

Т.А.Жакатаев

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

КВАНТОВАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

Балқыған сұйық металдың жылу сыйымдылығын есептеуге жаңа кванттық үлгі құрастырылған. Бұл формула сұйық көлемінің температураға байланысты өзгерісін, магнит және электр өрістеріне жұмсалатын энергияларды ескере алады: $T_1 = 1873$ К, $\rho_1 = 7100$ кг/м³, $dp/dT = 0,85$ мәндеріне сәйкес сандық есептеулер бойынша $C^e = 36,070$ Дж/(моль·К). Басқа авторлардың эксперименттерімен салыстырғанда дәлдік 1,6 % деңгейде. Көлемдік өзгерісі белгілі басқа да сұйықтарға пайдалануға болады. Металдағы бос электрондардың жылу сыйымдылығы есептелген.

The new formula for calculation of a thermal capacity molten liquid metal on the basis of quantum model is received. The formula considers change of density on temperature of a liquid and energy which is spent for creation and maintenance average electric and magnetic water around of atom. Numerical calculations at $T_1 = 1873$ K, $\rho_1 = 7100$ kg/m³, $dp/dT = 0,85$ show, that $C^e = 36,070$ Дж/(mol·K). At comparison with experimental data of other authors a mistake no more than 1,6 %. It is recommended and for other liquids at known values of factor of volumetric expansion. The contribution of an electronic thermal capacity of metals on a full thermal capacity is considered.

Рассмотрим энергию одной частицы в трехмерной потенциальной яме [1–4]

$$\varepsilon(n_1, n_2, n_3) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right), \quad (1)$$

где $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$ — целые квантовые числа; m — масса частицы; L_i — линейные размеры ящика — потенциальной ямы, м; $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка. Атомы железа и других примесей в расплаве металла можно представить как частицу в трехмерном ящике, так как достаточно большое количество свободных электронов экранируют отдельные атомы друг от друга и в целом колебательные движения атомов жидкого металла можно представить как колебания внутри ящика — потенциальной ямы.

На основе теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы можем записать

$$\frac{h^2}{8m} \cdot \frac{n_1^2}{L_1^2} = \frac{k_b T}{2}, \quad (2)$$

где $k_b = 1,380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана.

Правомерность формулы (2) подтверждается следующими рассуждениями. Находящаяся в потенциальной яме частица в какой-то момент времени достигает максимума тепловой скорости $v \rightarrow v_{\max} = v_m$. Это происходит даже в случае интенсивного перехода (перекачки) энергии из кинетической формы в потенциальную и наоборот. Применительно к нашему случаю, следовательно, уместно следующее соотношение из молекулярно-кинетической и статистической теории (МКСТ):

$$\frac{mv_m^2}{2} = \frac{3}{2} k_b T, \quad (3)$$

где $v_m^2 = v_{mx}^2 + v_{my}^2 + v_{mz}^2$.

Формула (3) подтверждается выводами теории распределения Максвелла, где v_m — средняя квадратичная скорость [5–10]. В [11–13] формула (3) доказана в результате усреднения по всем квантовым состояниям свободной частицы, которая находится в потенциальной яме, когда квантовое число $n \rightarrow \infty$.

Из (3) можно определить максимальное значение квантового числа $n_1 = n_{1,m}$, которая соответствует значению максимально возможной кинетической энергии атома согласно (2)

$$n_{1,m} = \sqrt{\frac{4k_b T m L_1^2}{h^2}}. \quad (4)$$

Подставляя данное значение $n_{1,m}$ в (1), получим:

$$\varepsilon_1 = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{n_{1,m}^2}{L_1^2}. \quad (5)$$

Чтобы определить теплоемкость, вычислим производную $d\varepsilon_1/dT$. Функциями температуры являются две величины: $n_{1,m} = \phi_1(T)$, $L_1 = \phi_2(T)$.

Первая составляющая производной дает

$$\begin{aligned} \frac{d(n_{1,m}^2)}{dT} &= 2n_{1,m} \frac{dn_{1,m}}{dT}, \\ \frac{dn_{1,m}}{dT} &= \sqrt{\frac{k_b m L_1^2}{h^2 T}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Отсюда получим, что

$$\frac{h^2}{8m} \cdot \frac{1}{L_1^2} \cdot \frac{d(n_{1,m}^2)}{dT} = \frac{k_b}{2}. \quad (7)$$

Данное выражение можно рассматривать как новое доказательство теоремы о равномерном распределении тепловой энергии по трем пространственным координатам — поступательным степеням свободы. Как доказательство формулы (2), исходя из задачи нахождения энергии при заданной теплоемкости — как решение обратной задачи.

Вычисляем вторую составляющую производной от энергии. Представляя линейный размер ящика L_1 как сложная функция от объема V , плотности расплава ρ и температуры $L = L(V(\rho(T)))$, получим следующие соотношения:

$$\begin{aligned} L_1^3 &= V, \quad L_1^2 = (V)^{2/3} = \left(\frac{m}{\rho}\right)^{2/3}, \\ \frac{d(1/L_1^2)}{dT} &= \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\rho^{1/3} m_a^{2/3}} \cdot \frac{d\rho}{dT}, \end{aligned} \quad (8)$$

где ρ — плотность жидкости, кг/м³; m_a — масса атома Fe в случае расплава железа, кг.

Подставляя (4), (6) и (8) в следующую формулу:

$$C^\mu = \frac{d\varepsilon_1}{dT} \cdot N_a, \quad (9)$$

получим следующее выражение для теплоемкости одного моля жидкости (жидкого расплава металла):

$$C^\mu = \frac{1}{3} \cdot \frac{RT}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} + \frac{R}{2}, \quad (10)$$

где $R = 8,314$ Дж/(К·моль) — универсальная газовая постоянная; $N_a = 6,022 \cdot 10^{23}$ 1/моль — число Авогадро. В первом приближении линейный размер ящика L_1 равен среднему расстоянию между атомами, характеризует некоторый куб, внутри которого происходят тепловые колебания атома, м.

Формула (10) учитывает только одну степень колебаний. При учете трехмерного колебательного процесса для теплоемкости C^μ одного моля вещества из (10) получим следующую формулу:

$$C^\mu = \frac{RT}{\rho} \frac{d\rho}{dT} + \frac{3R}{2}. \quad (11)$$

При этом учтено, что максимальные значения трех квантовых чисел и размеры ячеек приблизительно (при усреднении) совпадают: $n_{1,m} = n_{2,m} = n_{3,m} = n_m$, $L_1 = L_2 = L_3 = L$.

Формула (11) примечательна двумя особенностями: 1 — теплоемкость связывается с практически легко измеряемой величиной — формулой для изменения плотности жидкого расплава металла по температуре $\rho = \rho(T)$; 2 — она пригодна для всех жидкостей, n_m определяется по формуле (4).

Второй член в правой части (11) с коэффициентом $1/2$ совпадает со значением изохорной теплоемкости C_v твердого тела, законом Дюлонга и Пти и соответствует теплоемкости идеального одноатомного газа [6–16]. В первом члене учитывается изменение объема, следовательно, выражение (11) соответствует изобарной — полной теплоемкости $C^\mu = C_p = C$.

Для расчета теплоемкости свободного электронного газа в расплаве металла имеется формула [8–18]

$$C_e = \frac{1}{2} \pi^2 N_e k_B \frac{T}{T_F}, \quad (12)$$

где N_e — число электронов в некотором объеме V ; $T_F = \varepsilon_f / k_B$ — температура Ферми, К. Энергия Ферми определяется через постоянную Планка и объемную плотность электронов N/V [8–18]:

$$\varepsilon_f = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}. \quad (13)$$

Объединяя (11) и (12), для полной молярной теплоемкости жидкого расплава металла окончательно получим формулу:

$$C^{\mu} = \frac{RT}{\rho} \frac{d\rho}{dT} + \frac{3 \cdot R}{2} + \frac{1}{2} \pi^2 N_e^{\mu} k_B \frac{T}{T_F}, \quad (14)$$

где N_e^{μ} — общее число свободных электронов, приходящееся на 1 моль атомов железа в жидком расплаве металла, $1/\text{м}^3$.

Формула (12) верна для полностью вырожденного состояния, когда $T < T_F$. Для большинства металлов $1,8 \cdot 10^4 \leq T_F \leq 8,2 \cdot 10^4$ К [8–18]. Следовательно, для жидких расплавов металлов верна формула (12). В случае просто (не полностью) вырожденного газа $T \geq T_F$

$$\varepsilon - \varepsilon_f \approx k_B \cdot T. \quad (15)$$

Для теплоемкости электронного газа получена формула [8–18]

$$C_e = \frac{12}{5} N_e k_B \frac{T}{T_F}. \quad (16)$$

Из (15) легко получается условие, когда электронный газ из полностью вырожденного состояния переходит в вырожденное состояние

$$T \geq \frac{2\varepsilon_f}{k_B}. \quad (17)$$

По формуле (12) проведены расчеты для жидкого металла (Fe) при $T_{жс} = 1873 \text{ К}$, $\rho_{жс} = 7100 \text{ кг/м}^3$. Результаты следующие: $C_e = 0,964 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$, $V^{\mu} = 7,378 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, $T_F = 7,965 \cdot 10^4 \text{ К}$. Для полной теплоемкости по формуле (14) для жидкого расплава металла получим значение $C^{\mu} = 15,299 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. При этом использовано следующее значение производной $d\rho/dT = 0,85$ согласно [19–25]. Составляющая часть теплоемкости только за счет поступательной тепловой энергии равна $C_v^{\mu} = 12,471 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

На рисунке 1 показана схема соударения двух сферических частиц. После соударения частицы приобретают вращательные угловые скорости $\vec{\omega}_1$, $\vec{\omega}_2$.

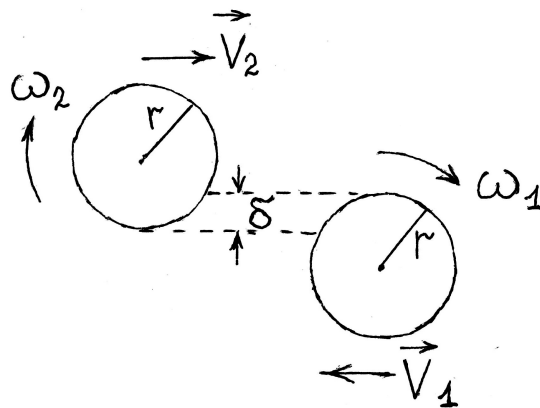


Рис. 1. Схема соударения сферических частиц: r — радиус частиц; δ — зона перекрытия траектории; \vec{V}_1, \vec{V}_2 — скорости движения частиц

Кинетическая энергия вращательного движения сферической молекулы выражается через момент импульса вращения L и момент инерции I по формуле [5–9, 26]

$$K = \frac{L^2}{2I}. \quad (18)$$

Момент инерции для сферической частицы определяется по формуле [26]

$$I = \frac{2}{5}mr^2, \quad (19)$$

а максимальное значение момента импульса равно

$$L = \hbar l, \quad (20)$$

где $l = 1, 2, 3 \dots n-1$ — орбитальное квантовое число, $\hbar = h / 2\pi = 1,054 \times 10^{-34}$ Дж·с.

В случае рассмотрения атомов железа в жидком состоянии на энергию вращения K (18) приходится, по всей вероятности, малая, несущественная доля от общей тепловой энергии. Следовательно, принцип равномерного распределения тепловой энергии по всем степеням свободы, в виде $k_b T/2$, включая энергию вращения молекулы, в данном случае не выполняется. Причина может быть в следующем. Во-первых, значительную роль может играть потенциальная энергия кулоновского взаимодействия данного атома с внешним усредненным электрическим полем (свободных электронов и других атомов Fe). Во-вторых, при близком сближении со слоем внешних свободных электронов и других атомов данный атом (или молекула) может подвергаться поляризации, а круговые токи внешних электронов могут приобрести некоторый момент намагничивания. В-третьих, атомы железа, находясь в потенциальной яме, не могут свободно перемещаться по всему объему жидкого расплава и подвергаться частым механическим соударениям. Поэтому предполагаемая энергия вращательного теплового движения атома может перераспределиться на эти виды потенциальной энергии.

В [25] указывается, что для жидкого расплава железа вблизи точки плавления удельная теплоемкость равна $c_p^m = 0,7$ кДж/(кг·К). Отсюда следует, что экспериментальное значение теплоемкости одного моля равно $C_s^m = 39,5$ Дж/(моль·К). Это превышает полученное нами расчетное значение в 2 раза. Следует отметить, что мы и не ожидали хорошего совпадения расчетных и экспериментальных данных по следующим причинам. Во-первых, в работе [27] указывается целый ряд причин, по которым экспериментальные измерения теплофизических величин при высоких температурах расплава нельзя считать абсолютно достоверными. Например, не на должном уровне ведется учет тепловых потерь на излучение и на теплопередачу через многослойные стенки измерительных камер. Во-вторых, результаты расчетов по формуле (14) относятся к чистому железу, в то время как экспериментальные результаты всегда проводятся на жидких расплавах металлов, где могут присутствовать примеси: $C \leq 4\%$; $Si \leq 1,20\%$; $Mn \leq 2,2\%$; $P \leq 0,3\%$; $S \leq 0,06\%$ [20–25]. Присутствие примесей действительно может увеличивать значение теплоемкости, так как могут происходить химические реакции ассоциации атомов и диссоциации молекул. В-третьих, наши расчеты относятся к температуре $T_{жс} = 1873$ К — это типичная температура жидкого расплава перед разливкой в ковш. Однако экспериментальные измерения обычно проводятся при температуре, близкой к температуре плавления железа $T_{пл} = 1812$ К. Как известно, именно в области изменения агрегатного состояния теплоемкость может существенно увеличиться. В-четвертых, в зависимости от условий эксперимента могут иметь совершенно другие значения принятый в расчете коэффициент расширения $d\rho/dT = 0,85$ и плотность расплава $\rho_{жс} = 7100$ кг/м³. В [23] указывается, что для некоторых марок сталей $d\rho/dT = 0,68$. Могут быть и другие причины для этого расхождения, которые на данный момент неизвестны автору. Вероятно, в силу чрезвычайной сложности вопроса в распространенных среди инженеров источниках [28–30] отсутствуют данные по теплоемкости жидкого железа, приводятся только лишь значения теплоемкостей для жидких расплавов Na, K, Hg, Li — так как у них низкая температура плавления: $38 \leq t_{пл} \leq 186$ °С. Исследование вопроса будет иметь продолжение.

Выводы

1. Получена новая формула для расчета теплоемкости жидкого расплава металла, которая учитывает изменение плотности по температуре жидкости.

2. Численные расчеты при $T_{жс} = 1873 \text{ К}$, $\rho_{жс} = 7100 \text{ кг/м}^3$, $d\rho/dT = 0,85$ показывают, что $C^u = 15,299 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

3. Данную формулу можно применять и для других жидкостей при известных значениях коэффициента расширения $d\rho/(\rho dT)$.

Список литературы

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — М.: Наука, 1989. — Т. 3. — 768 с.
2. Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики. — М.: Наука, 1971. — Т. 2. — 936 с.
3. Савельев И.В. Основы теоретической физики. — М.: Наука, 1977. — Т. 2. — 352 с.
4. Компанеев А.С. Курс теоретической физики. — М.: Просвещение, 1972. — Т. 1. — 512 с.
5. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. — М.: Высш. шк., 1991. — 319 с.
6. Сивухин Д.В. Термодинамика и молекулярная физика. — 3-е изд., испр. и доп. — М.: Наука, 1990. — 592 с.
7. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. — М.: Высш. шк., 1987. — 2-е изд., перераб. и доп. — 360 с.
8. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — 2-е изд. — М.: Наука, 1977. — 552 с.
9. Иос Г. Курс теоретической физики. — М.: Просвещение, 1964. — Ч. 2. — 349 с.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. — М.: Наука, 1975. — Ч. 1. — 584 с.
11. Рейф Ф. Статистическая физика. — 2-е изд. — М.: Наука, 1977. — 352 с.
12. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1977. — 336 с.
13. Майер Дж., Генперт-Майер М. Статистическая механика. — М.: Изд. иностр. лит., 1952. — 479 с.
14. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. — М.: Наука, 1983. — 416 с.
15. Хуанг К. Статистическая механика. — М.: Мир, 1966. — 520 с.
16. Кубо Р. Статистическая механика. — М.: Мир, 1967. — 452 с.
17. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. — М.: МГУ, 1986. — 264 с.
18. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. — М.: Мир, 1990. — 608 с.
19. Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарёв А.Ф. Свойства металлических расплавов. — М.: Металлургия, 1988. — 304 с.
20. Айзатулов Р.С., Харлашин П.С., Протопопов Е.В., Назюта Л.Ю. Теоретические основы сталеплавильных процессов. — М.: МИСИС, 2004. — 320 с.
21. Теория металлургических процессов / Под ред. проф. Д.И.Рыжонкова. — М.: Металлургия, 1989. — 392 с.
22. Вольский А.Н., Сергеевская Е.М. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1968. — 345 с.
23. Сидоренко М.Ф. Теория и технология электроплавки стали. — М.: Металлургия, 1985. — 272 с.
24. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1986. — 463 с.
25. Бигеев А.М. Металлургия стали. — Челябинск: Металлургия, 1988. — 480 с.
26. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. — 3-е изд. — М.: Наука, 1990. — 622 с.
27. Кубашевский О., Оллокк С.Б. Металлургическая термохимия. — М.: Металлургия, 1982. — 392 с.
28. Физические величины: Справочник / Под общ. ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
29. Теоретические основы теплотехники: Справочник / Под общ. ред. А.В.Клименко, В.М.Зорина. — 3-е изд., перераб. — М.: Изд-во МЭИ, 2001. — 564 с.
30. Теплотехнический справочник / Под ред. В.Н.Юренева и П.Д.Лебедева. — 2-е изд., перераб. — М.: Энергия, 1975. — Т. 1. — 744 с.