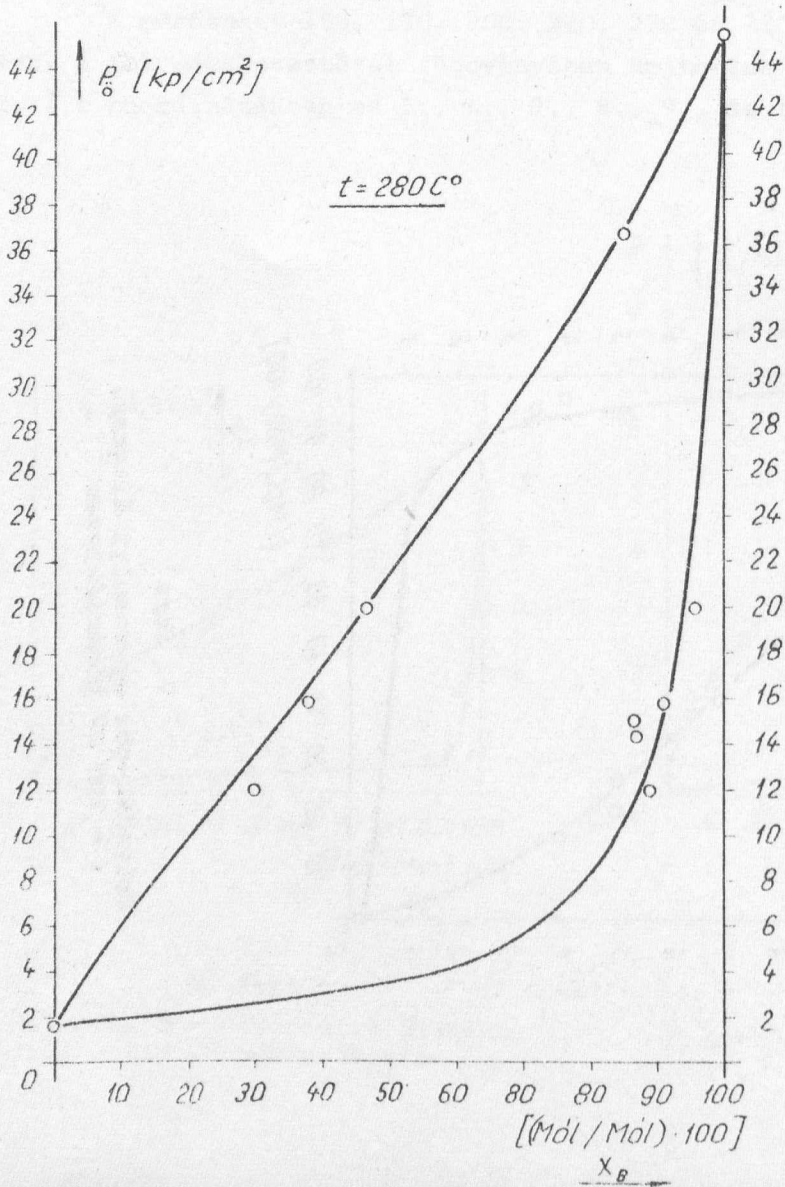
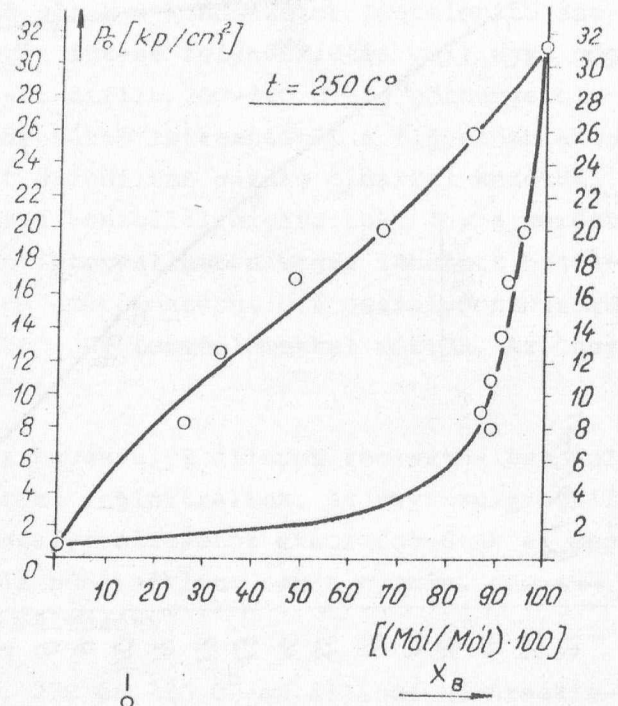
7. ábra  
Folyadék-gőz egyensúlyi diagram,  
 $t = 200\text{ C}^\circ$  hőmérsékleten



8. ábra  
Folyadék-gőz egyensúlyi diagram,  
 $t = 220\text{ C}^\circ$  hőmérsékleten

9. ábra

Folyadék-gőz egyensúlyi diagram,  
 $t = 250\text{ C}^\circ$  hőmérsékleten



10. ábra

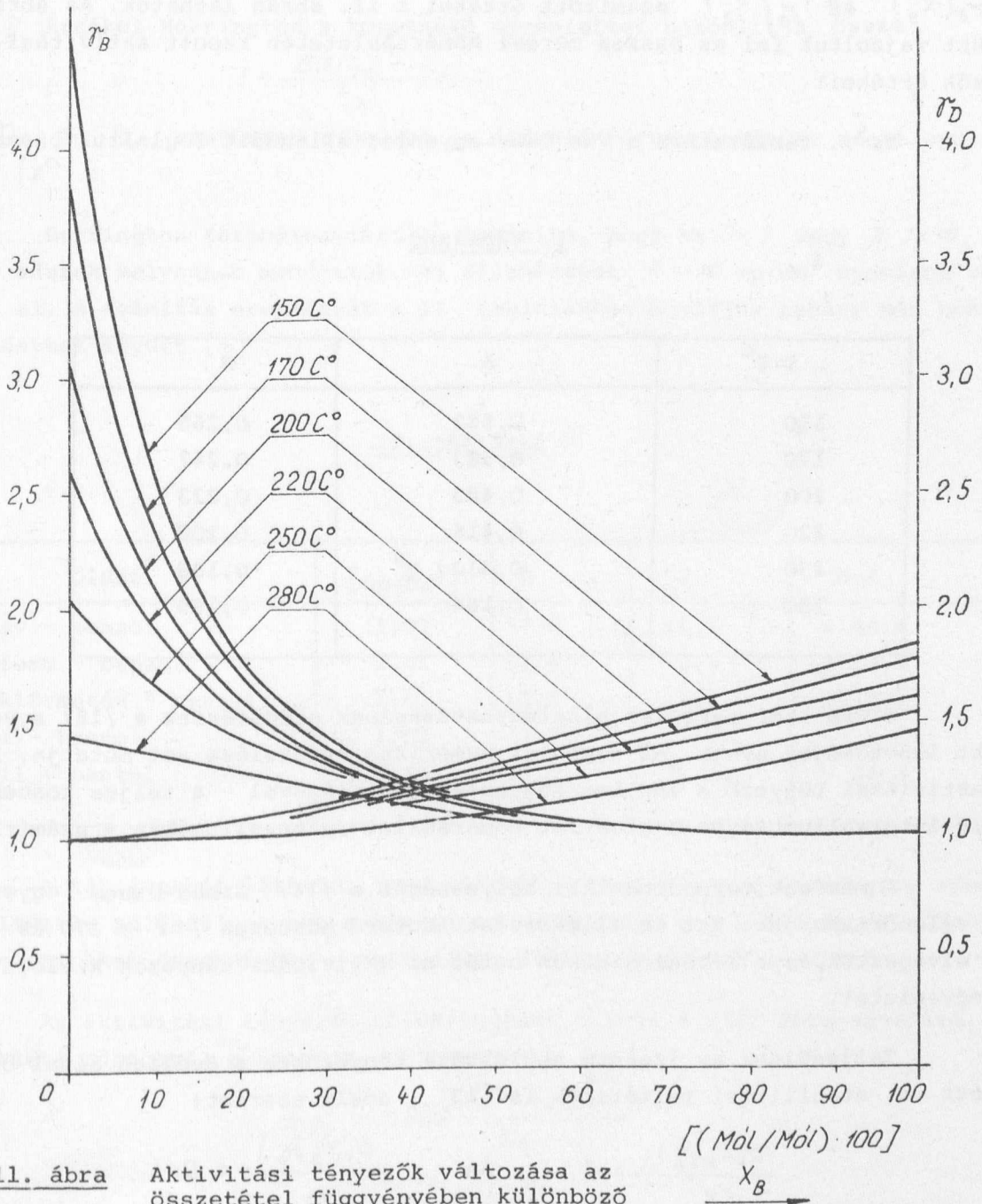
Folyadék-gőz egyensúlyi diagram,  
 $t = 280\text{ C}^\circ$  hőmérsékleten



1.23.2. A mérés termodinamikai értékelése

1.23.21. Aktivítási tényező

Az aktivitási tényező számítására a /16/ Van Laar-egyenleteket használtuk. Az A és B konstansokat a közvetlen mérési adatokból számítottuk ki. A 6. ábrán látható adatokkal numerikus példán mutatjuk be a számítás eredményeit. Az aktivitási tényező koncentrációfüggvénye  $t = 170\text{ C}^\circ$  állandó hőmérsékleten ezek szerint:



11. ábra Aktivítási tényezők változása az összetétel függvényében különböző állandó hőmérsékleteken

$$\lg \gamma_B = \frac{0,583}{\left(1 + 2,358 \frac{x_B}{x_D}\right)^2}$$

/ 23 /

$$\lg \gamma_D = \frac{0,247}{\left(1 + 0,424 \frac{x_D}{x_B}\right)^2}$$

A  $\gamma_B(x_B)$  és  $\gamma_D(x_D)$  számított értékei a 11. ábrán láthatók. Az ábrába együtt rajzoltuk fel az összes mérési hőmérsékleteken kapott aktivitási tényezők értékeit.

Az I. táblázatban a Van Laar-egyenlet állandóit foglaltuk össze.

I. táblázat

t C°	A	B
150	0,652	0,265
170	0,583	0,247
200	0,483	0,223
220	0,416	0,208
250	0,310	0,188
280	0,164	0,169

A Van Laar-egyenlet alkalmazhatóságának eldöntésére a /18/ egyenlet exakt lehetőséget nyújt. Az egyenlet numerikus értékelése azt mutatja, hogy az aktivitási tényező a Van Laar-egyenlet segítségével - a teljes koncentráció-intervallumban és a kísérlet hőmérséklet-intervallumában - számítható.

A mérések termodinamikai helyességét a /14/ Gibbs-Duhem egyenlettel ellenőrizhetjük. Ezt az ellenőrzést izoterm adatokra /  $t = 170$  és  $250$  C°-on/ elvégeztük, és a mérési hibákon belül az aktivitási tényezők kielégítik az egyenletet.

Teljesülnek az izoterm aktivitási tényezőkre a Redlich által bevezetett un. stabilitási feltételek is [13], amely szerint:

$$\frac{d(x_B \gamma_B)}{dx_B} > 0 \quad \text{és} \quad \frac{d(x_D \gamma_D)}{dx_B} < 0$$

Izobár adatok ellenőrzésére Herrington egy más módszert javasolt [9]. A módszer a következő: izobár adatokból előállítjuk az

$$\int_0^1 (\lg r_B - \lg r_D) dX_B = I$$

integrált úgy, hogy az aktivitási tényezők logaritmusainak különbségét grafikusán integráljuk. Az így nyert negatív és pozitív terület algebrai összegét jelöljük I-vel. Ha a területek abszolút értékeinek összege F, akkor a százalékos eltérés:

$$D = \frac{100 |I|}{F}$$

Ezt a D értéket Herrington a következő egyenlettel hasonlítja össze

$$J = \frac{150 |T_{FD} - T_{FB}|}{T_{FB}}$$

ahol  $T_{FB}$  és  $T_{FD}$  esetében a benzol és difenil forráspontja az adott nyomáson [K°].

Herrington termodinamikailag igazolta, hogy ha  $D < J$  vagy  $D - J < 10$ , a mért adatok helyesnek mondhatók. Az ellenőrzést  $p = 6 \text{ kp/cm}^2$  nyomáson végeztük el. A számítás eredményét a II. táblázatban közöljük néhány más benzol oldattal együtt [9].

II. táblázat

Oldat	$\left[ \frac{p}{\text{cm}^2} \right]$	D	J	D-J
Ecetsav - benzol	1,03	57,0	16,1	+ 40,9
Kloroform - benzol	1,03	22,8	8,4	+ 14,4
Tetraklórmétán - benzol	1,03	10,8	1,5	+ 9,3
Etanol - benzol	1,02	3,2	4,8	- 1,6
Difenil - benzol	6,00	36,9	71,2	- 34,3

A táblázatból látható, hogy difenil-benzol elegyre Herrington mindkét feltétele teljesül, tehát a kísérleti eredmények - a fenti egyéb ellenőrző számításokkal összhangban - termodinamikailag helyesnek mondhatók.

Az aktivitási tényezők hőfokfüggését leírja a /19/ Berg-egyenlet. A kísérleti adatokból számított egyenletek:

$$\lg r_B = 0,889 \frac{(1 - T_{rB})^{0,43}}{T_{rB}}$$

$$\lg r_D = 0,192 \frac{(1 - T_{rD})^{0,43}}{T_{rD}}$$

### 1.23.22. Fugacitási tényező

A fugacitás /9/ és /10/ definícióegyenletéből kiindulva és különböző feltevéseket bevezetve, számos grafikus módszert és analitikus egyenletet származtattak a fugacitás számítására [5]. Ezekkel az egyenletekkel, valamint a megfelelő állapotok tételének felhasználásával nyert egyenletekből számított kompresszibilitási és fugacitási diagramokkal, a műszaki gyakorlat számára elegendő pontosságú adatokat lehet nyerni [5, 14].

Alább csak azokat a módszereket említjük, amelyeket számításaink során felhasználtunk. Az  $i$ -edik komponens móltérfogatára kapott kísérleti adatok felhasználásával a fugacitást a következő egyenlettel lehet kiszámolni [5]:

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha dP \quad /25/$$

ahol  $\alpha = \frac{RT}{P} - V$  az un. maradék térfogat. A második tag grafikus integrálással határozható meg.

A következő egyenlet a /25/ egyenlet közelítése:

$$f = \frac{P^2}{RT/V} \quad /26/$$

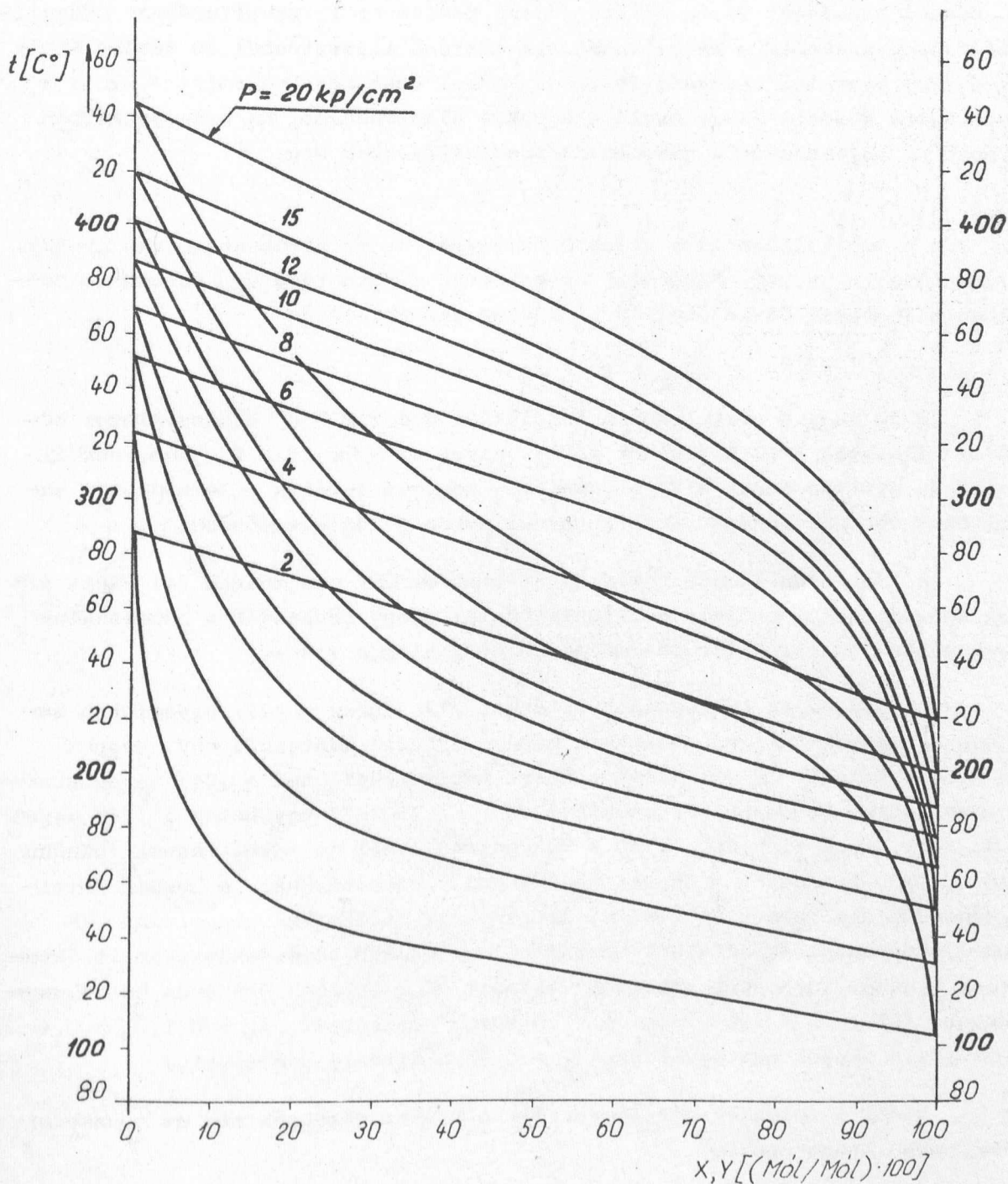
Analitikus számításra a második viriál együttható felhasználásával nyert Berthelot-egyenlet használható:

$$\ln f = \ln P + \frac{9T_{KR}}{128 P_{KR} T} \left[ 1 - 6 \left( \frac{T_{KR}}{T} \right)^2 \right] \cdot P \quad /27/$$

Számításainkban a /27/ egyenletet használtuk úgy a difenil, mint a benzol fugacitásának számítására. A /25/ egyenlettel az adatokat több ponton ellenőriztük. A  $t = 170^\circ\text{C}$ -os hőmérsékleten, a /25/ egyenletből  $f_B = 7,38$  atm, a fugacitási tényező:  $\nu_B = 0,87$ , a /26/ egyenletből:  $f_B = 7,37$  atm,  $\nu_B = 0,87$ , a /27/ egyenletből:  $f_B = 7,42$  atm,  $\nu_B = 0,88$ . A [3] dolgozat kísérleti adataiból  $75^\circ\text{C}$ -on  $\nu_B = 0,97$ , a /26/ egyenletből számolt értékkel azonos. A [14] általánosított fugacitási táblázataiból - a benzol kritikus hőmérsékletén  $\nu_B = 0,665$ , a /27/ egyenletből ugyanezen hőmérsékleten  $\nu_B = 0,68$ . A számítások hasonló egyezést mutattak difenil esetében is, így a fugacitás ill. a fugacitási tényező számítására a /27/ egyenletet a kísérlet teljes hőmérséklet intervallumában alkalmasnak találtuk.

Ezzel a folyadék-gőz egyensúly számításához szükséges összes adat rendelkezésre áll. A /21/ egyenletekkel végzett számítások eredményeit az 5.- 10. ábrákon folyamatos vonallal kihuzott görbék mutatják. Az ábrákról látszik, hogy a görbék jól illeszkednek a mérési adatokra.

Desztillációs és rektifikációs számításoknál az izobár adatoknak nagyobb gyakorlati jelentősége van. Az izoterm adatokat ezért részben grafikus, részben analitikus úton, izobár adatokra transzformáljuk át. Szükséges továbbá a mérési adatok bizonyos extrapolációja, a bevezetőben említett paraméterek tartományára, amelyek meghatározóak a gőzgenerátor üzemére is. A 12. ábrán 2 - 20  $\text{kp/cm}^2$  nyomásokra szerkesztettük meg az izobár-



12. ábra  
Izobár folyadék-gőz egyensúlyi adatok 2-20  $\text{kp/cm}^2$   
nyomásokon

adatokat. A folyadékvonallal extrapolációját az irodalomban [9] Antoine-egyenletnek nevezett összefüggéssel lehet elvégezni:

$$\lg P = A - \frac{B}{t + C} \quad /28/$$

Az egyenlet aromás szénhidrogének esetében a legtöbb anyagra széles hőmérséklet-intervallumra jól leírja folyadékok tenzióját, így a difenil-, ill. benzol tenzióját is, a reaktor üzemi paraméter intervallumában. Difenil-benzol elegy esetében a mérési adatokra történő illesztésből az derült ki, hogy a /28/ egyenlet tiszta difenil és benzol esetében, valamint  $x_B = 20 + 80$  súlyszázalék közötti összetételű elegyekre alkalmazható, ha az egyenletben szereplő  $C$  együtthatót a következőképpen határozzuk meg:

$$C = 271 - 7,6 \cdot n$$

ahol  $n$  - a molekulában lévő szénatomok száma. Ez az érték benzolra:  $C_B = 225$ , és difenilre:  $C_D = 180$ . Különböző összetételű elegyekre a  $C_{D/B}$  értékeket móltörtben kifejezett összetétel szerint összegezzük, tehát

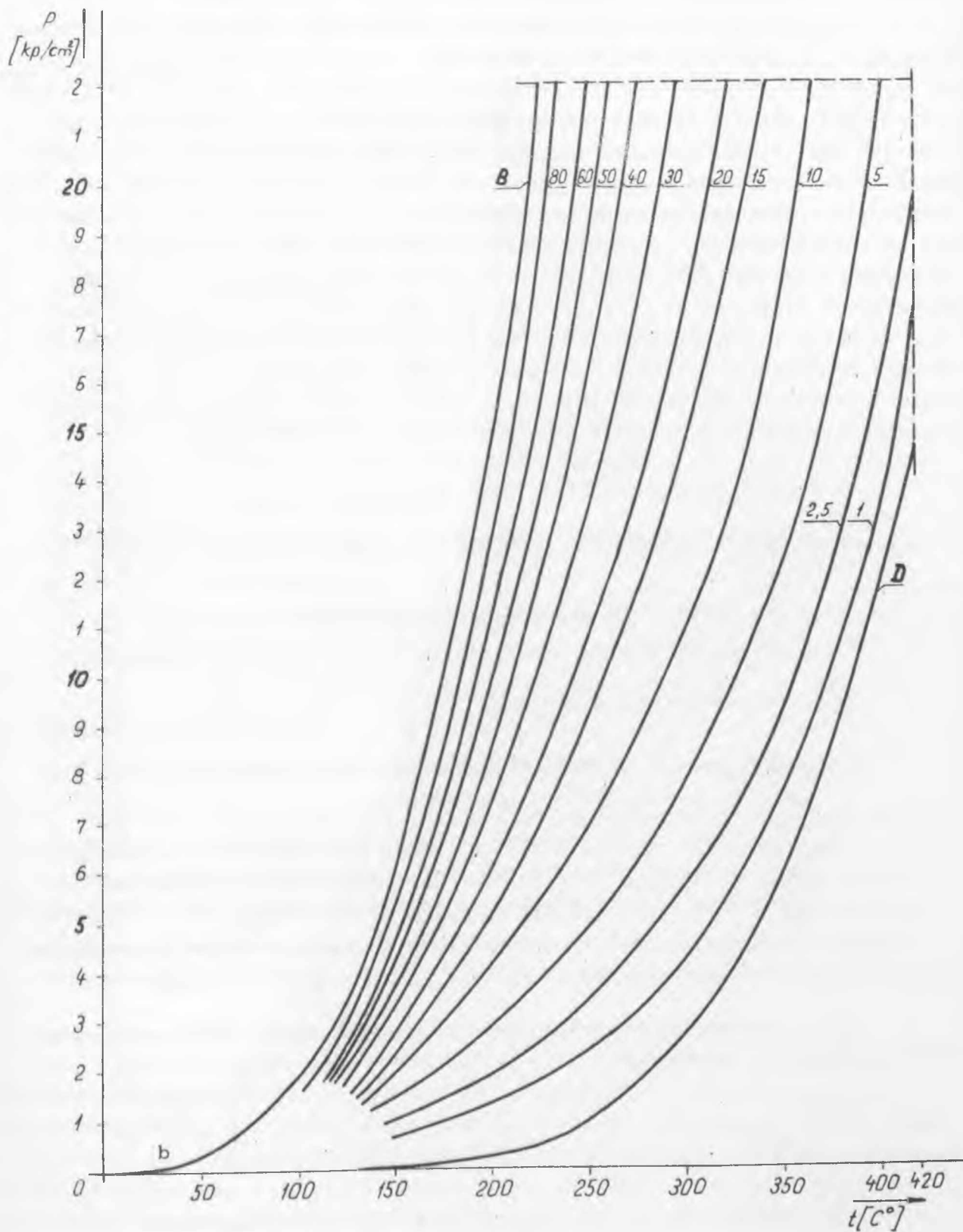
$$C_{D/B} = X \cdot C_B + (1 - X) \cdot C_D$$

A 20 súly % alatti koncentrációknál  $200 + 250 \text{ C}^\circ$  hőmérsékletek között az illesztés 5-10 % hibához vezet, mivel a  $\lg P = f/T$  függvény nem lineáris. Ez nyilván annak a következménye, hogy az ideális viselkedéstől való eltérés ebben a koncentráció-intervallumban a legjelentősebb.

A 13. ábrán lineáris koordináta-rendszerben rajzoltuk fel adott állandó koncentrációk mellett a difenil-benzol elegy tenzióját a hőmérséklet függvényében. Az illesztés maximális relatív hibája  $\pm 3 \%$ .

A gőzvonallal extrapolált értékeit /12. ábra/ a /21/ egyenletek segítségével számoltuk mind a benzol, mind a difenil adataiból úgy, hogy  $t = 290 \text{ C}^\circ$  felett  $\gamma_B = 1$  értéket helyettesítettünk, ami a /24/ egyenletekből következik. Magasabb hőmérsékleteken  $t > 350 \text{ C}^\circ$  ugyancsak a /24/ egyenlet és a 11. ábra alapján,  $x_D > 50 \%$  koncentrációknál jó közelítéssel /néhány tized %/  $\gamma_D = 1$  vehető. A fugacitási tényezők számításánál, a benzol kritikus hőmérséklete felett  $P_B^\circ$  fiktív, extrapolált értékeivel számoltunk. /A difenil gőznyomása az általunk használt legmagasabb hőmérsékleteken is létezik./ A mindkét komponens adataiból számolt  $Y_{B,D}$  értékek 0-5 %-on belül megegyeznek. /Pl.:  $t = 390 \text{ C}^\circ$  és  $P_B = 20 \text{ kp/cm}^2$  esetében:  $X_B = 0,1$ ,  $Y_B = 0,4$  /  $Y_D = 0,6$  / a benzol adataival és  $Y_D = 0,58$  a difenil adataival./

Ezzel a folyadék-gőz egyensúlyt a kívánt hőmérséklet- és nyomásintervallumban meghatároztuk.



13. ábra

Difenil-benzol elegy gőznyomása a hőmérséklet és koncentráció függvényében  
 $\chi_B = 1, 2,5, 5, 10 \dots 80$  súly %-ban.

## 2. Entalpia-összetétel diagram

A technikailag fontos folyamatok többségében az entalpia-összetétel diagram  $i-x$  nélkülözhetetlen segédeszköz. A desztillációs és rektifikációs feladatok a folyadék-gőz fázisátalakulás tartományában igénylik az  $i-x$  diagramokat. Jelen dolgozatban a diagramot csak ebben a tartományban szerkesztjük meg. Ilyen diagramok szerkesztéséhez nagyszámu kísérleti adat szükséges: a tiszta komponensek mért entalpia értékei, kísérletileg meghatározott egyensúlyi diagramok, valamint az oldáshők ugy a folyékony, mint a gőzfázisban, a teljes hőmérséklet és koncentráció intervallumban. Az oldatok nagy többségében azonban ezek az adatok nem állnak rendelkezésre, ezért olyan módszereket dolgoztak ki, [6, 7], amelyek segítségével a legkevesebb kísérleti adatról, az egyensúlyi egyenletek felhasználásával a műszaki gyakorlat számára megfelelő pontosságú diagramokat lehet szerkeszteni. Ilyen grafoanalitikus módszerrel szerkesztjük meg a difenil-benzol elegy entalpia-összetétel diagramját a folyadék-gőz fázisátalakulás tartományában.

A diagram szerkesztéséhez felhasználjuk:

- a/ a tiszta komponensek kísérletileg meghatározott entalpiaértékeit [15];
- b/ a 12. ábrán látható egyensúlyi diagramokat;
- c/ a [7] egyenletekből származtatható analitikus összefüggéseket.

Közelítések és megfontolások:

- a/ a gőzfázisban az oldáshőt zérusnak vesszük /az irodalomban szokásos és megengedhető elhanyagolás/;
- b/ a folyadék- és gőzfázisban egyaránt elhanyagoljuk az entalpia nyomásfüggését. Az entalpia csak a hőmérséklet függvénye /a difenil és benzol esetében ez az elhanyagolás 0 + 3 % hibát okoz/;
- c/ az entalpiák zérus pontját  $t = 70\text{ C}^\circ$ -on kb. a difenil olvadáspontján választottuk meg.

A [7] egyenletekből származtatható összefüggések, amelyekkel számításokat végzünk, a következők:

$$q_{12} = (Y-X) \frac{RT^2}{Y(1-Y)} \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P_0} \left[ \frac{\text{cal}}{\text{Mól}} \right] \quad /29/$$

ahol

$q_{12}$  - 1 Mól-nyi /1/-es fázis képződéséhez szükséges hőmennyiség végtelen nagy mennyiségű /2/-es fázisból;

$X, Y$  - a folyadék, ill. gőz móltörtben kifejezett összetétele;  
[Mól/Mól]



$R, T, P_0$  - gázállandó [cal/Mól-fok], abszolút hőmérséklet [K°], a folyadék felett lévő összes nyomás [atm].

Más jellemzőkkel:

$$q_{12} = A \cdot T \Delta v_{12} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_Y \left[ \frac{\text{cal}}{\text{gr}} \right] \quad /30/$$

ahol

$A = 2,34 \cdot 10^{-2}$  [cal/cm.kp] - együttható ;

$T$  = hőmérséklet [K°] ;

$v'$  = a folyadékelegy fajtérfogata [cm<sup>3</sup>/gr]

$$v'' = \frac{Z_{\text{köz}} R T}{M_{\text{köz}} P_0} -$$

$v''$  - a gőzelegy fajtérfogata [cm<sup>3</sup>/gr] ;

$Z_{\text{köz}}$  - a közepes kompresszibilitási tényező,

$M_{\text{köz}}$  - a közepes molekulaszám;

$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_Y$  - adott  $Y$  összetételű gőzelegy nyomásának a hőmérséklet szerinti deriváltja.

A megszerkesztett diagram ellenőrizhető a

$$q_{21} = i'' - i' - (Y - X) \frac{\partial i'}{\partial X} \quad /31/$$

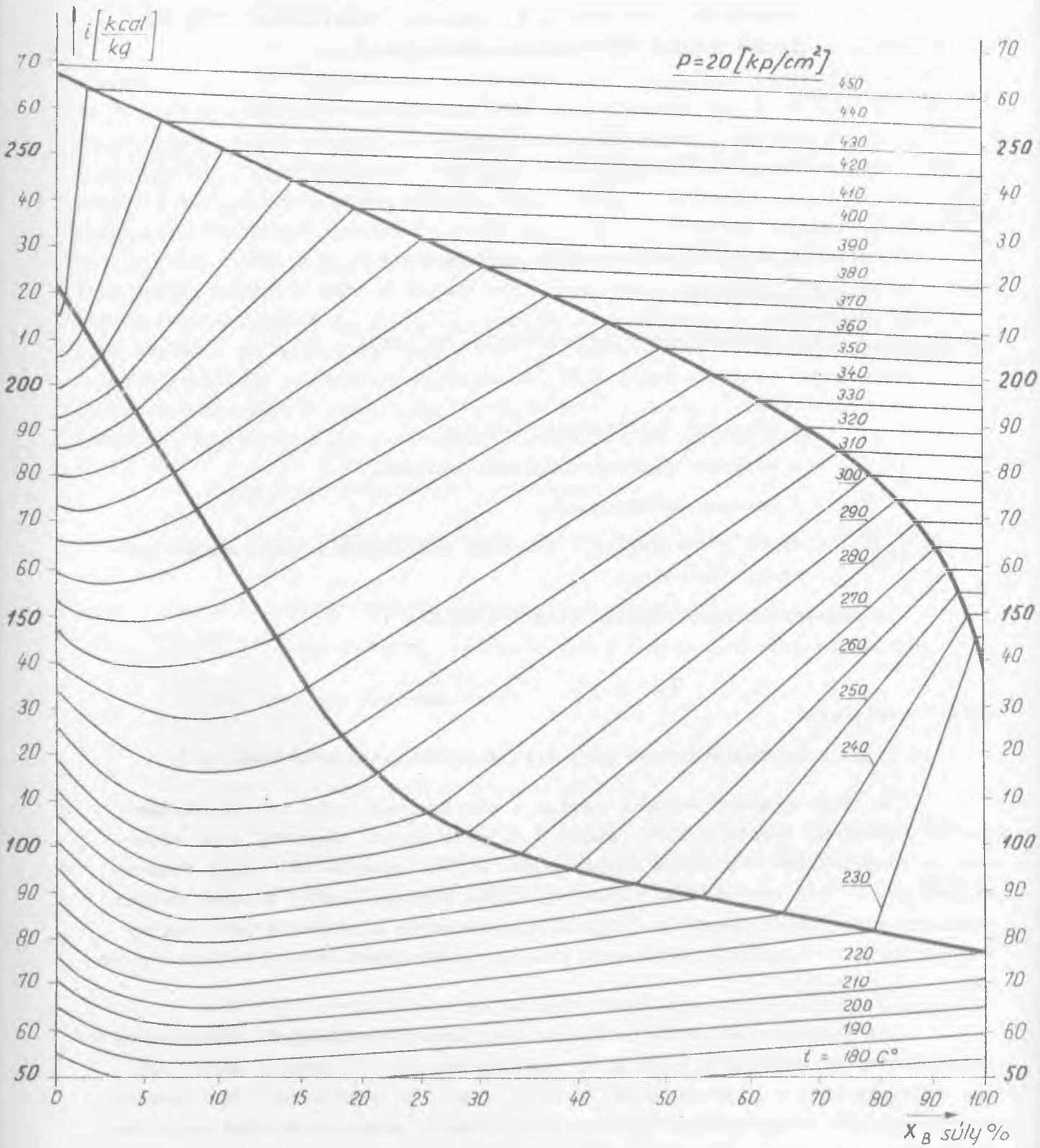
egyenlettel, ahol

$i'', i'$  - az összetartozó gőz, ill. folyadék entalpiák [cal/gr].

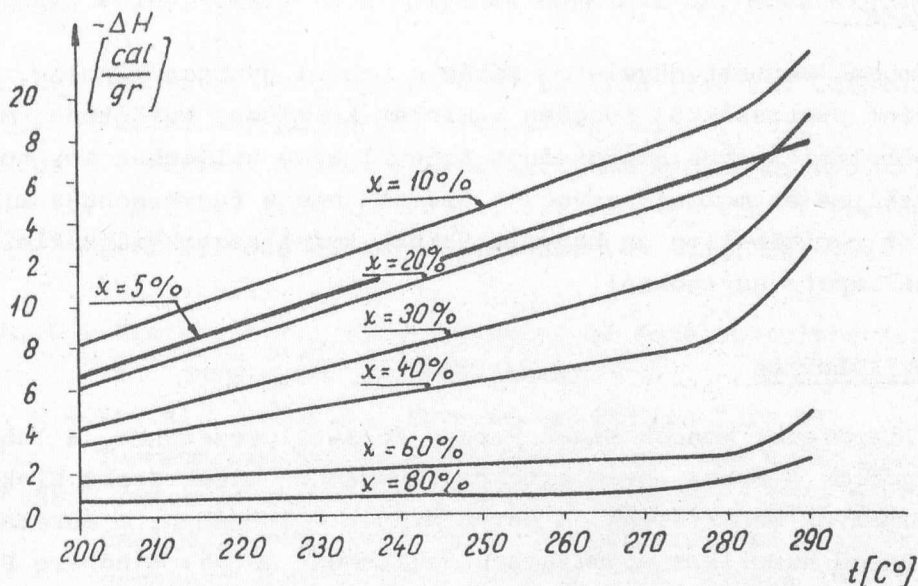
A /29/ egyenlet második tagját a gőzfázisbeli ideális viselkedés feltételezésével származtatták, ezért a difenil-benzol elegyénél csak valamelyik komponensben hig oldat esetén adott a /30/ egyenlettel közel azonos eredményt. A /30/ egyenletben ilyen közelítés nincsen, ezért a számításokat ezzel az egyenlettel végeztük. A grafikus deriválás ellenére a /31/ egyenlettel végzett ellenőrző számítások szerint az eltérések 5 - 8 % alatt maradnak.

Az entalpia-összetétel diagram /14. ábra/ készítésénél alkalmazott szerkesztési és számítási eljárás az irodalomban [6, 7] ismert, ezért azt nem részletezzük. A diagram, mint látható, csak  $P_0 = 20$  kp/cm<sup>2</sup> össznyomásra vonatkozik, de a nyomásfüggetlennek feltételezett entalpia-értékek segítségével bármilyen más - 20 kp/cm<sup>2</sup>-nél kisebb - nyomásra megszerkeszthető. /A megbízható extrapoláció  $P_0 = 22$  kp/cm<sup>2</sup>-ben korlátozza a maximális nyomást./

A diagramból leolvashatók, ill. kiszámíthatók az oldáshők. Ezek változását a hőmérséklet és koncentráció függvényében a 15. ábrára rajzoltuk fel.



14. ábra  
Entalpia-összetétel diagram,  $p = 20 \text{ [kp/cm}^2\text{]}$  nyomáson



15. ábra

Folyadék oldáshők az összetétel és hőmérséklet függvényében

#### Eredmények és következtetések

- 1/ A difenil-benzol elegy törésmutatója az összetétel és hőmérséklet lineáris függvénye. Összetételmérésre jól használható az Abbe-féle refraktométer.
- 2/ Az elegy, a szilárd-folyadék fázisátalakulás tartományában, ideális elegyként viselkedik. Az egyensúlyi görbe számítására felhasználhatók a /22/ egyenletek. A szilárd difenil oldásával létrejött elegy oldás közben erősen lehül. Szobahőmérsékleten a telített oldat koncentrációja 50/50 %.
- 3/ A folyadék-gőz fázisátalakulás tartományában az elegy viselkedése eltér az ideálistól.
- 4/ Az aktivitási tényező a teljes koncentráció-intervallumban pozitív, és leírható a harmadfokú Van Laar-egyenlettel.
- 5/ Az izoterm aktivitási tényező hőfokfüggése a Berg-egyenlettel számítható.
- 6/ A mérési eredmények kielégítik a Gibbs-Duhem egyenletet, a Redlich-féle stabilitási feltételeket és Herrington módszere szerint is termodinamikailag konzisztensek.
- 7/ Az elegy fugacitásának számítására a /27/ Berthelot-egyenlet használható.
- 8/ Az elegy tenziója a /28/ Antoine-típusú egyenlettel számítható, a teljes koncentráció intervallumban és hőmérséklet-intervallumban, ha a  $\zeta$  együtthatót a móltört szerinti összegezéssel számítjuk ki.

- 9/ Az entalpia-összetétel diagram a Bošnjaković-Kirillin módszerrel megszerkeszthető.
- 10/ Az eleggyel végzett műveletek során a benzol gyorsan párolog, ezért a megkívánt pontosságtól függően a minták kezelése: betöltése, mintavétel, összetételmérés, nagy gondosságot igényel azon túlmenően is, hogy robbanásveszélyes és mérgező anyag. A difenil magas fagyáspontja miatt a mérőeszközök technikailag is bonyolultabbak, mint szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú anyagoknál.

### Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok Szabó Ferenc főosztályvezetőnek, a lehetőségek biztosításáért. A munka során értékes tanácsokat adtak Szabó Elekné és Török Antal tudományos munkatársak. A berendezések építésében, a mérésekben és a nagymennyiségű numerikus számításban segítséget adtak: Windberg Péter és Kassitzky Miklósné technikusok, Rép Ferenc műszerész, valamint Körmendi Jenőné és Vuics Lászlóné kalkulátorok.

A dolgozat lektorálásáért köszönetet mondok Kósa Somogyi Istvánnak, a kémiai tudományok kandidátusának.

### I r o d a l o m

- [1] Organic Coolant Summary Report. IDO 11401 Dec. 1964.
- [2] Исследования по применению органических теплоносителей, и замедлителей в энергетических реакторах. Атомиздат, Москва 1964.
- [3] Allen, P.W., Everett, D.H., Penney, M.F.: The Thermodynamics of Hydrocarbon Solutions. Proc.Roy.Soc. A 212, 164 /1952/
- [4] Baxendale, J.H., Enustun, B.V., Stern, J.: A Thermodynamical Investigation of the System Benzene-Diphenyl. Trans.Roy.Soc. A243, 169 /1951/
- [5] Karapetyanc, M.H.: Kémiai termodinamika, Akad.Kiadó, Bp. 1951.
- [6] Кириллин В.А. и Шейдлин А.Е.: Термодинамика растворов. Госэнергоиздат. Москва-Ленинград, 1956
- [7] Bošnjaković F.R.: Technische Thermodynamik. Verlag von Theodor Steinkopff. Dresden und Leipzig, 1951.
- [8] Hildebrand, J.H., Scott, R.L.: Solubility of Nonelectrolytes, New York, 1950.

- [9] Hála, Pick, Fried, Vilim: Gőz-folyadék egyensúlyok, Műsz.Könyvkiadó, Bp., 1965.
- [10] Handbook of Chemistry and Physics 40<sup>th</sup> Edition 1958-59. Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland, Ohio.
- [11] Erdey-Gruz T.: Fizikai-kémiai praktikum. Tankönyvkiadó, Bp., 1955.
- [12] Othmer, D.F., Silvis, S.J. and Spiel, A.: Composition of Vapours from Boiling Binary Solutions. Ind. Eng. Chem. 44, 1864-1872 /L952/
- [13] Redlich, O., Kister, A.T.: Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions. Ind. Eng. Chem. 40, 341 /1948/
- [14] Hougen, O.A. et.al.: Chemical Process Principles Part II. Thermodynamics. John Wiley and Sons. New York, London 1959.
- [15] Исследование дифенила и бензола в качестве рабочего тела ядерных энергетических установок. Государственный Комитет по использованию атомной энергии СССР. Москва 1965.
- [16] Ruber, D.A., Hoehne, J.C.: Pool Boiling Investigation of Benzene, Diphenyl and Benzene-Diphenyl Mixtures under Pressure, NAA-SR-6681.
- [17] Clarke, J.F., McChesney, M.: The Dynamics of Real Gases. London, Butterworths, 1964.
- [18] Kafarov, V.V.: Az anyagátadás alapjai. Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1967.
- [19] Кутателадзе С.С. - Боришанский В.М.: Справочник по теплопередаче. Госэнергоиздат. Москва-Ленинград 1958.
- [20] Варгафтик Н.Б.: Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Ф.М. Москва 1963.
- [21] Wohl, K.: Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems. American Inst. of Chem. Eng. Transactions. Vol. XLII. 1946.
- [22] Крель Э.: Руководство по лабораторной ректификации И.Л. Москва 1960.
- [23] Багатуров С.А.: Курс теории перегонки и ректификации Научно-техн. Изд. Москва 1954
- [24] Dr.Nyul Gy.: Többkomponensű és nem-ideális folyadékkelegyek leparlása. Mérnöktovábbképző Intézet, 1954.
- [25] Harmathy T.: Folyadékok fizikai-kémiája. Mérnöki Továbbképző Intézet, Bp. 1956.
- [26] Erdey-Gruz T.: Elméleti fizikai kémia I. Tankönyvkiadó, Bp. 1952.
- [27] Erdey-Gruz T.: Elméleti fizikai kémia II. Tankönyvkiadó, Bp. 1954.

- [28] Dr. Burger J.: Fizikai kémia. Felsőoktatási Jegyzetellátó Vállalat, Bp. 1966.
- [29] Erdey-Gruz T.: A fizikai kémia alapjai. Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1963.
- [30] Perry, J.H.: Chemical Engineers Handbook. McGraw Hill, New York, London, Toronto, 1964.

érkezett: 1967. aug. 14.  
KFKI Közl., 15.évf. 5.szám, 1967.

Valamely anyag fajtsúlyát adott hőmérsékleten és nyomáson (fajtsúly) elég könnyű adott összetétel mellett a következő egyenlettel lehet leírni:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{V_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T}$$

Az egyenlet jobboldalának vizsgálata az adott térfogatú edényben (piézometrikus) történő fajtsúlyméréshez vezet, amely során a hőmérséklet és a térfogat változása miatt a fajtsúly meghatározása nem pontos.

## A DIFENIL-BENZOL ELEGY TERMODINAMIKAI VIZSGÁLATA II.

Fajsúly

Irta: Szabados László

### Összefoglalás

Meghatároztuk a difenil-benzol folyadékelegy fajtsúlyát 20-400 °C hőmérsékletintervallumban. A fajtsúlyból számolható móltérfogatok vizsgálata azt mutatja, hogy nem érvényesül az elegyszabály. Az eltérés a teljes elegysorban és hőmérsékletintervallumban negatív.

### Bevezetés

Folyadékok fajtsúlyának meghatározására számos módszer ismeretes. Ezek segítségével a fajtsúlyt nagy pontossággal, széles hőmérsékletintervallumban meg lehet határozni. Jelen dolgozatban egy ún. piezometrikus fajtsúlymérőt mutatunk be, amellyel a difenil, a benzol és különböző összetételű difenil-benzol elegyek fajtsúlyát határoztuk meg a hőmérséklet függvényében.\*/ A mérés lényege az, hogy egy, a vizsgált folyadékkal szobahőmérsékleten teletöltött állandó és ismert térfogatú edényből a folyadék hőtágulásának megfelelő mennyiséget kiengedünk, és ennek súlyát precíziós mérlegen megmérjük. Így, a súlymérésre visszavezetett fajtsúlymérés nagy pontosságú lesz, ha az edény térfogatát, valamint az elegy fajtsúlyát a betöltési hőmérsékleten elegendő pontossággal ismerjük. Az edény térfogatát levegőmentes desztillált vízzel határoztuk meg úgy, hogy teljesen megtöltöttük folyadékkal, majd a teljes mennyiséget kiengedtük és a folyadék súlyát megmértük. Precíziós mérésekből ismert víz-faj-térfogattal az edény térfogata pontosan meghatározható. A fajtsúlyt a betöltési hőmérsékleten piknométerrel határoztuk meg.

Az adatok azt mutatják, hogy az elegyfajtsúly a teljes elegyedési sorban nagyobb, mint ami az elegyszabályból következne.

\*/ A felhasznált anyagok /difenil, benzol/ tisztasági adatai azonosak a [3] dolgozatban megadott adatokkal.

## 1. A mérés elvi megfogalmazása

Valamely anyag fajsúlyát adott hőmérsékleten és nyomáson /folyadék-  
elegy knél adott összetétel mellett/ a következő egyenlettel lehet leírni:

$$\rho(t, P, x) = \frac{G(t, P, x)}{V(t, P)} \quad /1/$$

Az egyenlet jobboldalának számlálójára az adott térfogatú edénybe /piezométerbe/ töltött folyadék sulya, adott  $t$  hőmérséklet,  $P$  nyomás és  $x$  összetétel mellett. A nevező az edény térfogatát jelenti ugyanazon nyomáson és hőmérsékleten.

Az edényben lévő anyag sulya a következőképpen számítható:

$$G(t, P, x) = \rho(t_0, P_0, x) \cdot V(t_0, P_0) - \sum (G_M - G_B) \quad /2/$$

ahol

$\rho(t_0, P_0, x)$  - az edénybe töltött elegy fajsulya  $t_0$  hőmérsékleten,  $P_0$  nyomáson és  $x$  összetétel mellett, tehát a töltési hőmérsékleten és nyomáson [ $\text{gr}/\text{cm}^3$ ];

$V(t_0, P_0)$  - az edény térfogata a töltési hőmérsékleten és nyomáson [ $\text{cm}^3$ ];

$\sum G_M$  - a hőmérséklet növekedésének megfelelően, az edényből kien-  
gedett folyadék összes sulya [ $\text{gr}$ ];

$\sum G_M$  - a hőmérséklettel változó ballaszt suly [ $\text{gr}$ ] /mint később lát-  
ni fogjuk, az egyenletnek ez a tagja csak század százaléknyi  
hibát okoz, ezért a numerikus számításnál elhanyagoljuk/.

Az edény térfogata a hőmérséklet és nyomás függvénye. Adott hőmér-  
sékleten a nyomás hatására bekövetkező térfogatváltozás - mivel az edény fal-  
vastagságát éppen emiatt 25 mm-re választottuk - zérusnak vehető. Az edény  
térfogata tehát csak a hőmérséklet függvénye:

$$V(t) = V_{20} [1 + 3\alpha(t - 20)] \quad /3/$$

ahol

$V_{20}$  - az edény térfogata  $t = 20^\circ \text{C}$  hőmérsékleten [ $\text{cm}^3$ ];

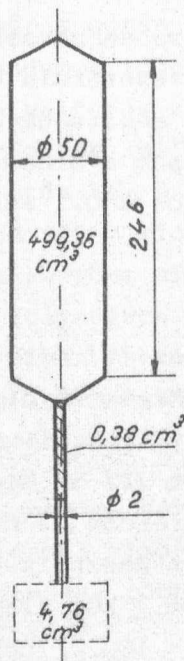
$\alpha$  - az edény anyagának lineáris hőtágulási együtthatója. Az e-  
dény anyaga KOR-5 jelű rozsdamentes acélból volt, amelyre  
jólismert a lineáris hőtágulási együttható.

Mi az  $\alpha = 17 \cdot 10^{-6}$  értéket használtuk a számításához.

## 2. Az edény térfogatának meghatározása

Az edény /1. ábra/ térfogatát desztillált vízzel határoztuk meg úgy,





1. ábra  
Mérőedény

hogy teljesen teletöltöttük folyadékkal, majd az egész mennyiséget kiengedtük és a súlyát megmértük. Mivel a víz fajsúlya nagy pontosságu mérésekből ismert, ezért az edény térfogatát pontosan ki lehet számítani. A desztillált vizet, a vákuumra leszivott edénybe való betöltés előtt, vizsugár-szivattyúval gáztalanítottuk. Avégett, hogy a teljes folyadékmennyiséget kiengedjük az edényből, a berendezést felfűtöttük olyan hőmérsékletre, ahol a telítési nyomás  $5-10 \text{ kp/cm}^2$ . Az üritőszelepet addig tartottuk nyitva, amig azon csak folyadék folyt ki, majd elzártuk és leolvastuk a bentmaradt gőz nyomását. A gőz fajtérfogatának ismeretében pontosan ki lehetett számítani a bentmaradt víz súlyát.

Az edény térfogatára kapott értékek /a ballaszt térfogatokat is beleértve/ három mérési sorozatból:  $503,56 \text{ cm}^3$ ,  $504,32 \text{ cm}^3$ ,

$504,47 \text{ cm}^3$ , a három mérés számtani átlaga:

$$V_{20}^x = 504,12 [\text{cm}^3]$$

A ballaszt térfogatok összege ugyancsak három mérés átlagából:

$$V_B = 4,76 [\text{cm}^3]$$

A mérőedény térfogata tehát  $20 \text{ C}^0$ -os hőmérsékleten:

$$V_{20} = 499,36 [\text{cm}^3]$$

A ballaszt térfogat az edény térfogatának  $0,95 \%$ -a.

A hőfokkal változó ballaszt térfogata  $0,39 \text{ cm}^3$ , tehát az edény térfogatának  $0,08 \%$ -a. Mivel a kapilláris átlagos hőmérsékletére a hőfok-intervallum felét -  $200 \text{ C}^0$ -ot - vehetjük és a fajsúlyváltozás  $200 \text{ C}^0$ -ra kb  $20 \%$ , az abból származó hiba, hogy a ballaszt térfogat hőmérsékletét a mérőedény hőmérsékletén vesszük, kb.  $0,08 \text{ cm}^3$ -nyi hibát okoz, amely az edény térfogatának  $0,016 \%$ -a. Ez azt jelenti, hogy a /2/ egyenlet utolsó tagja elhanyagolhatóan kicsiny.

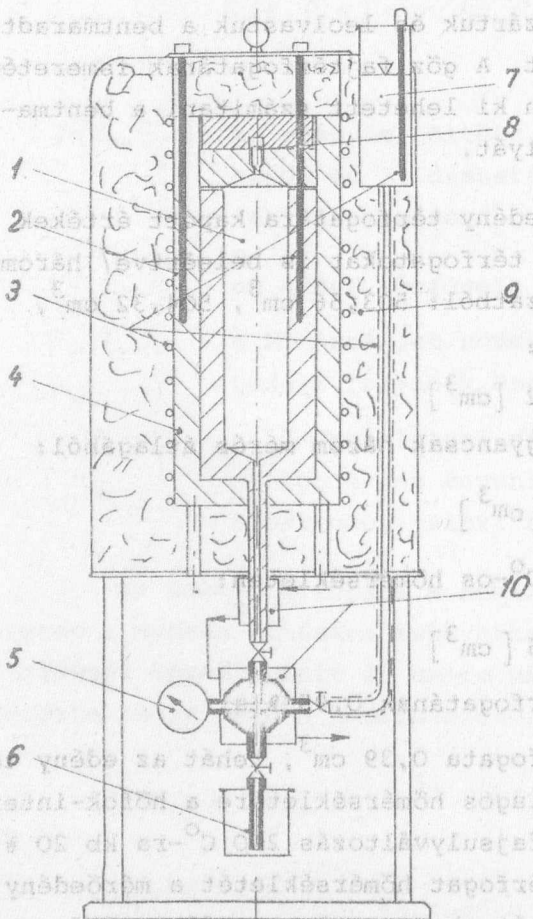
A térfogat-meghatározás maximális relatív hibája - fentiek alapján - az átlagos térfogattól való maximális eltérés:  $0,11 \%$ .

### 3. Fajsúlymérés szobahőmérsékleten

A /2/ egyenletben szerepel az elegy fajsúlya szobahőmérsékleten, /töltési hőmérsékleten/ ezért a benzol, ill. különböző összetételű elegyek fajsúlyát 20-26 C<sup>o</sup> hőmérsékletintervallumban piknométer segítségével mértük. Mivel a módszer jól ismert, ezért sem a mérést, sem a hibaanalízist nem részletezzük. Gondosan végzett méréseknél a mérés hibája 0,1 %-ra vehető.

### 4. Mérőberendezés

A mérőberendezés vázlatát a 2. ábrán látható. /Az /1/ mérőedény vastagfalú és KOR-5 jelű acélból készült. A homogén hőmérsékletmező biztosítása céljából az edényt vastagfalú vörösréz köpennyel /4/ vettük körül. Az egyik



2. ábra

Mérőberendezés vázlatát  
1- mérőedény; 2- ellenálláshőmérők;  
3- fűtés; 4- vörösréz köpeny; 5- manométer; 6- folyadékgyűjtő edény;  
7- töltőedény; 8- légtelenítő; 9- hőszigetelés; 10- hűtő-fűtő köpeny

ellenálláshőmérőt /2/ az elegy hőmérsékletének mérésére, a másikat hőfokszabályozáshoz használtuk. Az ellenálláshőmérőket két alapponton / $t = 0 \text{ C}^o$  és  $t = 100 \text{ C}^o$ / ellenőriztük, és a szabvány eltéréseken belüli értékeket kaptunk. A difenil magas olvadáspontjára való tekintettel a töltőedényt, a töltővezetéket és egyéb szerelvényeket fűtéssel láttuk el. A berendezést a bemérő kísérletek során 200 kp/cm<sup>3</sup> nyomáson ellenőriztük. A töltés, az ürités és a tisztítás egyszerűen és gyorsan elvégezhető.

### 5. Mérés és mérési eredmények

A méréseket  $x_D = 0$  suly % /benzol/, 25, 50, 75 és 100 suly % /difenil/ összetételű elegyekre végeztük el 20-400 C<sup>o</sup> hőmérséklet intervallumban, ill. az összetételtől függő telítési hőmérsékletektől a  $T_R = T/T_{KR} = 0,95$  értékekig. A mérést a benzol fajsúlyának mérésével kezdtük, és visszakaptuk az irodalomban [1] legjobbnak tartott adatokat úgy, hogy a negyedik tizedesben az eltérés  $\pm 2-3$  volt /néhány tized százalékos pontosság/. Ez egyben a berendezés bemérését is jelentette, és

igazolta, hogy ezzel a módszerrel 0,5 százalék alatti mérési pontosság elérhető. A mérés során iróműszerrel regisztráltuk azt, hogy van egy olyan 10-15 szekundumos időtartam, amely alatt a hőmérséklet gyakorlatilag nem változik /a változás század  $C^{\circ}$ -okra tehető/. Az ellenálláshőmérőn mért hőmérsékletet akkor kell leolvasni, amikor a hőmérséklet tuljut a maximumon /a maximum után kb. 5 sec-al/. Ez a hőmérséklet a folyadék hőmérséklete A célból, hogy az edény mindig "tele" legyen, a folyadékot addig engedték ki, amíg az /5/ nyomásmérő a mindenkori tenziónál kb. 5-10  $kp/cm^2$ -rel többet nem mutatott. Minthogy a folyadékok fajsulya csak kis mértékben függ a nyomástól, ez a nyomástöbblet ilyen pontosságú méréseknél is elhanyagolható hibát okoz. A rozsdamentes acélból készült /6/ folyadékgyűjtő edény sulya 200,00 gr volt. A kifolyt folyadék sulyát 0,05 gr pontossággal /az osztás fele/ mértük meg.

Szobahőmérsékleten folyékony mintáknál /25 és 50 %/ a pontosság a mintakészítésnél elkövetett hibával romlik. A kifolyó minták összetételét /refraktométeren/ többször ellenőriztük.

Difenilben - szobahőmérsékleten - túltelített oldatoknál /75 és 100%/ a töltési fajsulyt úgy határoztuk meg, hogy az edényt feltöltöttük, majd a teljes mennyiséget kiengedtük és sulyát megmértük. Ebben a tartományban a mérési pontosság tovább romlott, mivel a berendezést  $70 C^{\circ}$  fölé kellett fűteni, és emiatt a koncentrációváltozás a benzol illékonyága miatt nagyobb volt.

A mérési pontokat a 3.ábrára vittük fel, és azokra a legkisebb négyzetek módszerével a következő függvényt illesztettük:

$$\gamma(t) = at^2 + bt + c \quad /5/$$

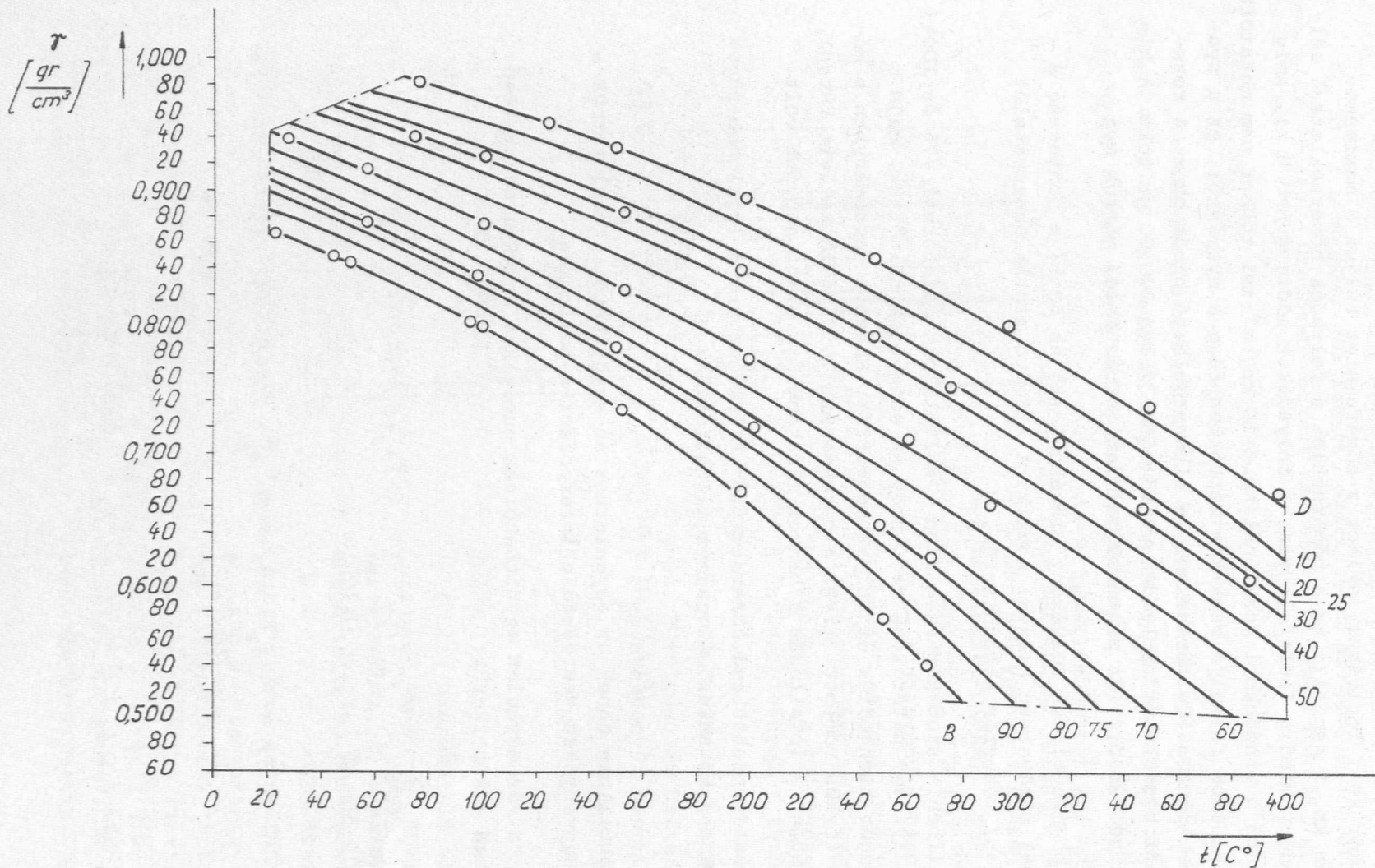
A továbbiakban ennek az egyenletnek az együtthatóit közelítettük a koncentráció függvényében Newton-féle interpolációs polinommal.

Ezzel az /5/ egyenlet együtthatóinak numerikus értékei célszerűen rendezett alakban a következők:

$$a = 10^{-4} (0,20096 \cdot 10^{-8} \cdot X_B^4 - 0,44597 \cdot 10^{-6} \cdot X_B^3 + 0,27168 \cdot 10^{-4} \cdot X_B^2 - 0,04159 \cdot 10^{-2} \cdot X_B - 0,01380)$$

$$b = 10^{-2} (-0,58155 \cdot 10^{-8} \cdot X_B^4 + 1,3219 \cdot 10^{-6} \cdot X_B^3 - 0,84845 \cdot 10^{-4} \cdot X_B^2 + 0,09078 \cdot 10^{-2} \cdot X_B - 0,03280)$$

$$c = 0,24853 \cdot 10^{-8} \cdot X_B^4 - 0,56160 \cdot 10^{-6} \cdot X_B^3 + 0,36047 \cdot 10^{-4} \cdot X_B^2 - 0,1817 \cdot 10^{-2} \cdot X_B + 1,0145$$



3. ábra Elegyfajsúly, a hőmérséklet és a súlyszázalékban kifejezett összetétel függvényében

I. táblázat

$t \backslash x_B$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
20	1,007	0,993	0,980	0,969	0,957	0,945	0,931	0,916	0,900	0,884	0,869
30	1,003	0,989	0,975	0,963	0,950	0,937	0,923	0,908	0,893	0,878	0,863
40	0,999	0,985	0,971	0,957	0,943	0,929	0,915	0,900	0,885	0,870	0,856
50	0,995	0,980	0,965	0,951	0,936	0,921	0,907	0,892	0,877	0,862	0,848
60	0,990	0,975	0,960	0,944	0,929	0,913	0,898	0,883	0,868	0,854	0,840
70	0,985	0,970	0,954	0,938	0,921	0,905	0,889	0,874	0,859	0,845	0,831
80	0,979	0,965	0,948	0,931	0,913	0,896	0,880	0,865	0,850	0,836	0,822
90	0,974	0,959	0,942	0,924	0,905	0,887	0,871	0,855	0,840	0,826	0,812
100	0,968	0,953	0,935	0,916	0,897	0,879	0,861	0,845	0,830	0,816	0,801
110	0,962	0,946	0,928	0,908	0,889	0,869	0,852	0,835	0,820	0,805	0,790
120	0,955	0,940	0,921	0,901	0,880	0,860	0,842	0,825	0,809	0,794	0,778
130	0,949	0,933	0,913	0,893	0,871	0,851	0,831	0,814	0,798	0,782	0,766
140	0,942	0,925	0,906	0,884	0,862	0,841	0,821	0,803	0,786	0,770	0,754
150	0,934	0,918	0,897	0,875	0,852	0,831	0,810	0,791	0,774	0,757	0,740
160	0,927	0,910	0,889	0,866	0,843	0,821	0,800	0,780	0,761	0,744	0,727
170	0,919	0,902	0,880	0,857	0,834	0,811	0,789	0,768	0,749	0,730	0,712
180	0,911	0,893	0,871	0,848	0,824	0,800	0,777	0,756	0,735	0,716	0,697
190	0,902	0,884	0,862	0,838	0,814	0,789	0,766	0,743	0,722	0,702	0,681
200	0,894	0,875	0,853	0,828	0,803	0,778	0,754	0,731	0,708	0,686	0,665
210	0,885	0,865	0,843	0,818	0,793	0,767	0,742	0,717	0,694	0,671	0,648
220	0,876	0,855	0,833	0,808	0,782	0,756	0,729	0,704	0,679	0,655	0,631
230	0,866	0,845	0,822	0,797	0,771	0,744	0,717	0,690	0,664	0,638	0,613
240	0,856	0,835	0,812	0,787	0,760	0,733	0,705	0,677	0,648	0,621	0,595
250	0,846	0,824	0,801	0,775	0,749	0,721	0,692	0,662	0,632	0,603	0,575
260	0,836	0,813	0,789	0,764	0,737	0,709	0,679	0,648	0,616	0,585	0,556
270	0,825	0,802	0,778	0,753	0,726	0,697	0,665	0,633	0,599	0,567	0,536
280	0,814	0,790	0,766	0,741	0,714	0,684	0,652	0,618	0,582	0,548	0,515
290	0,803	0,778	0,754	0,729	0,701	0,671	0,638	0,602	0,565	0,528	
300	0,792	0,766	0,741	0,716	0,689	0,658	0,624	0,587	0,547	0,508	
310	0,780	0,753	0,728	0,704	0,676	0,645	0,610	0,571	0,529		
320	0,768	0,740	0,715	0,691	0,664	0,632	0,596	0,555	0,510		
330	0,755	0,727	0,702	0,678	0,651	0,619	0,581	0,538	0,491		
340	0,743	0,713	0,689	0,665	0,638	0,605	0,566	0,521			
350	0,731	0,699	0,675	0,651	0,624	0,591	0,551	0,504			
360	0,718	0,685	0,660	0,637	0,611	0,577	0,536	0,487			
370	0,704	0,670	0,646	0,623	0,597	0,563	0,522				
380	0,691	0,656	0,631	0,609	0,583	0,548	0,520				
390	0,677	0,640	0,616	0,594	0,568	0,534	0,506				
400	0,663	0,625	0,601	0,580	0,554	0,519	0,472				

A fenti együtthatókkal számolt fajsúly-értékek a 3. ábrán /folyamatos vonallal kihuzott görbék/, ill. az I. táblázatban láthatók a benzol sulyszázalékban kifejezett összetétel és a hőmérséklet függvényében.

A hibaanalízis alapján az I. táblázatban közölt fajsúly-értékek maximális relatív hibája a mért koncentrációknál  $\pm 1,5 \%$ .

### 6. A mérés termodinamikai értékelése

Előző dolgozatunkban [3] láttuk, hogy a difenil-benzol elegy viselkedése eltér az ideálistól, és az elegyképződés exoterm hőeffektussal jár. Várható, hogy a folyadékfázisbeli móltérfogatoknál sem érvényesül az addiciós törvény. Az I. főtétel alapján a hőeffektusban a térfogati munka is szerepel, amely az entalpia megváltozásához vezet.

Más folyadékelegyekkel kapcsolatos vizsgálatoknál is tapasztaltak a hőeffektus mellett térfogati effektust is. Viz-etanol rendszer esetében [4] - szobahőmérsékleten - az elegyedés exoterm folyamat útján megy végbe, a térfogatoknál pedig kontrakciót észleltek. Magasabb hőmérsékleteken bizonyos koncentrációk mellett azonban a folyamat endoterm lesz.

A difenil-benzol elegy fajsúlyából számítható móltérfogatokkal a fentihez hasonló analízist végzünk, a parciális moláris térfogatok felhasználásával. A termodinamikai elméletből következik, hogy a parciális moláris mennyiségekre érvényes az addiciós törvény, tehát az elegy fajtérfogata adott hőmérsékleten:

$$V = X_B \bar{V}_B + (1 - X_B) \bar{V}_D \quad /6/$$

ahol

$\bar{V}_B, \bar{V}_D$  - a benzol, ill. difenil parciális móltérfogata az  $X_B$  móltörtű elegyben, adott hőmérsékleten.

A Gibbs-Duhem egyenlet, amelyet [3] -ban - /14/ egyenlet - az aktivitási tényezőkkal fejeztünk ki, a következő alakban is felírható:

$$X_B d\bar{V}_B + (1 - X_B) d\bar{V}_D = 0 \quad /7/$$

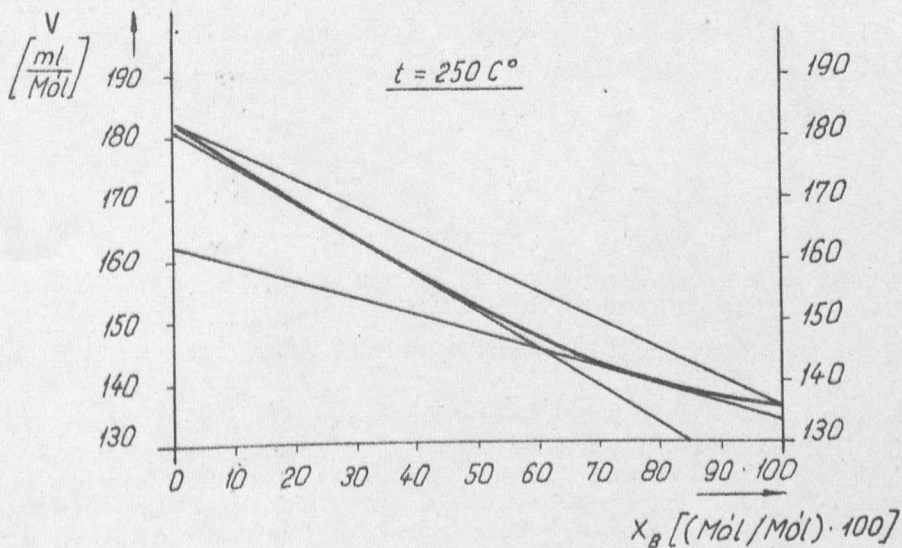
Fenti két egyenletből a parciális móltérfogatra levezethető egyenletek:

$$\left. \begin{aligned} \bar{V}_B &= V - (1 - X_B) \frac{dV}{dX_B} \\ \bar{V}_D &= V + X_B \frac{dV}{dX_B} \end{aligned} \right\} \quad /8/$$

Amennyiben tehát adott hőmérsékleten ismerjük a móltérfogat változását a koncentráció függvényében, a parciális móltérfogatok a /8/ egyenletekből könnyen kiszámíthatók. Az egyenletekből látszik, hogy valamely parciális moláris mennyiség grafikus meghatározása úgy történik, hogy az adott jellemző - koncentráció görbéhez valamely adott összetételnél érintőt húzunk, amely az ordináta tengelyekből kimetszi a keresett parciális moláris jellemzőket. /Az  $X_B = 0$  és 1 helyen./

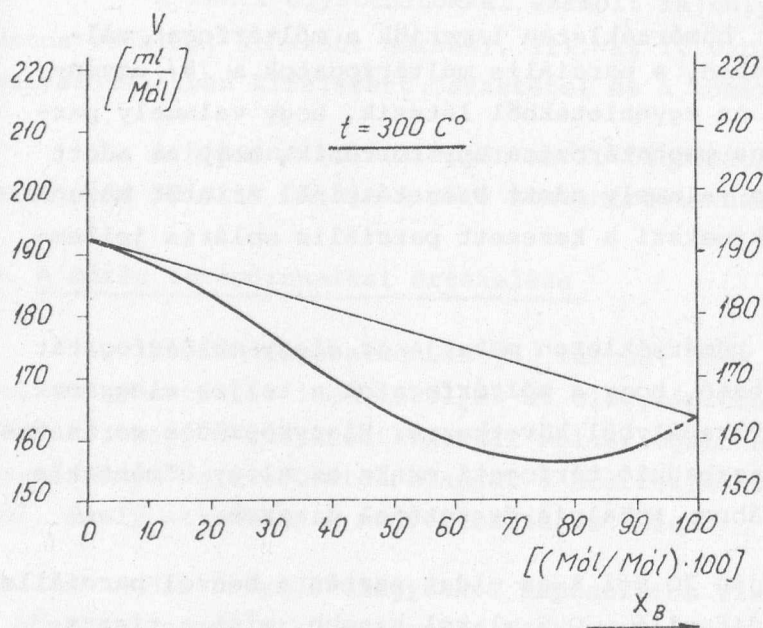
A 4. ábra  $t = 250\text{ C}^\circ$  hőmérsékleten mutatja az elegy móltérfogatát az összetétel függvényében. Látható, hogy a móltérfogatok a teljes elegysorra kisebbek, mint ahogy az elegyszabályból következne. Elegyképződés során tehát kontrakció lép fel, és a felszabaduló térfogati munka az elegy hőmérsékletét növeli. / [3] dolgozat, 14. ábra. Entalpia-összetétel diagram. /

A 4. ábra adatai alapján 20 mól %-os oldat esetén a benzol parciális móltérfogata  $\sim 14,5$  ml-rel, a difenilé  $\sim 0,5$  ml-rel kisebb, mint a tiszta anyagok móltérfogatai. Kontrakciót tapasztaltunk  $t = 100$  és  $170\text{ C}^\circ$  hőmérsékleteken is, de kisebb abszolút értékekkel, amely az említett entalpia-összetétel diagram alapján előre várható volt. Magasabb hőmérsékleteken /pl.  $t = 300$  és  $400\text{ C}^\circ$ -on/ ugyancsak kontrakciót tapasztalunk, de a fajtérfogat-koncentráció görbének az  $X_B \approx 40$  mól %-nál inflexiója van, ami azt jelenti, hogy a difenil parciális móltérfogata nagyobb, a benzolé kisebb, mint a tiszta komponensek móltérfogatai ugyanezen hőmérsékleteken /5. ábra/.



4. ábra

Az elegy móltérfogata  $t = 250\text{ C}^\circ$  hőmérsékleten



5. ábra

Az elegy móltérfogata  $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten

### Következtetések

1/ A dolgozatban leírt mérőberendezés alkalmas folyadékok fajsúlyának pontos meghatározására /elérhető mérési pontosság kisebb, mint 0,5 %/ 20 - 400  $^{\circ}\text{C}$  hőmérséklet intervallumban. A mérőedény térfogatának megválasztásánál fontos szempont, hogy a ballaszttérfogat az edény térfogatának legfeljebb 1%-a legyen. Az edény térfogatának hőfokfüggése leírható a /3/ egyenlettel, a nyomáskorrekció pedig elhanyagolható.

2/ Az elegy-fajsúly nem számolható az addíciós törvény szerint, mert 250-400  $^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékleteken az eltérés az addíciós törvénytől jelentős. Térfogatváltozása a teljes elegyben és hőmérsékletintervallumban negatív. felszabaduló térfogati munka az elegyet felmelegíti.

### Köszönetnyilvánítás

A mérések végrehajtásában nyújtott segítségükért köszönet illeti Windberg Péter és Kassitzky Miklósné technikusokat. A dolgozat lektorálásáért köszönetet mondok Kósa Somogyi Istvánnak, a kémiai tudományok kandidátusának.

### I r o d a l o m

- [1] Варгафтик И.Б.: Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Ф.М. Москва. 1963.
- [2] Отчет № 103. Московский Энергетический Институт. Москва. 1963.
- [3] Szabados L.: A difenil-benzol elegy termodinamikai vizsgálata. I.Fázis-egyensúly, KFKI Közl. 15, 283 /1967/
- [4] Erdey-Gruz T.: Elméleti fizikai kémia II. Tankönyvkiadó, Bp. 1954.
- [5] Erdey-Gruz T.: A fizikai kémia alapjai, Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1963.
- [6] Karapetyanc, M.H.: Kémiai termodinamika, Akad.Kiadó, Bp. 1951.
- [7] Кутателадзе С.С. - Боршанский В.М.: Справочник по теплопередаче. Госэнергоиздат. Москва, Ленинград. 1958.
- [8] Кириллин В.А. - Шейдлин А.Е.: Исследования термодинамических свойств. Госэнергоиздат. Москва, Ленинград. 1963.

Érkezett: 1967. aug. 14.

KFKI Közl., 15.évf. 5.szám, 1967.