УДК 536.212.2

К ВОПРОСУ О ТОЧНОСТИ РАСЧЕТА СЕЧЕНИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ДАННЫХ ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ВЯЗКОСТИ ИХ ПАРОВ

В. В. Махров

Экспериментальные данные по теплопроводности и вязкости газов обычно служат исходным материалом для расчета сечений межмолекулярного взаимодействия. Возможность надежного расчета того или иного сечения определяется спецификой исследуемого вещества. Для щелочных металлов в газовой фазе, представляющих собой химически реагирующую бинарную систему с малой мольной долей димеров, такими сечениями являются сечения, относящиеся к взаимодействиям типа атом — атом и атом — молекула $\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}$, $\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(2,2)\star}$, $\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)\star}$. Так как сечения $\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(2,2)\star}$ и $\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)\star}$ связаны соотношением $\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(2,2)\star}=\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)\star}A_{12}^{\star}$, в дальнейшем фигурируют только $\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}$ и $\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)\star}$. Следует отметить, что опыты по измерению теплопроводности паров являются пока единственным экспериментальным источником для расчета диффузионного сечения $\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)\star}$. В настоящее время выполнено несколько теоретических исследований по определению

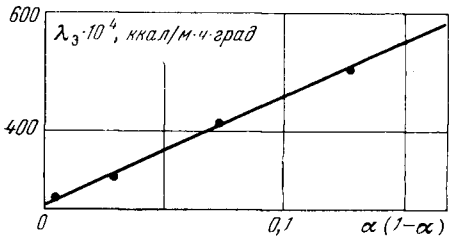

Рис. 1

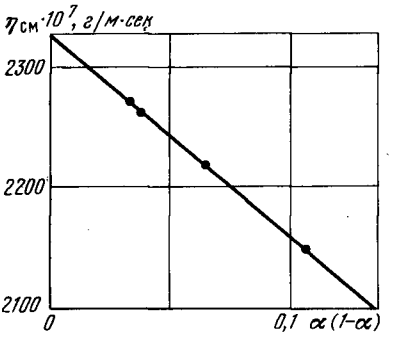

Рис. 2

указанных сечений [1—3]. Расчеты сечений из экспериментальных данных по теплопроводности и вязкости могут в определенной мере служить критерием правильности теоретических расчетов и правомерности выбранной теоретической модели.

В общем случае, определяющими параметрами для сечений межмолекулярного взаимодействия химически реагирующей системы являются величины коэффициентов теплопроводности и вязкости; параметры опыта и энергия диссоциации. Вклад этих величин в погрешность определения сечений различен. Давление и температура опыта могут быть определены достаточно точно и вклад этих величин в $\delta[\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}]$ и $\delta[\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)\star}]$ мал. Состав пара есть функция давления, температуры и энергии диссоциации. Следовательно, погрешность расчета сечений $\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}$ и $\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)\star}$ практически полностью определяется погрешностью величин энергии диссоциации и коэффициентов теплопроводности и вязкости.

Оценку погрешности расчета сечений межмолекулярного взаимодействия паров щелочных металлов из данных по теплопроводности можно провести с помощью уравнения

$$\lambda_{э_{T=\mathrm{const}}}=\lambda_1+\left\{\left[\frac{\lambda_{12}-(1+U^{(Y)})\,\lambda_1}{1+U^{(1)}}\right]\frac{\lambda_1}{\lambda_{12}}+\frac{P}{2T}D_{12}\left(\frac{Q_p}{RT}\right)^2\right\}\alpha(1-\alpha), \qquad (1)$$

полученного в работе [4] на основе упрощения общих соотношений для теплопроводности химически реагирующих газовых систем [5, 6]. Обозначения в уравнении (1) общепринятые. Работоспособность первой части уравнения (1), представляющей собой упрощенную формулу Гиршфельдера для теплопроводности бинарной нереагирующей смеси, проверена автором на щелочных металлах и на газах. Максимальное расхождение в $\lambda_{см}^{полн}$ и $\lambda_{см}^{упр}$ при $x\geqslant 0{,}8$ достигало 1,5%. Характерный вид графической аппроксимации уравнения (1) для паров натрия представлен на рис. 1. Данные для рис. 1 взяты из работы [7]. Величина коэффициента теплопроводности одноатомного пара по данной методике обработки получается экстраполяцией кривой $\lambda_{э_{T=\mathrm{const}}}[\alpha(1-\alpha)]$ в зону $\alpha(1-\alpha)=0$. Отсюда погрешность расчета сечения

$\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}$ из данных по теплопроводности одноатомного пара определяется как

$$\delta\,[\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}]_{\text{мин}}=\frac{1}{\lambda_1}\left\{\Delta\lambda_{\text{э мин}}+\frac{(\lambda_{\text{эs}}-\lambda_1)}{[\alpha(1-\alpha)]_s}\,\Delta\,[\alpha(1-\alpha)]_{\text{мин}}\right\} \tag{2}$$

или с учетом $\delta\alpha=-(1-\alpha^2)\dfrac{Qp(0)}{2RT}\delta Q_p(0)$

$$\delta\,[\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}]_{\text{мин}}=\frac{1}{\lambda_1}\left\{\Delta\lambda_{\text{э мин}}+\frac{(\lambda_{\text{эs}}-\lambda_1)}{[\alpha(1-\alpha)]_s}\,[\alpha(1-\alpha^2)(2\alpha-1)]_{\text{мин}}\frac{Qp}{2RT}\delta Q_p(0)\right\}. \tag{3}$$

Для оценки погрешности расчета сечения $\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)\star}$ упростим уравнение (1). Вклад члена $[\lambda_{12}-(1+U^{(Y)})\lambda_1]\lambda_1/(1+U^{(1)})\lambda_{12}$ в эффективную теплопроводность составляет, как правило, не более 6–8% и поэтому без особого ущерба для оценки точности можно принять $\lambda_{12}\approx\lambda_1$. Отсюда уравнение (1) переходит в

$$\lambda_{\text{э}T=\text{const}}=\lambda_1\left[1-\frac{(1+U^{(Y)})}{(1+U^{(1)})}\alpha(1-\alpha)\right]+\left[\lambda_{12}+\frac{P}{2T}D_{12}\left(\frac{Q_p}{RT}\right)^2\right]\alpha(1-\alpha). \tag{4}$$

С учетом выражений для λ_{12} и D_{12} и соотношения $\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(2,2)\star}=\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)\star}A_{12}^{\star}$ уравнение для оценки погрешности расчета сечения $\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)\star}$ будет иметь вид

$$\delta[\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)\star}]_{\text{мин}}=\delta\left\{\lambda_{\text{эs}}-\lambda_1\left[1-\frac{(1+U^{(Y)})}{(1+U^{(1)})}\alpha(1-\alpha)_s\right]\right\}+$$

$$+\left\{2+(1+\alpha)(2\alpha-1)_s\frac{Q_p}{2RT}\right\}\delta Q_p(0). \tag{5}$$

Анализ погрешности расчета сечения $\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}$ из данных по вязкости удобно вести с помощью уравнения

$$\frac{1}{\eta_{\text{см}T=\text{const}}}=\frac{1}{\eta_1}+\left(\frac{1}{\eta_{12}}-\frac{1}{\eta_1}\right)\frac{4\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2}, \tag{6}$$

полученного авторами работы [9] в предположении, что $x\gg(1-x)$. Характерный вид графической аппроксимации уравнения (6) для паров натрия [9] представлен на рис. 2. Величина коэффициента вязкости одноатомного пара получена экстраполяцией кривой $1/\eta_{\text{см}}[4\alpha(1-\alpha)/(1+\alpha)^2]$ в зону $[4\alpha(1-\alpha)/(1+\alpha)^2]=0$. Отсюда погрешность расчета сечения $\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}$ из данных по вязкости одноатомного пара определится как

$$\delta[\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}]_{\text{мин}}=\eta_1\left\{\Delta\left(\frac{1}{\eta_{\text{см}}}\right)_{\text{мин}}+\frac{[1/\eta_{\text{см}s}-1/\eta_1]\Delta}{[4\alpha(1-\alpha)/(1+\alpha)^2]_s}4\alpha(1-\alpha)(1+\alpha)^{-2}_{\text{мин}}\right\} \tag{7}$$

или

$$\delta[\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}]_{\text{мин}}=\eta_1\left\{\Delta\left(\frac{1}{\eta_{\text{см}}}\right)_{\text{мин}}+\frac{[1/\eta_{\text{см}s}-1/\eta_1]}{[4\alpha(1-\alpha)/(1+\alpha)^2]_s}\times\right.$$

$$\left.\times[4\alpha(1-\alpha)(3\alpha-1)/(1+\alpha)^2]_{\text{мин}}\frac{Q_p}{2RT}\delta Q_p\right\}. \tag{8}$$

Как правило, минимальные значения комплекса $[4\alpha(1-\alpha)/(1+\alpha)^2]$ соответствуют значению $\alpha\to1$ и выражение (8) можно упростить, приняв $(1+\alpha)^2_{\text{мин}}\approx4$.

Расчет сечения $\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)\star}$ из данных по вязкости проводить нецелесообразно, так как вязкость слабо зависит от давления и расчет сечения будет неточным.

Полученные выражения для оценки величин $\delta[\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}]_\lambda$ и $\delta[\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}]_\eta$ показывают, что эти величины стремятся к минимальным значениям при $\alpha\to1$. Однако это состояние трудно достижимо, так как по давлениям исследования теплопроводности и вязкости ограничены возникающими в измерительных ячейках температурным скачком и эффектом скольжения. Минимальным давлением при исследовании теплопроводности, когда поправка на температурный скачок еще не приводит к резкому увеличению погрешности измеряемых величин, является давление порядка 0,01 *ат* [7, 8, 10]. При исследовании вязкости это предельное давление равно 0,05 *ат* [9]. В таблице приведены результаты оценки погрешности расчета сечения $\sigma_{11}^2\Omega_{11}^{(2,2)\star}$ из данных работ [7, 9], в которых коэффициент теплопроводности пара

T, °K	$\alpha_{мин}$ λ, $P = 0{,}01$ *ат*	$\alpha_{мин}$ η, $P = 0{,}05$ *ат*	α_s	$\delta[\sigma_{11}{}^2\Omega_{11}{}^{(2,2)\star}]_\lambda$, %	$\delta[\sigma_{11}{}^2\Omega_{11}{}^{(2,2)\star}]_\eta$, %	$\delta[\sigma_{12}{}^2\Omega_{12}{}^{(1,1)\star}]$, %
1000	0,9880	0,9446	0,8189	5,70	3,26	34,3
1100	0,9950	0,9746	0,7809	4,58	3,11	30,9
1200	0,9972	0,9870	0,7474	4,25	3,02	29,4
1300	0,9984	0,9928	0,7186	4,09	3,00	28,3
1400	0,9989	0,9957	0,6943	4,00	3,00	28,4
1500	0,9994	0,9972	0,6733	4,00	3,00	29,3

натрия измерен с точностью 4%, а вязкость не хуже 3%. Видно, что погрешность расчета сечения $\sigma_{11}{}^2\Omega_{11}{}^{(2,2)\star}$ немногим хуже погрешности эксперимента.

Согласно уравнению (5) погрешность расчета диффузионного сечения при степени диссоциации $\alpha=0{,}5$ имеет минимум и определяется лишь погрешностью разности $\left[\lambda_э-\lambda_1\frac{(1+U^{(Y)})}{(1+U^{(1)})}\alpha(1-\alpha)\right]$. Однако это состояние не достижимо, так как на всей кривой насыщения паров щелочных металлов $\alpha>0{,}5$. Следует отметить, что реальная величина $\delta[\sigma_{12}{}^2\Omega_{12}{}^{(1,1)\star}]$ несколько больше приведенной в таблице, так как исследования теплопроводности приходилось проводить, несколько отступив от линии насыщения.

Московский энергетический институт

Поступила в редакцию 19 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович, Е. Е. Тоцкий, Д. Л. Тимрот, В. А. Фомин. Теплофизические свойства щелочных металлов. Изд. стандартов, 1970.
2. Э. Э. Шпильрайн. Автореф. докт. дис., МЭИ, 1964.
3. R. H. Davies, E. F. Mason, R. J. Munn. Phys. Fluids, 8, 444, 1965.
4. Д. Л. Тимрот, В. В. Махров. Тр. МЭИ, вып. 75, 1970.
5. Д. Гиршфельдер, Г. Кертис, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. Изд. иностр. лит., 1961.
6. Д. Гиршфельдер. В сб. Проблемы движения головной части ракет дальнего действия. Изд. иностр. лит., 1959.
7. Д. Л. Тимрот, В. В. Махров, И. Н. Тетерина. Докл. научн.-техн. конф. по итогам научно-исследовательских работ, МЭИ, 1969.
8. Д. Л. Тимрот, Е. Е. Тоцкий. Теплофизика высоких температур, 5, 793, 1967.
9. Б. И. Стефанов, Д. Л. Тимрот, Е. Е. Тоцкий, Чжу Вень Хао. Теплофизика высоких температур, 4, 141, 1966.
10. Н. Б. Варгафтик, А. А. Вощинин. Теплофизика высоких температур, 5, 802, 1967.

УДК 536.2.022:536.77

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА $Cu_2Te_{0,75}S_{0,25}$

О. П. Астахов

Сплав $Cu_2Te_{0,75}S_{0,25}$ является оптимальным по термоэлектрической эффективности среди нелегированных сплавов Cu_2Te — Cu_2S и рассматривается в настоящее время как один из перспективных материалов *p*-типа [1—3]. Опубликованные параметры сплава относятся к области предплавления и жидкой фазы и не затрагивают практически важного интервала 20÷800° С. Данные по эффекту Холла указанного материала вообще отсутствуют.

В предлагаемой работе проведено исследование термо-э.д.с., проводимости и эффекта Холла сплава 75% Cu_2Te+25% Cu_2S в интервале 30÷800° С, сделана оценка подвижности и эффективной массы носителей тока. Поликристаллические образцы сплава синтезированы из элементов особой чистоты в графитизированных, откачанных и запаянных кварцевых ампулах в режимах медленного нагрева и охлаждения. Синтез проводился в специальной аргоновой камере, так как в ампулах при остывании из-за расширения слитков при полиморфных превращениях образовались трещины. Сплав $Cu_2Te_{0,75}S_{0,25}$ образует твердый раствор на основе Cu_2Te и температура начала плавления его составляет 950° С. Измерения термо-э.д.с. α и проводимости σ