

BT CHƯƠNG IV

TÍNH CHẤT NHIỆT CỦA VẬT RẮN



cuu duong thien cong. com

CÁC KIẾN THỨC CƠ BẢN:

Lý thuyết cổ điển (DULONG –PETIT)

- Mô hình:

- + Xem mỗi nút mạng trong tinh thể là 1 dao động tử điều hòa 3 chiều (hay nói khác là 3 dao động tử điều hòa)

⇒ Nếu tinh thể có N nút mạng sẽ có 3N dao động tử điều hòa.

- Tính NHIỆT DUNG:

cưu dương than công. com

$$U = 3Nk_B T$$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = 3Nk_B = \text{const} = 6 \text{ cal}/(\text{mol} * \text{độ})$$

- Ưu và Nhược:

cưu dương than công. com

- + Kết quả chỉ đúng cho mọi chất ở nhiệt độ cao.

- + Không mô tả được nhiệt dung của chất rắn khi hạ nhiệt độ.

Lý thuyết EINSTEIN

- Mô hình:

Chất rắn là một tập hợp gồm $3N$ dao động tử điều hòa độc lập, có cùng tần số ν , Năng lượng của mỗi dao động tử thay đổi theo từng bậc $E_n = nh\nu$ với n là số nguyên.

- Tính NHIỆT DUNG:

$$U = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}; \theta_E = \frac{h\nu}{k_B} : \text{nhiệt độ Einstein}$$

Ở nhiệt độ cao: Trùng với lý thuyết CỔ ĐIỂN.

Ở nhiệt độ thấp:

$$\langle E \rangle = h\nu \cdot \exp\left(\frac{-h\nu}{k_B T}\right); \langle E \rangle : \text{năng lượng trung bình của 1 DĐT điều hòa}$$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \left(\frac{d(3N \langle E \rangle)}{dT}\right)_V = 3Nk_B \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{-h\nu}{k_B T}\right)$$

Lý thuyết Einstein:



- Ưu và Nhược:

- + C_V không đổi ở nhiệt độ cao và giảm khi nhiệt độ T giảm.
- + C_V nhỏ hơn 6 cal/ (mol * độ) ở nhiệt độ phòng đối với một số chất như B, C...
- + Theo lý thuyết Einstein, thì C_V giảm theo nhiệt độ theo hàm $\exp\left(\frac{-hv}{k_B T}\right)$, nhanh hơn kết quả đo được bằng thực nghiệm.

cựu dương thân công. ccm

Lý thuyết Debye



- Mô hình:

+ Nếu theo giả thuyết Einstein, tất cả các dao động tử điều hòa dao động với cùng một tần số ν thì theo lý thuyết Debye, ông cho rằng: các dao động tử sẽ dao động với tần số ν biến thiên trong khoảng:

$$0 \leq \nu \leq \nu_D$$

Với ν_D là tần Debye.

Lý thuyết Debye

- Tính NHIỆT DUNG:

$$U = \frac{4\pi V}{h^3 v_0^3} k_B^4 T^4 \int_0^{x_{max}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \text{ với } x = \frac{h\nu}{k_B T}; x_{max} = \frac{h\nu_{max}}{k_B T}; \theta_D = \frac{h\nu_{max}}{k_B}$$

+ Ở nhiệt độ cao: Trùng với lý thuyết cổ điển.

+ Ở nhiệt độ thấp:

$$U = \frac{9N\pi^4 k_B^4 T^4}{15h^3 v_{max}^3} \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{12}{5} N\pi^4 k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

- Ưu và Nhược

+ Lý thuyết Debye trùng với thực nghiệm ở cả nhiệt độ cao lẫn nhiệt độ thấp

Câu 1: Tính nhiệt dung riêng C của tinh thể nhôm và đồng theo lý thuyết nhiệt dung cổ điển. Biết khối lượng của 1 mol Al là 26,98 g, khối lượng của 1 mol Cu là 63,55 g.

Al

Số dao động tử:

Số nguyên tử Al/kg:

$$N = \frac{N_A}{m_{Al}} = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{26,98 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{\text{nguyên tử}}{\text{kg}} \right)$$

$$\Rightarrow \text{Số dao động tử} = 3N = 3 \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{26,98 \cdot 10^{-3}}$$

$\Rightarrow$ Nhiệt dung C_V của tinh thể Al theo lý thuyết cổ điển:

$$C_V = 3Nk_B = 3 \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{26,98 \cdot 10^{-3}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}$$
$$\Rightarrow C_V \approx 924,21 \text{ J/(kg.K)}$$

Cu

Số dao động tử:

Số nguyên tử Cu/kg:

$$N = \frac{N_A}{m_{Cu}} = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{63,55 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{\text{nguyên tử}}{\text{kg}} \right)$$

$$\Rightarrow \text{Số dao động tử} = 3N = 3 \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{63,55 \cdot 10^{-3}}$$

$\Rightarrow$ Nhiệt dung C_V của tinh thể Cu theo lý thuyết cổ điển:

$$C_V = 3Nk_B = 3 \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{63,55 \cdot 10^{-3}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}$$
$$\Rightarrow C_V \approx 392,37 \text{ J/(kg.K)}$$

Câu 2: Xác định nhiệt dung của một đơn vị thể tích của tinh thể AlBr_3 theo lý thuyết nhiệt dung cổ điển. Khối lượng riêng của tinh thể Bromua nhôm $\rho = 3,01 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ và Khối lượng mol của tinh thể là $266,68 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$

Gợi ý:

- + Nhiệm vụ của ta phải tìm được có bao nhiêu dao động tử điều hòa trong tinh thể AlBr_3 .
- + Tính ra được C_v rồi, mà yêu cầu đề lại là tính nhiệt dung trên 1 ĐƠN VỊ THỂ TÍCH, vì thế sử dụng điều kiện cuối cùng là KHỐI LƯỢNG RIÊNG ρ của tinh thể là ra.
- + Chú ý thêm 1 điều: 1 phân tử, gồm 2 loại nguyên tử khác nhau, nên số dao động tử có trong 1 phân tử sẽ bằng tổng số dao động tử của mỗi loại nguyên tử có trong phân tử đó (Cụ thể trong bài này thì tổng số dao động tử có trong 1 phân AlBr_3 là 4 (1 nguyên tử Al + 3 nguyên tử Br))

cuu duong thien cong. com



Số dao động tử:

Số phân tử AlBr_3/kg :

$$\frac{N_A}{m_{\text{AlBr}_3}} = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{266,68 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{\text{phân tử}}{\text{kg}} \right)$$

Mà số dao động tử có trong 1 phân tử AlBr_3 : 4 dao động tử (1 dao động tử Al + 3 dao động tử Br)

$$\Rightarrow \text{Số dao động tử} = 3N = 3 \cdot 4 \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{266,68 \cdot 10^{-3}}$$

$\Rightarrow$ Nhiệt dung C_V của tinh thể AlBr_3 theo lý thuyết cổ điển:

$$C_V = 3Nk_B = 3 \cdot 4 \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{266,68 \cdot 10^{-3}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}$$
$$\Rightarrow C_V \approx 374 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$\Rightarrow$ Nhiệt dung của một đơn vị thể tích trong tinh thể AlBr_3 công.

$$C = \rho \cdot C_V = 3,01 \cdot 10^3 [\text{kg}/\text{m}^3] \cdot 374 [\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})] \approx 1,12 \text{ MJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$$

Câu 3: Xác định nhiệt dung riêng và độ thay đổi nội năng của tinh thể Ni khi làm nóng nó từ $T_1 = 0^\circ\text{C}$ đến $T_2 = 200^\circ\text{C}$. Khối lượng của tinh thể $m = 20\text{ g}$. Khối lượng trên 1 mol tinh thể Ni là 58,71 g.

cuduongthancong.com



- Gợi ý:

- + Vấn đề tính nhiệt dung riêng (tương tự như hai bài trước)
- + Tính Nội năng thay đổi như thế nào ta dựa vào công thức biến thiên nội năng sau:

$$\text{cụm du} \Delta U = mc \cdot \Delta T, \text{ còn}$$

$$\text{cụm dương} \text{thay công, còn}$$

Ni

Số dao động tử:

Số phân tử Ni/kg:

$$\frac{N_A}{m_{Ni}} = \frac{6,023.10^{23}}{58,71.10^{-3}} \left(\frac{\text{phân tử}}{\text{kg}} \right)$$

$$\Rightarrow \text{Số dao động tử} = 3N = 3. \frac{6,023.10^{23}}{58,71.10^{-3}}$$

$\Rightarrow$ Nhiệt dung C_V của tinh thể Ni theo lý thuyết cổ điển:

$$C_V = 3Nk_B = 3. \frac{6,023.10^{23}}{58,71.10^{-3}} \cdot 1,38.10^{-23}$$

$$\Rightarrow C_V \approx 424,51 \text{ J/(kg. K)}$$

$\Rightarrow$ Độ thay đổi nội năng của tinh thể Ni khi làm nóng từ $T_1 = 0^\circ\text{C}$ đến $T_2 = 200^\circ\text{C}$

$$\Delta U = mc\Delta T = 0,02.424. (200 - 0) \approx 1698.04 \text{ J/(kg. K)}$$

- Câu 4: Tìm tần số dao động của các nguyên tử Bạc theo lý thuyết nhiệt dung của Einstein nếu nhiệt độ đặc trưng của Bạc $\theta_E = h\nu/k = 165 \text{ K}$

cuu duong than cong. com

cuu duong than cong. com

Câu 5: Xác định tỉ số của năng lượng của dao động tử lượng tử tính theo lí thuyết Einstein trên năng lượng trung bình của chuyển động nhiệt của các phân tử khí lí tưởng ở nhiệt độ $T = \theta_E = h\nu/k_B$.

cuu duong than cong. com

Gợi ý:

+ Năng lượng trung bình của 1 dao động tử theo mô hình của Einstein:

$$E_{Einstein} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

+ Năng lượng trung bình của chuyển động nhiệt:

$$E_T = \frac{1}{2} k_B T$$

+ Lập tỉ số hai đại lượng trên, sử dụng thêm điều kiện tại nhiệt độ Einstein

Giai

$$\frac{E_{Einstein}}{E_T} = \frac{\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}}{\frac{1}{2}k_B T} = \frac{2h\nu}{k_B T \cdot \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1\right)}$$

Tại $T = \theta_E = \frac{h\nu}{k_B}$

$$\Rightarrow \frac{E_{Einstein}}{E_T} = \frac{2h\nu}{k_B \theta_E \cdot \left(e^{\frac{h\nu}{k_B \theta_E}} - 1\right)} = \frac{2h\nu}{h\nu(e^1 - 1)} = \frac{2}{e - 1}$$

Câu 6: Dùng lí thuyết nhiệt dung của Einstein, tính độ biến thiên ΔU của nội năng của một mol tinh thể khi làm nóng nó lên 2° từ nhiệt độ $T = \theta_E/2$.

CauDungThiCong.com

CauDungThiCong.com

Gợi ý:

- + Nếu sử dụng công thức tính độ biến thiên nội năng thì ta phải có giá trị của m , C_v , và ΔT . Dù C_v và ΔT có thể tính ra, nhưng khối lượng của vật liệu ra chưa có $\Rightarrow$ THẤT BẠI.
- + Ta sẽ trở về công thức tính nội năng của hệ vật chất trong lý thuyết của Einstein:

cuu duong than hvng. com

$$U = 3N \frac{hv}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Ta thấy hàm U nội năng là 1 hàm theo biến T , ta sẽ lấy vi phân đẳng thức trên tìm mối liên hệ giữa dU và dT , dU là độ biến thiên nội năng, dT là độ biến thiên nhiệt. $\Rightarrow$ Đáp án

cuu duong than cong. com

Theo lý thuyết Einstein:



$$\theta_E = \frac{h\nu}{k_B} \Rightarrow h\nu = \theta_E k_B$$

$$U = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} = 3N \frac{\theta_E k_B}{\exp\left(\frac{\theta_E k_B}{k_B T}\right) - 1} = 3N \frac{\theta_E k_B}{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1}$$

$$\frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \left(3N \frac{\theta_E k_B}{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1} \right) = 3Nk_B \theta_E \frac{\frac{\theta_E}{T^2} e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right)^2} = 3Nk_B \frac{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right)^2}$$

$$\text{cuu duong than } \frac{\theta_E}{T^2} e^{\frac{\theta_E}{T}} \text{ con}$$
$$\text{cuu duong than } \frac{\theta_E}{2T} \text{ con}$$
$$\text{Tai } T = \frac{\theta_E}{2} \Rightarrow \frac{\theta_E}{T} = 2$$

$$\Rightarrow \frac{dU}{dT} = 3Nk_B \frac{(2)^2 e^2}{(\exp(2) - 1)^2} \Rightarrow \Delta U = 3Nk_B \frac{(2)^2 e^2}{(\exp(2) - 1)^2} \Delta T \approx 36 \text{ J}$$

Câu 7: Để làm nóng 10 g Bạc từ 10K lên 20K cần nhiệt lượng $\Delta Q = 0,71\text{J}$. Xác định nhiệt độ đặc trưng Debye θ_D của Bạc. Xem $T \ll \theta_D$. Khối lượng mol của Ag là 107,9 g.

cuduongthancong.com

cuduongthancong.com

●
Gợi ý:

- + Độ biến thiên nội năng của hệ chính bằng nhiệt lượng:
- + Khối lượng m đã có, ΔT đã có, ta cần tính C_V ?
- + Theo lý thuyết Debye thì: (do đã xem $T \ll \theta_D$)

$$C_V = \frac{12}{5} N \pi^4 k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

Ta có: $\Delta Q = mC_V\Delta T$ mà theo lý thuyết Debye ($T \ll \theta_D$): $C_V = \frac{12}{5}N\pi^4k_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$

Tính C_V ?

Số nguyên tử Ag/kg:

$$N = \frac{N_A}{m_{Ag}} = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{107,9 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{\text{nguyên tử}}{\text{kg}} \right)$$

$\Rightarrow$ Nhiệt dung C_V của tinh thể Ag theo lý Debye:

$$C_V = \frac{12}{5}N\pi^4k_B\left(\frac{T_{\text{thuyết}}}{\theta_D}\right)^3 = \frac{12}{5} \cdot \frac{N_A}{m_{Ag}} \cdot \pi^4k_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

$\Rightarrow$ Độ thay đổi nội năng của tinh thể Ag khi làm nóng từ $T_1 = 10\text{K}$ đến $T_2 = 20\text{K}$

$$\Delta Q = mC_V\Delta T \Rightarrow \Delta Q = m \cdot \frac{12}{5}N\pi^4k_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \cdot \Delta T \Rightarrow \Delta Q = \int_{10\text{K}}^{20\text{K}} m \cdot \frac{12}{5}N\pi^4k_B\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 dT$$

$$\Rightarrow \theta_D = \sqrt[3]{m \frac{12}{5} \cdot \frac{N_A}{m_{Ag}} \cdot \pi^4k_B \cdot \frac{20^4 - 10^4}{4\Delta Q}} \Rightarrow \theta_D \approx 212\text{K}$$

Câu 8: Xác định xung lượng của phonon tương ứng với tần số $\nu = 0,1 \nu_{\max}$. Vận tốc âm trung bình trong tinh thể $v = 1380 \text{ m/sec}$, nhiệt độ Debye $\theta_D = 100 \text{ K}$. Bỏ qua sự tán sắc của các sóng âm trong tinh thể.

$$\lambda = \frac{v}{\nu} \quad \theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k} \quad p = \hbar k = \frac{h}{\lambda}$$

$$\Rightarrow p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{v} = \frac{0,1h\nu_{\max}}{v} = \frac{0,1h\theta_D k}{v} = \frac{0,1\theta_D k}{v}$$

$$= \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}}{1380} = 10^{-25} \text{ N/sec}$$

Câu 9: Xác định vận tốc âm của tinh thể có nhiệt độ Debye $\theta_D = 300K$ và $a = 2,5\text{\AA}$ (bỏ qua sự tán sắc của sóng trong tinh thể).

$$\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k} \Rightarrow \nu_{\max} = \frac{k\theta_D}{h} \quad \lambda_{\min} = 2a$$

Bỏ qua sự tán sắc của sóng trong tinh thể: $\Rightarrow v = \text{const}$

Mà $v = \lambda\nu \Rightarrow$ khi $\nu_{\max}$ thì $\lambda_{\min}$

$$\Rightarrow v = \lambda_{\min} \nu_{\max} = \lambda_{\min} \frac{k\theta_D}{h}$$

$$= 2.2,5.10^{-10} \cdot \frac{1,38.10^{-23}.300}{6,62.10^{-34}} \approx 3127 \text{ m/s}$$

Câu 10: Nhiệt độ Debye của Vonfram $\theta_D = 310\text{K}$. Xác định bước sóng của phonon tương ứng với tần số $\nu = 0,1\nu_{\max}$. Tính vận tốc âm trung bình trong Vonfram (bỏ qua sự tán sắc của sóng trong tinh thể). Cho biết W kết tinh trong mạng LP I. Cho khối lượng riêng và khối lượng mol của Vonfram lần lượt là: $19,3\text{ g/cm}^3$ và $183,85\text{ g/mol}$.

W kết tinh theo mạng lập phương I

⇒ Số nút mạng của một ô đơn vị là: 2 nút

- Khối lượng riêng của W: $19,3 \text{ g/cm}^3$
- Khối lượng mol của W: $183,85 \text{ g/mol}$

⇒ 1 cm^3 W nặng: $19,3 \text{ g}$

$6,02 \times 10^{23}$ hạt nặng: $183,85 \text{ g}$

⇒ $a = 3,16 \text{ \AA}$

⇒ 1 cm^3 chứa: $\frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 19,3}{183,85}$ hạt

⇒ 1 hạt chiếm thể tích: $\frac{183,85}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 19,3} \text{ cm}^3$

⇒ 1 hạt chiếm thể tích:

$$\frac{183,85}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 19,3} \text{ cm}^3$$

Mà 1 ô đơn vị W chứa 2 hạt ⇒ 2 hạt chiếm thể tích:

$$\frac{2 \cdot 183,85}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 19,3} \text{ cm}^3$$

$$\Rightarrow a^3 = \frac{2 \cdot 183,85}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 19,3}$$

$$\lambda_{\min} = 2a = 2.3,16 = 6,32 \text{ \AA}$$

$$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{\lambda_{\min} \nu_{\max}}{0,1 \nu_{\max}} = \frac{\lambda_{\min}}{0,1} = \frac{6,32}{0,1} = 63,2 \text{ \AA}$$

$$v = \lambda_{\min} \nu_{\max} \quad \theta_D = \frac{h \nu_{\max}}{k} \Rightarrow \nu_{\max} = \frac{k \theta_D}{h}$$

$$\Rightarrow v = \lambda_{\min} \nu_{\max} = \lambda_{\min} \frac{k \theta_D}{h} = 2.3,16.10^{-10} \cdot \frac{1,38.10^{-23} \cdot 310}{6,62.10^{-34}} \approx 4084 \text{ m/s}$$