

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

М.В. Шилов, П.А. Суло

Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого», Республика Беларусь

Научный руководитель Шабловский Я.О.

Постановка задачи. При неравновесном распределении температуры ($\text{grad } T \neq 0$) или обобщённой термодинамической силы ($\text{grad } X \neq 0$) в системе возникают потоки тепла $I_T = -\tilde{\lambda} \text{grad} T$ и динамического возмущения $I_X = -\Gamma \text{grad} X$, где $\tilde{\lambda}$ – теплопроводность; Γ – проводимость динамического возмущения. Общепринятый формализм Онзагера предполагает, что потоки I_T и I_X линейно зависят от кинетических сил Z_1, Z_2 :

$$I_T = K_{11}Z_1 + K_{12}Z_2, \quad (1)$$

$$I_X = K_{21}Z_1 + K_{22}Z_2, \quad (2)$$

где

$$Z_1 = -\frac{1}{T^2} \text{grad} T, \quad Z_2 = -\frac{1}{T} \text{grad} X, \quad (3)$$

K_{ij} – кинетические коэффициенты ($i, j = 1, 2$), удовлетворяющие принципу симметрии $K_{ij} = K_{ji}$. Изучение температурных зависимостей этих коэффициентов и является целью настоящей работы.

Методика исследования. Изучаемые потоки рассматривались как суперпозиция их составляющих, соответствующих процессам переноса вдоль координатных осей ζ_n ($n = 1, 2, 3$). Такой приём означает переход от $\text{grad } T$ и $\text{grad } X$ к их компонентам

$$(\text{grad} T)_{\zeta_n} = \left(\frac{\partial T}{\partial \zeta_n} \right)_{x,q}; \quad (\text{grad} X)_{\zeta_n} = \left(\frac{\partial X}{\partial \zeta_n} \right)_{s,q}. \quad (4)$$

Это равносильно переходу от уравнений состояния при малых возмущениях

$$dR_l = \sum_m N_{lm} dg_m,$$

[где $N_{lm} = \frac{\partial R_l}{\partial g_m}$; $l, m = 1, 2$; $R_1 = T, R_2 = X$; $g_1 = S, g_2 = x$] к равенствам

$$\frac{dR_l}{d\zeta_n} = \sum_m N_{lm} \frac{dg_m}{d\zeta_n} \quad (5)$$

и позволяет не учитывать в явном виде тензорный характер величин $\tilde{\lambda}$ и Γ .

Результаты и их обсуждение. Из (1) – (5) найдено, что кинетические коэффициенты K_{11}, K_{12} определяются теплопроводностью вещества:

$$K_{11} = \tilde{\lambda} T^2, \quad K_{12} = -\tilde{\lambda} T \frac{\alpha}{C_X/T}, \quad K_{22} = \Gamma T, \quad (6)$$

где C_X – теплоёмкость при $X = \text{const}$; $\alpha = \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_X$ – обобщённый термический коэффициент; x – обобщённая координата, сопряжённая обобщённой силе X .

Практическую значимость предложенных выражений удалось проиллюстрировать расчётом кинетических коэффициентов Онзагера для некоторых неорганических соединений (рис. 1-6). При расчётах использовались экспериментальные данные [1, 2].

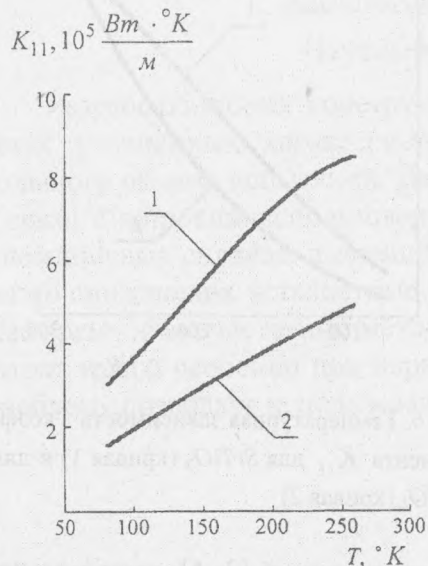


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента K_{11} для SiO_2 : кривая 1 – тепловой поток параллелен главной (тригональной) оси; кривая 2 – поток перпендикулярен главной оси

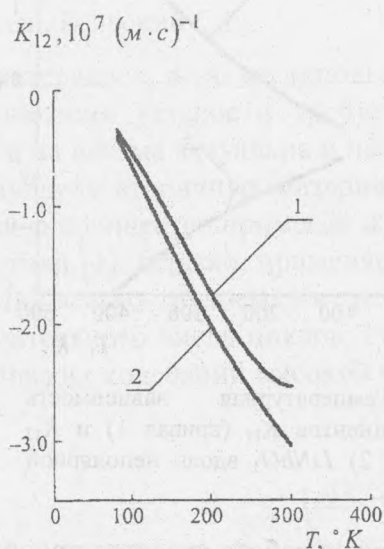


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента K_{12} для SiO_2 : кривая 1 – тепловой поток параллелен главной (тригональной) оси; кривая 2 – поток перпендикулярен главной оси

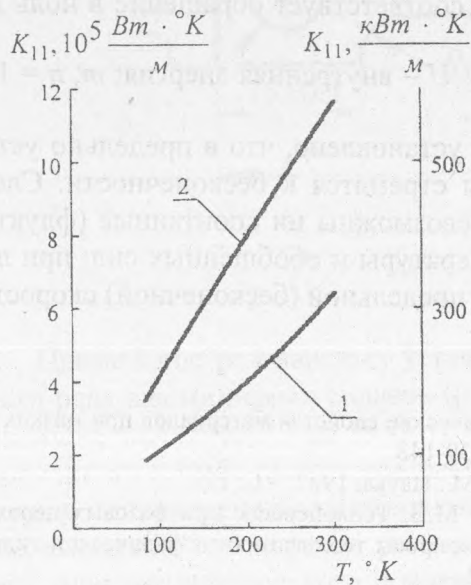


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента K_{11} для KCl (кривая 1, левая шкала) и NaCl (кривая 2, правая шкала)

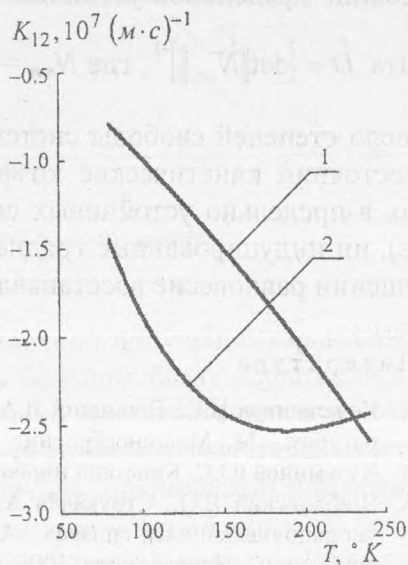


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента K_{12} для KCl (кривая 1) и NaCl (кривая 2)

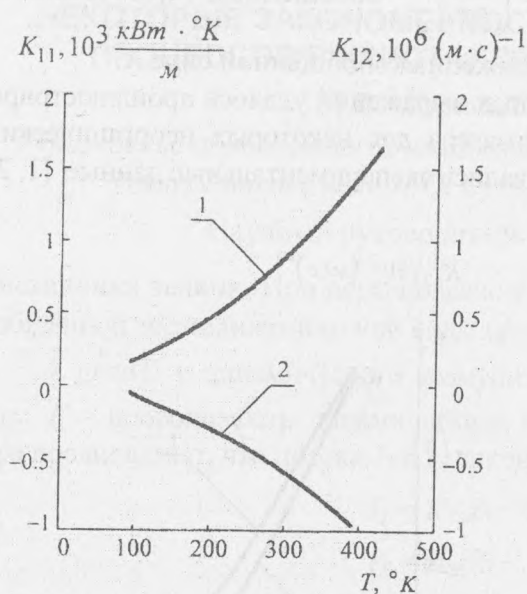


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов K_{11} (кривая 1) и K_{12} (кривая 2) LiNbO_3 вдоль неполярной

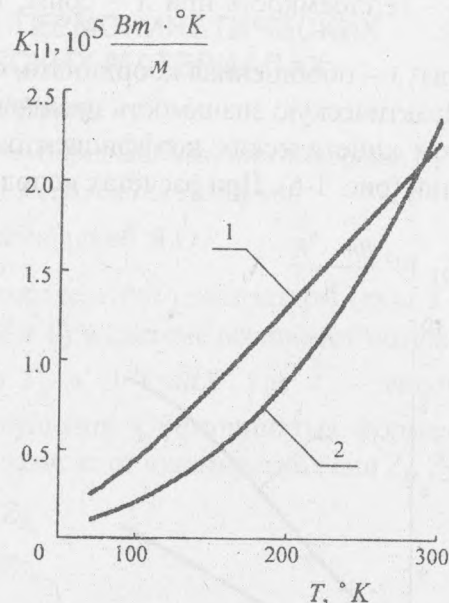


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента K_{11} для SrTiO_3 (кривая 1) и для BaTiO_3 (кривая 2)

Настоящая работа является продолжением исследований [3, 4], имевших целью выявление закономерностей процессов переноса в полиморфных соединениях и упорядочивающихся сплавах. Представленные здесь результаты получены без учета полиморфизма, поэтому для кристаллов SiO_2 , LiNbO_3 , SrTiO_3 и BaTiO_3 расчеты проведены только для температур, при которых полиморфизм этих соединений не проявляется.

При определенных условиях кристаллические соединения способны переходить в состояние предельной устойчивости, чему соответствует обращение в ноль детерминанта $\hat{D} = [\det \|N_{mn}\|]^{-1}$, где $N_{mn} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_m \partial x_n}$; U – внутренняя энергия; $m, n = 1, 2, \mu$,

μ – число степеней свободы системы. Нами установлено, что в предельно устойчивом состоянии кинетические коэффициенты стремятся к бесконечности. Следовательно, в предельно устойчивых системах невозможны ни спонтанные (флуктуационные), ни индуцированные градиенты температуры и обобщенных сил: при любом возмущении равновесие восстанавливается с предельной (бесконечной) скоростью.

Литература

1. Кожевников И.Г., Новицкий Л.А. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. – М.: Машиностроение, 1982. – С. 139-148.
2. Кузьминов Ю.С. Кристалл ниобата лития. – М.: Наука, 1987. – С. 17.
3. Шабловский Я.О., Струкачев А.Ю., Шилов М.В. Теплоперенос при фазовых переходах в упорядочивающихся сплавах // Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики. – Новосибирск, 2002. – С. 161-162.
4. Шабловский Я.О., Струкачев А.Ю., Шилов М.В. Термокинетические характеристики неорганических соединений с упорядочивающейся структурой // Молекулярная химия неравновесных систем. – Иваново: Изд-во химико-технологического университета, 2002. – С. 323-328.