

УДК 536.48

PACS 66.70.+f; 63.20.Ls; 63.20.Nr.

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДОГО ІЗОБУТАНУ

В. Константинов, В. Ревякін, В. Саган

*Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б. І. Веркіна НАН України
пр. Леніна, 47, 61103 Харків, Україна
e-mail: konstantinov@ilt.kharkov.ua*

Досліджено теплопровідність твердого ізобутану за тиску насиченої пари та ізохорну теплопровідність для зразків різної густини в температурному інтервалі від 60 К аж до початку плавлення. Теплопровідність, виміряна при тисковій насиченій парі, зменшується зі зростанням температури згідно з законом, сильнішим за залежність $1/T$, тоді як ізохорна теплопровідність відхиляється в бік слабшої залежності. Розраховано внески низькочастотних фононів і “дифузних” мод до перенесення тепла.

Ключові слова: ізобутан, теплопровідність, фонони, “дифузні” моди.

Характерною особливістю молекулярних кристалів є наявність ізомерів, тобто хімічних сполук однакових по складу і молекулярній масі, але таких, що відрізняються за будовою або розташуванням атомів у просторі і, внаслідок цього, за властивостями. Одними з найпростіших представників ізомерів є нормальний бутан та ізобутан. До теперішнього часу практично не вивчалось те, як змінюється теплопровідність ряду ізомерів у твердому стані. Передусім ми дослідили теплопровідність твердого ізобутану.

Теплові і механічні властивості простих молекулярних кристалів у значній мірі визначаються характером обертового руху молекул. З підвищенням температури він може проходити наступні етапи: зростання амплітуди лібрацій; виникнення стрибкоподібних переорієнтацій молекул; збільшення частоти реорієнтацій; загальмоване і близьке до вільного обертання молекул.

Дослідження ізохорної та ізобарної теплопровідності простих молекулярних кристалів [1] дозволили встановити загальні закономірності переносу тепла, пов'язані з наявністю обертових ступенів свободи молекул, за температур рівних і вище дебаєвських $T \gtrsim \Theta_D$. Перш за все, поведінка ізохорної і ізобарної теплопровідності значно відрізняються (насамперед за високих температур) унаслідок теплового розширення зразка і для коректного зіставлення з теорією потрібно вивчати ізохорну теплопровідність. Сильна трансляційно-орієнтаційна взаємодія обумовлює значний внесок молекулярних лібрацій у тепловий опір $W = 1/\Lambda$

кристалу. Своєю чергою це призводить до значних відхилень ізохорної теплопровідності від залежності $\Lambda \propto 1/T$ внаслідок наближення її до своєї нижньої межі Λ_{min} [2]. При переході до слабо загальмованого обертання лібраційна складова повного теплового опору різко зменшується, так, що ізохорна теплопровідність, як правило, зростає зі збільшенням температури [1].

В даній роботі теплопровідність твердого ізобутану була досліджена для вільного зразка за тиску насиченої пари та на двох зразках різної густини в інтервалі температур від 60 К і до початку плавлення. Чистота досліджуваного газу була не менше 99,9%. Виміри проводили на установці коаксіальної геометрії стаціонарним методом [3]. Тиск вищування змінювався від 40 до 120 МПа при градієнті температури вздовж вимірювального осередку порядку 1,5 К/см. Після закінчення вищування капіляр напуску блокували шляхом заморожування його рідким воднем, і зразки відпалювали 1–2 год за передплавильних температур для зняття градієнтів густини. Сумарна систематична похибка вимірів домінувала і не перевищувала 4% для теплопровідності.

Експериментальні результати по теплопровідності твердого ізобутану за тиску насиченої пари (штрихова лінія) та ізохорної теплопровідності для двох зразків різної густини (суцільна лінія) показані на рис.1. Теплопровідність, виміряна за тиску насиченої пари, зменшується при підвищенні температури по залежності, що перевищує $\Lambda_P \propto 1/T$, в той час як ізохорна відхиляється в сторону більш слабкої залежності. Така поведінка є досить типовою для орієнтаційно-впорядкованих фаз молекулярних кристалів [1]. На жаль, дані по структурі та динаміці молекулярного руху в твердому ізобутані відсутні. З вимірів теплоємності відомо, що твердий ізобутан існує лише в одній кристалічній фазі і плавиться при 113,7 К з ентропією плавлення $\Delta S_f/R = 4,8$ [4–5], що також свідчить про орієнтаційно-впорядковану фазу (відомо, що критерій Тіммерманса для існування “пластичного” або орієнтаційно-розвпорядкованого стану складає $\Delta S_f/R \lesssim 2,5$). Теплопровідність рідкого ізобутану складає 1,7 мВт/см·К безпосередньо вище точки плавлення [6], так що теплопровідність при плавленні змінюється удвічі, що також характерно для орієнтаційно-впорядкованих фаз молекулярних кристалів.

Як було показано раніше, відхилення ізохорної теплопровідності від залежності $\Lambda \propto 1/T$ в орієнтаційно-впорядкованих фазах молекулярних кристалів можуть бути пояснені виходячи з концепції “нижньої межі теплопровідності” [1]. У цьому випадку теплопровідність може бути розрахована, використовуючи модель, в якій тепло переноситься низькочастотними фононами, та вище межі рухомості “дифузними” модами. Використаємо вираз для теплопровідності у вигляді:

$$\Lambda(T) = 3nk_B v \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} l(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1)$$

де $\Theta_D = v(h/k_B)(6\pi^2 n)^{1/3}$; n — кількість атомів (молекул) в одиниці об’єму; v — узагальнена за поляризаціями швидкість звуку; $l(x)$ — довжина вільного пробігу фононів.

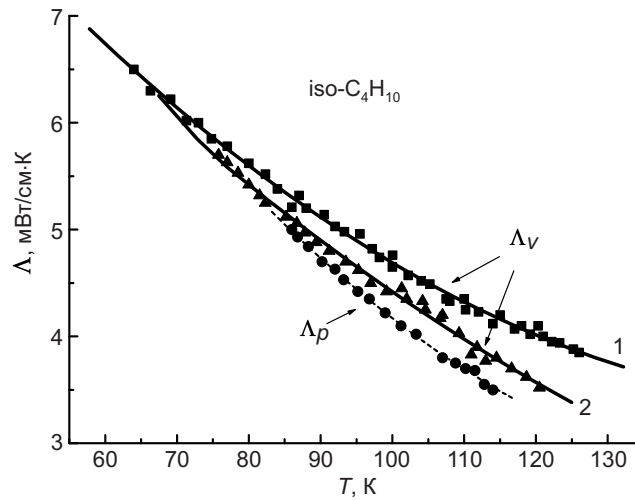


Рис. 1. Теплопровідність твердого ізобутану за тиску насиченої пари (штрихова лінія) та ізохорна теплопровідність для двох зразків різної густини (суцільна лінія)

Для $T \gtrsim \Theta_D$ довжина вільного пробігу фононів може бути представлена як:

$$l(x) = \frac{1}{CT} \frac{h^2 v^2}{k_B^2 T^2 x^2}, \quad (2)$$

де C — чисельний коефіцієнт.

Оскільки довжина вільного пробігу фононів не може бути меншою половини довжини хвилі $l(x) = \frac{a\alpha}{2}$, де $a \approx 1$, то “межа рухомості” Θ^Λ дорівнює

$$\Theta^\Lambda = \frac{2hv}{\alpha k_B C T}. \quad (3)$$

“Дифузними” будемо вважати моди, довжина вільного пробігу яких дорівнює $\frac{a\alpha}{2}$. Очевидно, що $\Theta^\Lambda \gtrsim \Theta_D$, в протилежному випадку $\Theta^\Lambda = \Theta_D$. Інтеграл теплопровідності розбивається на дві частини, що описують внески в теплопровідність низькочастотних фононів і високочастотних “дифузних” мод:

$$\Lambda = \Lambda_{ph} + \Lambda_{dif}; \quad (4)$$

$$\Lambda_{ph}(T) = 3nk_B v \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \left[\int_0^{\Theta^\Lambda/T} l(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right]; \quad (5)$$

$$\Lambda_{dif}(T) = 3nk_B v \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \left[\int_{\Theta^\Lambda/T}^{\Theta_D/T} \alpha \frac{vh}{2k_B x T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right]. \quad (6)$$

Підгонка методом найменших квадратів до згладжених значень теплопровідності була виконана для зразка №1, що мав найбільшу густину. Оскільки дані по густині ізобутану у твердій фазі відсутні, ми брали значення молярного об'єму $V_m = 78,4 \text{ см}^3/\text{моль}$, що відповідає значенню молярного об'єму рідкого ізобутану безпосередньо після плавлення, а також швидкість звуку $v = 1730 \text{ м/с}$ за цих же умов [6]. Варіювалися параметри C і α . Найкраще співставлення з експериментом було одержано для значень $C = 7,810^{-10} \text{ см}^2/\text{К}$ та $\alpha = 2,54$. Коефіцієнти C і α близькі до значень, що спостерігаються в орієнтаційно впорядкованих фазах інших молекулярних кристалів [1]. Із рис. 2 видно, що “дифузний” характер коливальних мод починає проявлятися вище 80 К, в той час, як за передплавильних температур майже половина тепла переноситься “дифузними” модами. Штриховою лінією показана нижня межа теплопровідності, розрахована в припущенні, що все тепло переноситься “дифузними” модами:

$$\Lambda_{min} = 3\alpha \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} (n)^{\frac{2}{3}} k_B v \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (7)$$

Видно, що за передплавильних температур теплопровідність починає наближатися до своєї нижньої межі. В якості наступного етапу планується дослідження теплопровідності нормального бутану та порівняння її з ізобутаном.

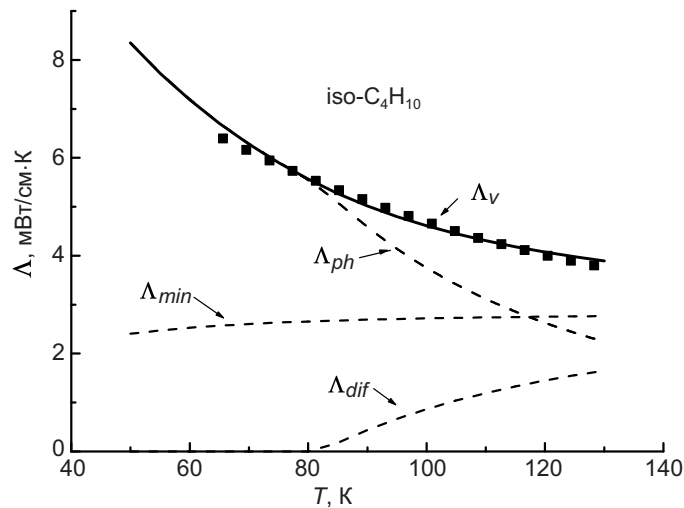


Рис. 2. Розраховані внески низькочастотних фононів Λ_{ph} та “дифузних” мод Λ_{dif} у теплопровідність Λ_V зразка №1 згідно з формулами (5) та (6). Штриховою лінією зображено нижню межу теплопровідності Λ_{min} , розраховану відповідно до (7)

1. *Konstantinov V. A.* Heat transfer in molecular crystals / V.A. Konstantinov ; ed. by Aziz Belmiloudi // Heat Transfer – Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems, InTech Open Acces Publisher. – 2011. – P. 157–188.
2. *Cahill D. G.* Lower limit to thermal conductivity of disordered crystals / D. G. Cahill, S. K. Watson, R. O. Pohl // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46, № 10. – P. 6131–6140.
3. *Константинов В. А.* Установка для исследования изохорной теплопроводности отвердевших газов и гидкостей / В. А. Константинов, С. А. Смирнов, В. П. Ревякин // Прибор. техн. экспер. – 1999. – Т. 42, № 1. – С. 145–147.
4. *Parks G. S.* The entropies of n-butane and isobutane, with some heat capacity data for isobutane / G.S. Parks, C. H. Shomate, W. D. Kennedy, B. L. Crawford // J. Chem. Phys. – 1937. – Vol. 5, № 5. – P. 359–363.
5. *Aston J. G.* The heat capacity and entropy, heat of fusion and vaporization and the vapor pressure of isobutane / J. G. Aston, R. M. Kennedy, S. C. Schurmann // J. Chem. Soc. – 1940. – Vol. 62. – P. 2059–2063.
6. *Younglov B. A.* Thermophysical properties of fluids. II. Methane, ethane, propane, isobutane and normal butane / B. A. Younglov, J. F. Ely // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1987. – Vol. 16. – P. 577–794.

THERMAL CONDUCTIVITY OF SOLID ISOBUTANE

V. Konstantinov, V. Revyakin, V. Sagan

*B. Verkin Institute for Low Temperature
Physics and Engineering of NASU
Lenin av., 47, 61103 Kharkov, Ukraine
e-mail: konstantinov@ilt.kharkov.ua*

We study the thermal conductivity of solid isobutane under the saturated-vapour pressure and the isochoric thermal conductivity for the samples of different densities in a wide temperature interval from 60K up to the onset of melting. The thermal conductivity measured under the saturated-vapour pressure decreases with increasing temperature according to the law which is stronger than the dependence $\Lambda \propto 1/T$, while the isochoric thermal conductivity follows a weaker dependence. The contributions of low-frequency phonons and “diffuse” modes to the thermal conductivity are calculated.

Key words: isobutane, thermal conductivity, phonons, “diffuse” modes.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДОГО ИЗОБУТАНА**В. Константинов, В. Ревякин, В. Саган***Физико-технический институт низких температур
им. Б. И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, 61103 Харьков, Украина
e-mail: konstantinov@ilt.kharkov.ua*

Исследована теплопроводность твердого изобутана при давлении насыщенного пара, а также изохорная теплопроводность для образцов различной плотности в температурном интервале от 60 К вплоть до начала плавления. Измеренная при давлении насыщенного пара теплопроводность уменьшается с повышением температуры согласно закону, более сильному, нежели зависимость $1/T$, в то время как изохорная теплопроводность отклоняется в сторону более слабой зависимости. Рассчитаны вклады низкочастотных фононов и “диффузных” мод в перенос тепла.

Ключевые слова: изобутан, теплопроводность, фононы, “диффузные” моды.

Статтю отримано: 30.05.2011
Прийнято до друку: 14.07.2011