

УДК 621.436

Н.Г. Куць, Л.И. Гречихин

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В ГАЗООБРАЗНОМ, ЖИДКОМ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИЯХ

Показана несостоятельность применения уравнения теплопроводности для получения распространения тепла в разных средах. Применение вектора Умова позволяет решать теплопроводные задачи в любых средах, задавая среду и величины потоков тепла на границах раздела.

Ключевые слова: теплопроводность, уравнение теплопроводности, вектор Умова, агрегатные состояния

Рис. 3. Форм. 25. Табл. 2. Лит. 6.

Н.Г. Куць, Л.И. Гречихин

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ У ГАЗОПОДІБНОМУ, РІДКОМУ І ТВЕРДОМУ СТАНІ

Показана неспроможність застосування рівняння теплопровідності для отримання поширення тепла в різних середовищах. Застосування вектора Умова дозволяє вирішувати теплопровідні завдання в будь-яких середовищах, задаючи середу і величини потоків тепла на межах розділу.

Ключові слова: теплопровідність, рівняння теплопровідності, вектор Умова, агрегатні стани.

N. Kuts , L. Hrechyhyn

THERMAL CONDUCTIVITY IN GASEOUS, LIQUID AND SOLID STATES

It was shown the inconsistency of the applying of the heat equation for heat distribution in different environments. Using of the Umov's vector can solve the heat transfer problems in any environments, setting the environment and values of the heat fluxes at the interfaces.

Key words: thermal conductivity, heat conduction equation, Umov's vector, aggregate states.

Введение. Классическая теория теплопроводности была разработана Фурье, который показал, что такое явление можно описать следующим уравнением [1]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \quad (1)$$

где $\chi \cong \bar{l} / c_v \rho$ - коэффициент температуропроводности пропорциональный длине свободного пробега \bar{l} и обратно пропорционален удельной теплоемкости c_v и плотности среды ρ , т.е., зависящий от материала и его физического состояния и может быть определен в каждом конкретном случае чисто опытным путем и поэтому не является универсальной постоянной величиной. Кроме этого решение дифференциального уравнения вида (1) возможно при наличии заданных граничных и начальных условий. Если для однородного и изотропного материала можно задать эти условия и их как-то проконтролировать, то для неоднородных, анизотропных, а тем более для многослойных сред разных структур и агрегатных состояний это практически осуществить не возможно.

Цель и задачи исследования. При разогреве и остывании среды определенного агрегатного состояния вдоль выбранного направления распространяется тепло. Тепло – это внутренняя энергия, которая распределена по разным степеням свободы. В каждом агрегатном состоянии реализуются вполне конкретные степени свободы, которые реагируют на внешнее воздействие по-разному. В этой связи возникает *цель*: разработать более общую модель распространения тепла в разных средах с учетом присущих данной среде всех физических и химических свойств. Цель может быть достигнута путем решения следующих задач:

- при распространении тепла учитывать не только атомно-молекулярную структуру рассматриваемой среды, но и ее кластерную структуру;
- распространение тепла следует рассматривать не с позиций температуропроводности, а с позиций распространения тепловой энергии по заданной среде;
- теплоемкость рассматривать с учетом вероятности возбуждения степеней свободы для каждой частиц, формирующих среду;
- распространение тепла рассматривать с учетом изменения агрегатного состояния, структуры среды и ее теплоемкости от температуры;
- выяснить, какие процессы теплообмена происходят на границах раздела разных агрегатных состояний.

Основная часть. Газообразная среда. Применительно к газам уравнение теплопроводности (1) решается с учетом эмпирической формулы предложенной Эконом [1]

$$\bar{l} = 10^2 \frac{\eta c_v}{M} \left(1 + \frac{9R}{4c_v} \right), \quad (2)$$

где η - динамическая вязкость, M - молярная масса и R - универсальная газовая постоянная. Как меняется динамическая вязкость газовой среды и удельная теплоемкость в зависимости от температуры, остается вне рассмотрения. Относиться к эмпирическим формулам при более глубоком рассмотрении процесса теплопередачи следует осторожно.

Общая задача распространения тепла в газах с применением молекулярно-кинетической теории решена достаточно убедительно. В результате получен закон распространения тепла в виде

$$Q = K \frac{dT}{dl} St, \quad (3)$$

Здесь $K = \frac{1}{3} \rho c_v \bar{c} \bar{l}$ - коэффициент теплопроводности, зависящий от плотности газа ρ ;

удельной теплоемкости c_v ; скорости распространения звука в газе $\bar{c} = \sqrt{\frac{\gamma k_B T}{m_a}}$;

$\bar{l} \approx \frac{1}{\sqrt{2} \pi D^2 n}$ - длина свободного пробега, которая обратно пропорциональна концентрации частиц

в газе n и квадрату среднего диаметра частиц газа D^2 ; $\frac{dT}{dl}$ - градиент температуры; S - площадь, по которой происходит перенос тепла и t - время, в течение которого происходит перенос тепла.

В уравнении теплопроводности коэффициент теплопроводности зависит от основных параметров, которые характеризуют газовое состояние. Все эти параметры при заданном градиенте температуры зависят от величины температуры, которая изменяется по мере распространения тепла вдоль выбранного направления. Получается, что уравнение теплопроводности (3) позволяет определить количество тепла только на начальном участке и в начальный момент при заданном градиенте температур. Поэтому внутри газовой среды ситуация весьма неоднозначная. Поэтому воспользуемся более общим подходом, предложенным Умовым. Вектор Умова позволяет получить величину потока энергии вдоль выбранного направления, определяемого по следующей формул

$$\vec{P}_e = [\vec{w} \vec{v}], \text{ Вт/м}^2. \quad (4)$$

Для газовой среды плотность энергии определяется ее внутренней тепловой энергией. Тогда в пренебрежении лучистой энергией

$$w = \frac{i}{2} k_B T \cdot n, \quad (5)$$

$$\text{а скорость распространения} \quad v = \sqrt{\frac{\gamma k_B T}{m_a}}. \quad (6)$$

Для большинства практических задач давление полагается постоянным ($P = \text{const}$) и вектор Умова приобретает вид в абсолютном значении

$$P_e = \frac{i}{2} P \sqrt{\frac{\gamma k_B T}{m_a}}. \quad (7)$$

Здесь P - давление в газе. Число степеней свободы i и отношение теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме $\gamma = C_p / C_v$ изменяются с температурой. Изменением отношения теплоемкостей с температурой можно пренебречь, а изменение количества степеней свободы, вовлекаемой внутри газа при заданной температуре, будет существенное, т.к.

$$i = \sum_k i_k W_k. \quad (8)$$

где i_k - количество k -ой степени свободы и $W_k = \int_{E_{св,k}}^{\infty} f(E, T) dE$ вероятность возбуждения k -ой степени свободы, а $f(E, T)$ - функция распределения по энергиям Максвелла-Больцмана.

Все газы и даже гелий состоят из молекул. Внутренняя тепловая энергия содержится в поступательных, вращательных и колебательных степенях свободы. В газах вероятность возбуждения вращательных степеней свободы равна нулю вследствие отсутствия трения между частицами газа. Только для колебательных степеней свободы вероятность их возбуждения отлична от нуля и определяется энергией связи между атомами в молекулах газа. Для двухатомных газов в пренебрежении возбуждения колебательных степеней свободы $i = 5$, а для многоатомных молекул - $i = 6$.

При низких температурах образуются кластеры, и тогда количество возбуждаемых степеней свободы находятся следующим образом

$$i = \frac{1}{\sum_j n_j} \sum_j \sum_k n_{jk} i_k W_k, \quad (9)$$

а при определении плотности энергии по (5) следует учитывать уменьшение общей концентрации частиц при образовании кластеров. В этом случае

$$n = n_0 \left(1 + \sum_{\zeta} N_{\zeta} - \sum_{\zeta} N_{\zeta} W_{\zeta} \right). \quad (10)$$

Здесь $n_0 = 1/r_{кл}^3$; N_{ζ} - число частиц в ζ -м координационном слое и $W_{\zeta} = \int_0^{E_{св,\zeta}} f(E,T) dE$ -

вероятность того, что частица ζ -го координационного слоя пребывает в кластере.

По (9) и (10) определяются число степеней свободы и концентрация частиц в промежуточной зоне, когда в определенном температурном интервале происходит постепенный переход газового состояния в жидкое состояние. В жидком состоянии ситуация усложняется.

Среда в жидком состоянии. В жидком состоянии перенос тепла также определяется путем решения уравнения теплопроводности (1) с использованием эмпирических формул

идентификации длины свободного пробега при разных температурах. Такой метод анализа теплопроводности в жидких средах является приближенным и не отражает реальных процессов, происходящих в жидкостях, при распространении тепла. Поэтому применение вектора Умова для описания распространения тепла в жидкой среде представляется более плодотворным. Плотность тепловой энергии также определяется формулой (5), а число степеней свободы, возбуждаемых в жидкостях, - по (9). Однако в формуле (5) следует учитывать, что концентрация частиц в межкластерных объемах резко уменьшается вследствие существенного роста концентрации кластерных образований. При этом в жидкостях возникают два сорта частиц: 1 - молекул, взаимодействующих между собой ковалентной и ионной энергией связи с учетом

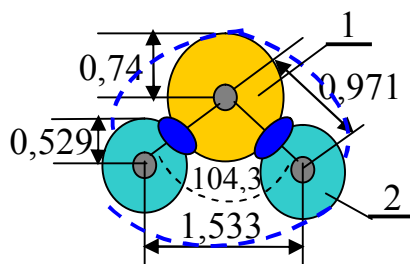


Рис. 1. Молекула воды с указанием размеров в Å:
1 – атом кислорода и 2 – атом водорода

электрон-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия ; 2 - кластерных образований преимущественно с первым координационным слоем. В теплотехнике в качестве теплоносителя преимущественно применяется вода вследствие того, что она обладает максимальной теплоемкостью. Молекула воды показана на рис. 1. Среднеэффективный радиус молекулы воды по данным, указанным на рис. 1 составляет 0,926 Å. Овалом выделена область повышенной электронной плотности между атомами кислорода и водорода. В плотноупакованном состоянии, которое реализуется в кластерах, расстояние между молекулами воды составляет 1,852 Å. Расстояние между кластерами воды в жидком состоянии определяется по значению плотности.

Для молекул воды $r_0 = \sqrt[3]{\frac{m_{H_2O}}{8\rho}}$. В нормальных условиях $r_0 = 1,552$ Å, а для эффективного радиуса

основного кластера воды получаем $r_{кл.} = 2,969$ Å.

По данным справочника [3] энергия ионизации молекулы воды 12,614 эВ. По значению эффективного радиуса и энергии ионизации первой кратности получены энергии ионизации второй и третьей кратности ионизации, а также эффективные радиусы и эффективные заряды молекулы воды второй и третьей кратности ионизации. Эти значения сведены в табл. 1.

Таблица 1. Исходные данные для молекулы воды

Ато- мы	Потенциал первой, второй и третьей кратности ионизации, эВ			Среднее удаление электрона от ядра первой, второй и третьей кратности ионизации, Å			Эффективный заряд ядра первой, второй и третьей кратности ионизации			Дипольный электричес кий момент для атома D(Дебая)
	Θ_1	Θ_2	Θ_3	$r_{p,1}$	$r_{p,2}$	r_s	Z_1^*	Z_2^*	Z_3^*	
H ₂ O	12,6	38,8	77,1	0,93	0,67	0,52	0,81	1,81	2.81	1,85

Жидкое состояние возникает когда $E_{св.,1} \geq 3k_B T_{жс}$. При температуре кипения

$$E_{св.,1} \cong 3k_B T_{кип.} = 0,0964 \text{ эВ}, \quad (11)$$

а при температуре плавления

$$E_{св.,2} \cong 3k_B T_{пл.} = 0,0706 \text{ эВ}. \quad (12)$$

В промежутке между температурой кипения 373 К и температурой таяния льда 273 К вода пребывает в жидком состоянии. В этом диапазоне температур плотность тепловой энергии определяется также по (5), но с учетом (9) и (10). Тогда

$$w_{жс} = \frac{i}{2} k_B T_{эфф.} n, \quad (13)$$

Свободные молекулы воды обладают трансляционным движением, которое содержит три степени свободы, а также вращательным движением, содержащее для трехатомных молекул также три степени свободы, а молекулы в связанном состоянии обладают тремя колебательными степенями свободы и тремя крутильными колебаниями.

Распространение тепла в жидкостях при отсутствии лучистого теплообмена определяется скоростью распространения звука. Обычно скорость звука в воде находят по эмпирической формуле $v = \sqrt{\rho k_S}$, где k_S – адиабатный коэффициент сжатия. Для каждой конкретной жидкости адиабатный коэффициент сжатия определяется опытным путем. Это результат того, что жидкое состояние не достаточно изучено с учетом образования кластерных структур.

За время dt вдоль выбранного направления на жидкость действует импульс силы $F \cdot dt$. Под его действием возникнет перемещение некоторой массы жидкости dm со скоростью v . Тогда:

$$F dt = dm v. \quad (14)$$

Если равенство (14) поделить площадь действия силы S , то получаем импульс давления:

$$P dt = \frac{dm v}{S}, \quad (15)$$

С учетом равенства (13), выражая массу dm через плотность, а давление через модуль Юнга,:

$$E = \rho v^2. \quad (16)$$

Отсюда для скорости распространения продольных волн сжатия в жидкости:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}. \quad (17)$$

Здесь E – модуль объемного сжатия, определяемый для плоской волны сжатия

$$E = \frac{[E_{св.,1}(r) - E_{св.,1}(r_0)]}{2\pi e^2 r_0^3} \frac{3k_B T}{E_{св.,1}(r_0)} \frac{1}{N_{кл.}}, \quad (18)$$

Среднеэффективный радиус самой молекулы воды составляет $\sim 0,926 \text{ Å}$, а среднеэффективное расстояние между молекулами, полученное из значения плотности воды, 1,552

А. Только свободный объем поддается сжатию. Поэтому при распространении звука в жидкостях максимальный коэффициент сжатия составляет 15%.

В газах сжатие свободного объема молекул может достигать 100%, а в жидкостях будет только в 7 раз меньше (для воды - это 15%). По этому параметру жидкость как-бы соответствует газу. Такое сжатие для воды в принципе не достижимо. Реально при распространении звука в воде происходит импульсное сжатие, которое зависит от амплитуды звуковой волны. Чтобы получить зависимость скорости звука от температуры, следует коэффициент сжатия рассматривать как вариационный параметр. При каком импульсном сжатии звуковой волной получаются скорости ее распространения соответствующие экспериментальным данным приведено в табл. 2. По величине модуля сжатия воды она приближаются к твердому телу.

Таблица 2. Величина объемного модуля сжатия, скорость распространения звука и коэффициент объемного сжатия в зависимости от температуры

Параметры	Температура					
	27 3	2 83	29 3	30 3	35 0	37 3
$E \cdot 10^{-9}, \text{Па}$	1, 96	2, 09	2,2 0	2,2 6	2,6 4	2,8 6
$v, \text{м/с}$	14 01	1 446	14 82	15 03	16 25	16 92
$\chi, \%$	9, 80	9, 60	9,5 0	9,5 5	9,6 0	9,6 0

На основании (5) и (17) теплопроводность в жидкостях определяется величиной вектора Умова

$$P_{\text{ж}} \approx \frac{1}{2} k_B T n (6W_2 + 3W_1) \sqrt{\frac{E}{\rho}}. \quad (20)$$

$$\text{Здесь } W_2 = \int_{E_{\text{св.}} - 3k_B T}^{\infty} f(E, T) dE, \text{ а } W_1 = \int_0^{E_{\text{св.}} - 3k_B T} f(E, T) dE.$$

Общая схема распространения тепла в одномерном случае изображена на рис.2. Под действием потока тепла $P_{\text{ж},1}$ поверхность А рассматриваемого плоского слоя жидкой среды разогревается до температуры T_1 . Поток тепла $P_{\text{ж},2}$ с поверхности Б обеспечивает температуру T_2 . Если не учитывать процессы разогрева и охлаждения ограничивающих поверхностей, то тогда можно применять уравнение теплопроводности (1).

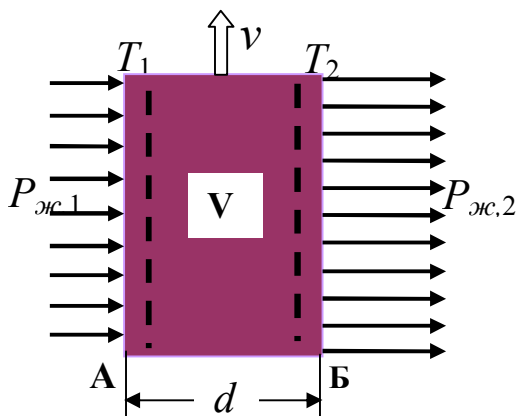


Рис. 2. Схема распространения тепла по среде в одномерном приближении

Но такой случай реально в природе не реализуется. Кроме этого, решая уравнение второго порядка, необходимо задавать граничные и начальные условия, которые не возможно правильно сформулировать, не зная причин их возникновения в каждом конкретном случае.

При $P_{\text{ж},1} > P_{\text{ж},2}$ произойдет разогрев среды. За время t разогрев среды произойдет до температуры

$$T = T_0 + \frac{P_{\text{ж},1} - P_{\text{ж},2}}{\rho d c_V} t. \quad (21)$$

Процесс разогрева происходит непрерывно.

При $P_{\text{ж},1} < P_{\text{ж},2}$ рассматриваемая среда непрерывно должна охлаждаться по закону (21).

Твердое тело. Твердое тело представляет собой кристалл. В кристаллической решетке твердого тела внутренняя тепловая энергия формируется продольными и поперечными колебаниями кластеров. Кроме этого следует учитывать энергию хаотического поступательного движения частиц в межкластерных свободных объемах, а также энергию крутильных колебаний

кластеров относительно их собственного центра тяжести. Результирующая внутренняя тепловая энергия представляется в виде

$$Q = \sum_j \frac{3}{2} W_j E_j = \frac{3}{2} k_B T_{\text{эфф.}} \quad (22)$$

Если в рассматриваемой среде создается в каком-то направлении разность температур, то возникает перенос энергии. В общем случае перенос энергии определяется вектором Умова по (4).

Плотность тепловой энергии следует определить так

$$w = \frac{3}{4\pi r_{\text{кл.}}^3} \frac{3}{2} k_B T_{\text{эфф.}} \quad (23)$$

Ранее полагали, что внутренняя энергия в твердом теле определяется только гармоническими колебаниями отдельных атомов или молекул относительно своих положений. В результате внутренняя энергия твердого тела представлялась только по колебательным степеням свободы в виде $3 \cdot k_B T/2$ [5]. Чтобы согласовать с законом Дюлонга и Пти, таким колебаниям приписывалось еще две степени свободы, обусловленные тем, что в колебательном движении присутствуют две энергии кинетическая и потенциальная, которые непрерывно превращаются друг в друга в равных количествах. Такой подход противоречит закону равномерного распределения по степеням свободы, так как температура определяется максимальной энергией, которая содержится в одной степени свободы, а не отдельно в ее доле. При значительной энергии связи между частицами внутри твердого тела их возбуждение практически исключено. Противоречия классической теории теплоемкости при низких температурах вблизи абсолютного нуля с экспериментальными данными были сняты квантовой теорией, в которой полагалось, что кристалл целиком совершает колебания как единое целое. Следовательно, внутренняя энергия твердого тела определяется не колебаниями отдельных составляющих его частиц или всего кристалла относительно какого-то положения равновесия, а поведением отдельных кластеров и их взаимодействием с разными частицами в твердом теле. При низких температурах внутренняя энергия обусловлена величиной энергии связи частиц третьей координационной сферы с основным кластером. В этом случае все противоречия снимаются [6].

В твердых телах отдельные свободные атомы, молекулы или кластеры находятся в межкластерном объеме. Всего частиц в каждом свободном межкластерном объеме присутствует

$$N_{\text{св.}} = \sum_i N_i \int_{E_i}^{\infty} f(E, T_{\text{эфф.}}) dE \quad (23)$$

Если возбуждены только поступательные степени свободы, то на одну частицу приходится внутренней энергии $3k_B T_{\text{эфф.}}/2N_{\text{св.}}$. Аналогично определяется энергия, приходящаяся на одну частицу, вращательной и колебательной степеней свободы. Процесс распространения тепла в твердом теле следует рассматривать как последовательное возбуждение от кластера к кластеру всех степеней свободы, определяющих внутреннюю тепловую энергию по (22). При этом следует учитывать, что воздействие теплового потока осуществляется не непосредственно на чистый материал, а через промежуточный слой оксидов данного материала и слой адсорбированных атомов, молекул окружающей среды и в каждом случае со своей скоростью распространения теплового потока. В твердых телах по мере снижения температуры и вследствие взаимодействия атомов друг с другом образуются устойчивые двухатомные молекулы, а затем взаимодействие атомов с двухатомными молекулами приводит к образованию трехатомных молекул.

Кластерные структуры формируются только вследствие бинарного взаимодействия отдельных атомов друг с другом и такая кластерная структура рассмотрена в [6]. При температурах вблизи абсолютного нуля в третьем координационном слое могут возникать сложные структурные образования, приводящие к возрастанию энергии связи между частицами в кристалле, что неизбежно должно сказываться на изменении физико-механических свойств твердого тела при низких температурах.

Кластерные образования формируются не только путем бинарного взаимодействия между отдельными атомами, но и путем образования структур вокруг трехатомных молекул. В результате реализуются сложные аллотропические изменения в твердом теле в зависимости от роста или уменьшения температуры кристалла [2]. Все это необходимо учитывать при определении объемной плотности тепловой энергии в твердом теле.

Рассмотрим распространение тепла по твердому телу. Общая схема подвода и отсоса тепла применительно к твердому телу приведена на рис. 3. На поверхности твердого тела находятся оксидные слои или адсорбированные атомы или молекулы. Эти поверхностные слои определяют взаимодействие с потоком тепла падающего на твердое тело \dot{Q}_1 и выходящего из твердого тела \dot{Q}_2 . Падающий поток тепла разогревает поверхностный слой до температуры T_1 , а выходящий поток тепла поддерживает температуру T_2 . При этом $T_1 > T_2$. Внутри твердого тела возникает поток тепла $P_{T,1}$, а навстречу ему движется поток $P_{T,2}$. Оба потока определяются вектором Умова.

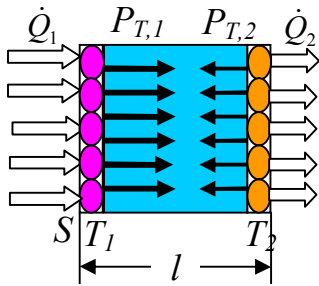


Рис. 3. Общая схема распространения тепла по твердому телу

$$P_{T,1} = 3k_B T_1 n \sqrt{\frac{E_1}{\rho}}; \quad P_{T,2} = 3k_B T_2 n \sqrt{\frac{E_2}{\rho}}. \quad (24)$$

За время dt произойдет разогрев твердого тела, и температура его повысится на величину dT . На основании уравнения теплового баланса получаем $(P_{T,1} - P_{T,2})Sdt = c_V S l \rho dT$.

Отсюда следует, что твердое тело будет разогреваться до температуры от T_2 до T_1 . Время, в течение которого произойдет такой разогрев, определится так:

$$t = \int_{T_2}^{T_1} \frac{c_V l \rho^{3/2} dT}{3k_B T_1 \sqrt{E_1} (1 - T \sqrt{E} / T_1 \sqrt{E_1})}. \quad (25)$$

Если учесть возникающие потоки тепла, поглощаемые твердым телом и величину отдачи тепла, то интеграл (25) усложняется, так как температура на границах изменяется и возникает нестационарная теплопроводная задача. В каждом случае это вполне решаемая задача. [4].

Выводы. Рассмотрена теплопроводная задача не с позиций решения дифференциального уравнения второго порядка, предложенного Фурье, а с более общих позиций путем применения вектора Умова. При таком подходе распространение тепла в разных средах рассматривается с единых позиций. Граничные условия вытекают из самой постановки задачи, и их не следует задавать. Для получения потока распространения тепла необходимо задавать среду и величины потоков тепла на границах.

1. Физические величины. Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.; Энергоиздат, 1991, – 1232 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. 23-е изд., испр./Под ред. В.А. Рабиновича.- Л.: Химия, 1983. – 704 с.
3. Радциг А.А., Смирнов В.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат. 1980 – 240 с.
4. Куць Н.Г., Гречихин Л.И. Влияние стационарной и нестационарной теплопроводности на эффективность работы дизеля. / Прогрессивные технологии и системы машиностроения. Международный сборник научных трудов. – Донецк. ДонНТУ. 2011. Вып. 42. – С. 137-148.
5. Сивухин Д.В. Курс общей физики. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука. 1972. – 551 с.
6. Гречихин Л.И. Наночастицы и нанотехнологии. – Мн.: ООО «Право и экономика», 2008. – 406 с.

Стаття надійшла до редакції 26.04.2013