Доклады Академии Наук СССР
1950. Том LXXII, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. С. ПРЕДВОДИТЕЛЕВ

О МОЛЕКУЛЯРНОМ ТЕПЛООБМЕНЕ В ЖИДКОСТЯХ

1. Существование газо-кинетического уравнения Больцмана обосновывает идею о том, что любую статистическую систему можно рассматривать как континуум, жизнь которого поддерживается за счет парных соударений. Однако это уравнение не учитывает тех действий на элемент статистической системы, которые проистекают от далеких сил. А. А. Власов в своих работах показывает, как надо видоизменить газо-кинетическое уравнение Больцмана с тем, чтобы указанные действия учитывались. Метод А. А. Власова должен быть особенно эффективен в приложении к жидкому состоянию. Некоторые математические трудности этого метода заставили нас пойти по другому пути при рассмотрении конкретных физических задач, в частности, задачи о молекулярном теплообмене в жидкостях.

Для статистических ансамблей, в которых выступают сильные ван-дер-ваальсовы взаимодействия, парные соударения молекул в смысле Больцмана играют ничтожную роль.

Такой ансамбль должен носить черты материальных плазм, в которых совершаются самосогласованные движения, имеющие волновой характер.

2. Для решения задачи о молекулярном теплообмене в таких плазмах удобно воспользоваться уравнением движения А. Н. Умова в интегральной форме. Как известно, это уравнение выглядит так:

$$\int \frac{\partial E}{\partial t} d\Omega = \int U_n dS. \tag{1}$$

Здесь через U_n обозначена нормальная составляющая вектора Умова к поверхности, замыкающей объем Ω.

По смыслу уравнения (1) под E мы должны разуметь плотность энергии. В этом случае вектор Умова будет равен произведению плотности энергии E на скорость движения энергии g, т. е. будем иметь:

$$\vec{U} = E\vec{g}.$$

3. Однако для доведения задачи до числа одного уравнения Умова недостаточно. Приходится использовать целую цепь свойств материальной плазмы. Большое число этих свойств очевидно, и только часть гипотетична. Эти свойства суть следующие:

а) Изменение со временем плотности энергии материальной плазмы равно изменению ее теплосодержания, т. е. имеем равенство

$$\frac{\partial E}{\partial t} = c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t}.$$

б) Тепловые потоки в материальной плазме подчиняются закону Фурье, т. е.

$$Q_n = -k\frac{\partial T}{\partial n}.$$

в) Температура есть аналитическая функция времени и места. Это позволяет написать равенство:

$$\frac{\partial T}{\partial n} g_T + \frac{\partial T}{\partial t} = 0.$$

Здесь через g_T обозначена скорость перемещения температурного фронта.

г) Изменение со временем элементарного потока от вектора Умова всегда равно нулю. Под элементарным потоком вектора Умова мы разумеем произведение вектора Умова на поверхность, замыкающую объем материальной плазмы, в котором плотность энергии практически не меняется от места к месту. Это гипотетическое условие математически записывается так:

$$\frac{\partial U_n d^2}{\partial t} = 0.$$

д) Линейные размеры элементарного объема предполагаются пропорциональными длине волны самосогласованного теплового фронта, т. е.

$$d = L\delta.$$

Здесь δ — фактор пропорциональности.

е) Фронты плотности, температуры и энергии имеют равную скорость перемещения.

ж) Отношение энергии, заключенной в элементарный объем, к частоте волнового теплового фронта есть инвариант, т. е.

$$\frac{Ed^3}{\nu} = I_э.$$

з) Количество d определяется по формуле:

$$d^3 = Z\frac{M}{\rho}.$$

Здесь через M обозначен молекулярный вес. Количество Z можно трактовать как фактор ассоциации.

и) Количество $\rho\frac{W^2}{2}$ (W есть средняя поступательная скорость молекул) есть функция температуры, причем эта функция находится с помощью теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Это условие дает равенство

$$W\frac{\partial W}{\partial T} = \overline{c_v},$$

в котором $\overline{c_v}$ не зависит от температуры. Количество $\overline{c_v}$ имеет смысл удельной теплоемкости при постоянном объеме, но не равно ей.

Из формулированных девяти условий только условия г), д), ж), и) не вполне очевидны, хотя, с нашей точки зрения, они должны считаться естественными.

В сопряжении указанные предположения позволили для коэффициента теплопроводности материальной плазмы получить следующее соотношение:

$$k = A\frac{\overline{c_v\rho}}{ZM} = A\frac{\overline{C_v\rho}}{Z^2M^2}. \qquad (2)$$

4. Оказалось, что это соотношение для нормальных жидкостей, имеющих $Z = 1$, очень хорошо описывает результаты всех существующих опытов, вплоть до критической точки. В этом можно убедиться из табл. 1.

Таблица 1

$T°$ K	ρ	$k\cdot10^6$	k/ρ	$T°$ K	ρ	$k\cdot10^6$	k/ρ
Бензол				Метаксилол			
273	0,900	337	374	293	0,862	340	394
293	0,879	332	375	463	0,690	280	405
313	0,858	327	380	483	0,666	277	415
333	0,836	320	382	503	0,642	257	400
353	0,814	310	383	523	0,615	250	407
373	0,793	303	384	543	0,585	227	390
413	0,744	287	386	553	0,570	218	383
433	0,718	281	390	617	0,288	118	400
479	0,660	257	383			112	
493	0,625	240	385				
533	0,533	194	372				
561	0,386	144	374				
561,5	0,304	115	378				
Толуол				Вода			
373	0,900	325	406	273	1,000	1315	1315
463	0,687	270	394	323	0,990	1549	1564
473	0,672	265	396	373	0,960	1635	1703
493	0,644	250	390	423	0,912	1650	1809
513	0,614	235	385	473	0,865	1580	1826
533	0,574	215	377	523	0,800	1480	1850
553	0,534	198	372	573	0,713	1290	1809
595	0,290	125	420	623	0,573	1040	1867
		120		643	0,449	815	1815
				647	0,326	595	1830

5. Особый интерес представляет вода. Применение формулы (2) к описанию молекулярного теплообмена, совершающегося в воде, показал, что воду, начиная с 150°, следует считать нормальной жидкостью.

В самом деле, отношение k/ρ, взятое для воды, начиная с 423° K остается постоянным, в согласии с уравнением (2). В этом можно убедиться из табл. 1.

Наши знания о природе воды в настоящее время довольно значительны. Наиболее распространенное воззрение на структуру воды принадлежит Тамману, Бриджмену и Дюкло. Их воззрения различаются друг от друга мелкими деталями. В основном все они рассматривают воду как раствор льда в гидроле. Под гидролем разумеется жидкость, состоящая из простых молекул H_2O. Молекулы льда представляют комплекс простых молекул H_2O, т. е. $(H_2O)_n$. Число n равно 8 или 6. Установить, какое из них ближе к действительности, пока не удается.

Тамман с одной стороны, Дюкло, с другой, дали способы подсчета числа молекул льда в воде.

Если обозначить через y отношение числа молекул льда в 1 г воды к числу молекул льда, если бы вода замерзла, то эта величина может быть вычислена по формуле:

$$y = 0{,}157 e^{-0{,}0328\tau}.$$

Здесь через τ обозначена температура, считаемая по шкале Цельсия. Учитывая это обстоятельство, формула (2) может быть представлена так:

$$k = k_0 \left[1 - \frac{(n-1)}{n} y\right]^2 \rho. \qquad (3)$$

Полученное соотношение (3) позволяет описать все экспериментальные результаты от 0° С до критической точки.

Если положить $k_0 = 1820 \cdot 10^{-6}$, $n = 8$ и y вычислять по формуле Дюкло, то соотношение (3) примет вид:

$$k = 1820 \cdot 10^{-6} \left[1 - 0{,}139 e^{-0{,}0328\tau}\right]^2 \rho. \qquad (3а)$$

С помощью этого соотношения была составлена табл. 2. Из нее хорошо видно, насколько формула (3) удовлетворяет опыту.

Таблица 2

T °C	$k_{опыт} \cdot 10^6$	$k_{расч} \cdot 10^6$	ρ
0	1315	1345	1,000
50	1549	1595	0,990
100	1635	1638	0,960
150	1650	1640	0,912
200	1580	1580	0,865
250	1480	1455	0,800
300	1290	1300	0,713
350	955	1040	0,573
370	695	815	0,449
374	500	595	0,326

Поступило
4 II 1950