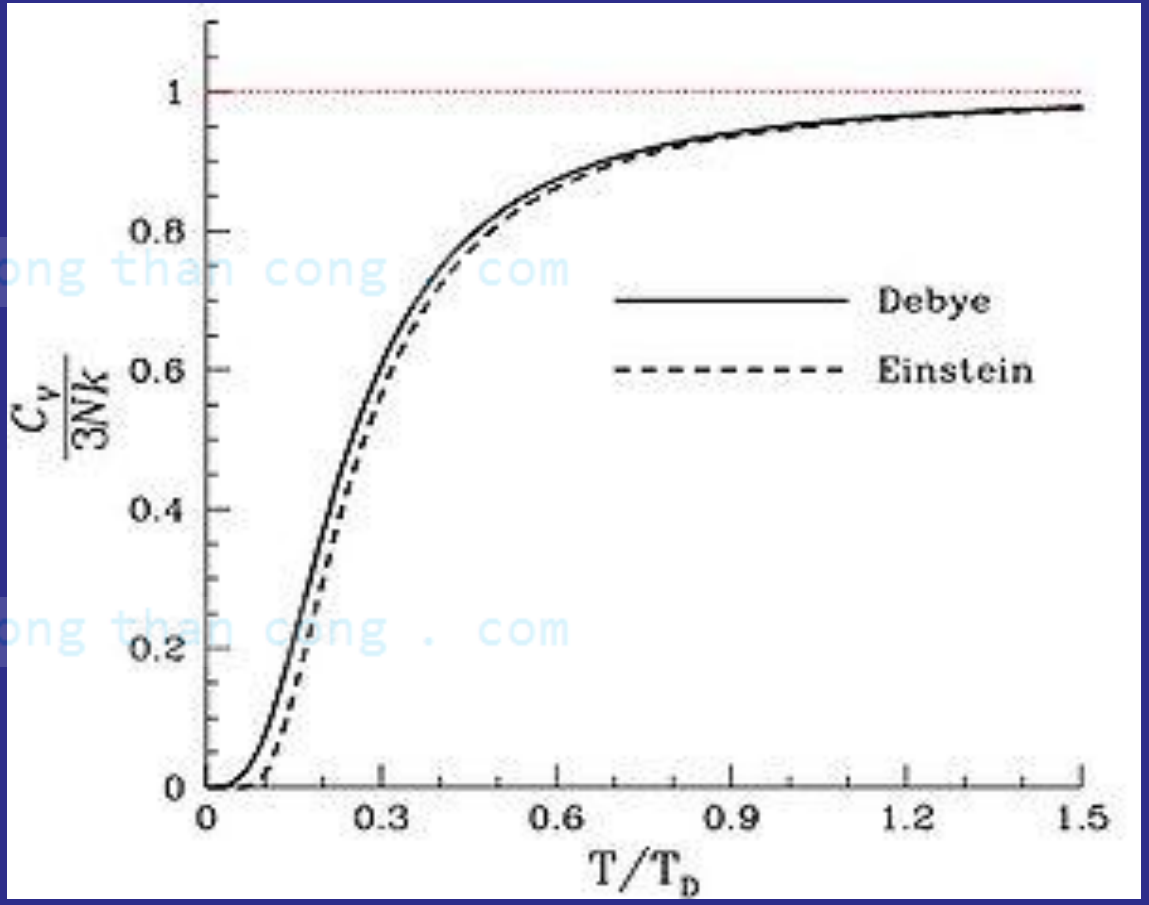
Bài giảng 02: Nhiệt dung của vật rắn

Nhiệt dung của vật rắn theo 03 thuyết cơ bản: cổ điển (đường nằm ngang màu đỏ), thuyết Einstein và thuyết Debye



cuu duong than cong . com

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

2.1. Lý thuyết cổ điển

- Xem mỗi nguyên tử là một dao động tử điều hòa với cùng tần số.
- Xét bài toán một chiều, năng lượng của dao động tử (ddt):

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

cuu duong than cong . com

- Năng lượng trung bình của ddt ở trạng thái cân bằng nhiệt:

$$< E >= \frac{\iint E e^{-\frac{E}{k_B T}} dx dv}{\iint e^{-\frac{E}{k_B T}} dx dv} = k_B T$$

cuu duong than cong . com

- Năng lượng hệ N ddt điều hòa 3 chiều: $U = 3 N k_B T$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

- Năng lượng 01 mol chất:

$$U_m = 3 N_A k_B T = 3 RT$$

cuu duong than cong . com

- Nhiệt dung mol ở trạng thái đẳng tích:

$$C_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = 3R \approx 6 \quad \frac{cal}{mol \ .K}$$

cuu duong than cong . com

Đây là định luật Dulong-Petit

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

2.2. Thuyết Einstein

- Mạng tinh thể N nguyên tử: hệ 3 N dao động tử (dđt) điều hòa với cùng tần số.
- Năng lượng của dđt bị lượng tử hóa (theo Planck):

$$E_n = n\hbar\omega \qquad (n = 0,1,2,...)$$

cuu duong than cong . com

- Năng lượng trung bình của dđt:

$$< E >= \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

cuu duong than cong . com

- Năng lượng của mạng tinh thể: $U = 3N < E >= \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

- Nhiệt dung của tinh thể:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3N\hbar\omega}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

- Khi nhiệt độ cao $(k_B T >> \hbar\omega)$: $e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}$

cuu duong than cong . com

$$C \approx 3Nk_B$$

- Khi nhiệt độ thấp $(k_B T << \hbar\omega)$: $e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} >> 1$

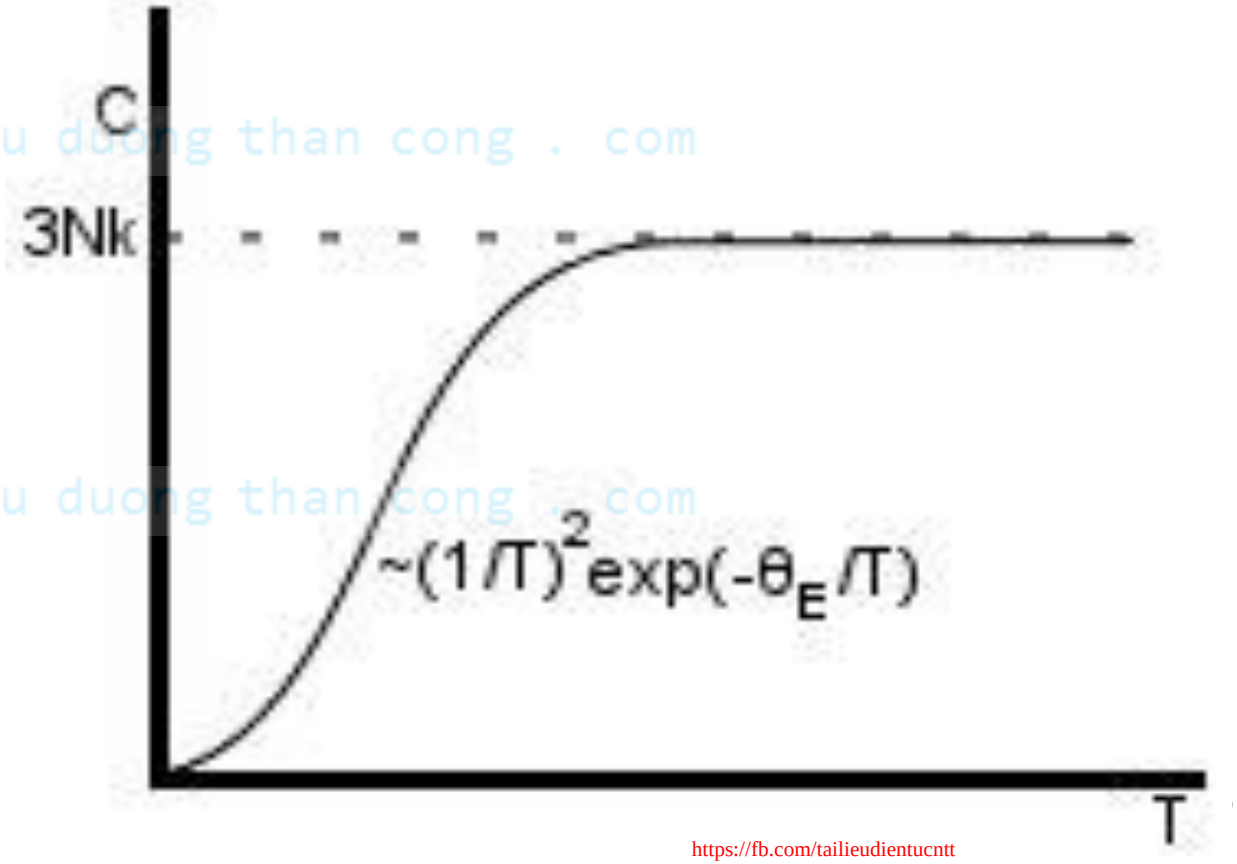
cuu duong than cong . com

$$C = \frac{3N(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Ở vùng nhiệt độ thấp nhiệt dung tính theo Einstein giảm theo hàm $e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$. Mô hình Einstein chỉ đúng một cách định tính ở vùng nhiệt độ thấp !!!

Nhiệt dung tính theo mô hình Einstein



cuu duong than cong . com
cuu duong than cong . com

Hạn chế của thuyết Einstein

- Einstein xem mỗi nguyên tử là dđt điều hòa quanh một vị trí cân bằng độc lập với các nguyên tử lân cận. Thực tế dao động của nguyên tử có liên quan đến các nguyên tử lân cận, nhất là khi bước sóng lớn hơn hằng số mạng.
- Einstein xem tất cả các nguyên tử dao động với cùng tần số là quá đơn giản. Các dao động với bước sóng lớn có tần số nhỏ như trường hợp sóng đàn hồi với tần số âm.

cuu duong than cong . com

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

2.3. Thuyết Debye

- Dao động các nguyên tử trong tinh thể phụ thuộc lẫn nhau. Hệ N nguyên tử liên kết một cách đàn hồi có 3N bậc tự do.
- Tần số dao động có giá trị từ 0 đến một giá trị cực đại.
- Mỗi dao động chuẩn của mạng tinh thể ứng với mộ sóng đứng hình thành nên trong thể tích vật.
- Sự kết hợp giữa sóng tới và sóng phản xạ tạo nên sóng đứng trong tt.
- Sóng đứng chỉ xuất hiện khi thoả mãn:

cuu duong than cong . com

$$K_x = n_1 \frac{\pi}{a}$$

$$K_y = n_2 \frac{\pi}{b}$$

cuu duong than cong . com

$$K_z = n_3 \frac{\pi}{c}$$

Với a, b, c là cạnh của khối tt hình hộp, n là số nguyên n=1, 2, 3 ... Và K là véctơ sóng

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

- Số sóng đứng (số dao động chuẩn) trong 01 đơn vị thể tích:

$$dN_{\omega} = \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}$$

v là vận tốc pha của sóng trong tt.

- Dọc theo 01 hướng có thể lan truyền 3 sóng khác nhau với vùng tần số khác nhau bởi hướng phân cực:

$$dN_{\omega} = \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{1}{v_{\parallel}^3} + \frac{2}{v_{\perp}^3}\right) \approx \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3}$$

- Tổng các dao động chuẩn=số bậc tự do 3n (n-số nguyên tử trên 01 đơn vị thể tích):

$$3n = \int dN_{\omega} = \int_0^{\omega_m} \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v^3} = \frac{\omega_m^3}{2\pi^2 v^3}$$

- Tần số cực đại: $\omega_m = v\sqrt[3]{6\pi^2 n}$
- Bước sóng nhỏ nhất:

$$\lambda_{\min} = \frac{2\pi v}{\omega_m} \approx \frac{2}{\sqrt[3]{n}} \approx 2d$$

d là khoảng cách giữa các nguyên tử lân cận.

Hệ quả: sóng có bước sóng nhỏ hơn 2 lần d là không có ý nghĩa vật lý.

cuu duong than cong . com

- Số dao động chuẩn trong 01 đơn vị thể tích tt trong khoảng tần số $d\omega$:

$$dN_{\omega} = 9n\frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3}$$

- Nội năng 01 đơn vị thể tích tt:

$$U = \int <\varepsilon(\omega)> dN_{\omega}$$

- Giá trị trung bình của năng lượng dao động chuẩn: $<\varepsilon(\omega)>= \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$

- Vậy:

$$U = \frac{9n}{\omega_m^3}\int_0^{\omega_m}\left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}\right)\omega^2 d\omega = 3n\frac{3}{8}\hbar\omega_m + \frac{9n\hbar}{\omega_m^3}\int_0^{\omega_m}\frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

- Nhiệt dung 01 đơn vị thể tích tt:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{9n\hbar}{\omega_m^3}\int_0^{\omega_m}\frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\hbar\omega^4 d\omega}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2 k_B T^2}$$

- Nhiệt độ Debye:

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_m}{k_B}$$

Nhiệt độ Debye chỉ ra rằng với mỗi chất có vùng mà sự lượng tử hóa năng lượng dao động trở nên có ý nghĩa

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Với $x = \hbar\omega / k_B T$:

$$C_V = 9nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_m} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}$$

$$x_m = \hbar\omega_m / k_B T = \theta_D / T$$

- Khi $T << \theta_D$ thì xem như $x_m \approx \infty$. Tích phân có giá trị xác định nên:

$$C_V = 234\ Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

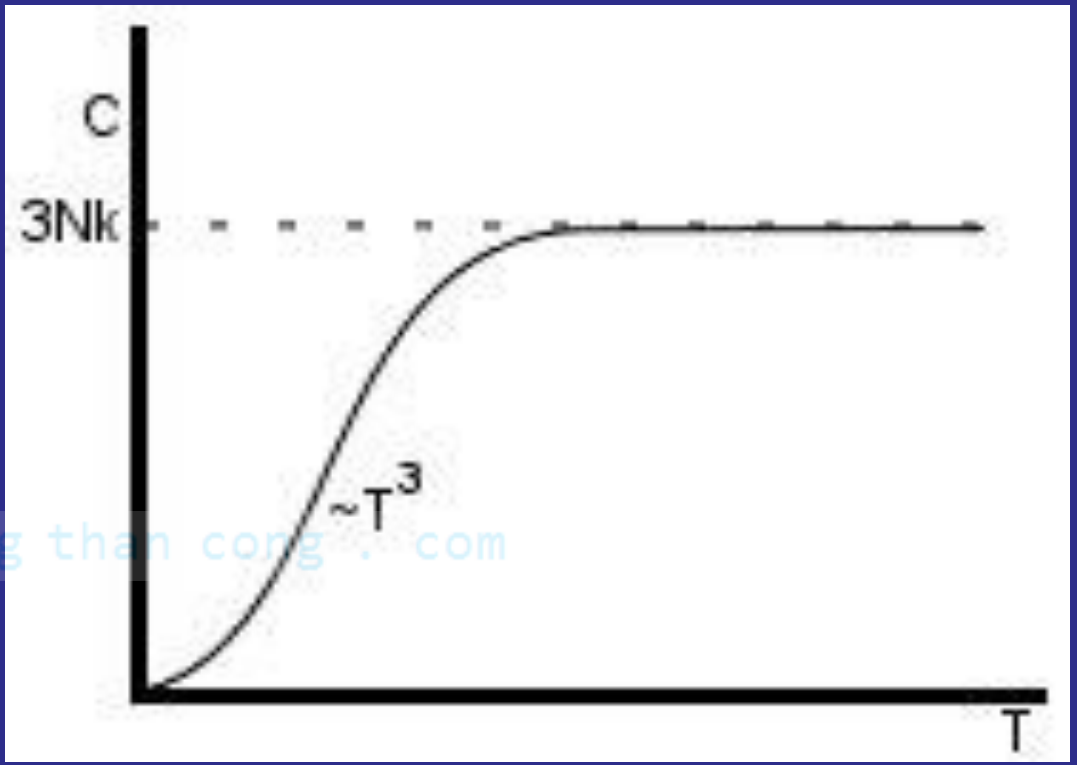
- Khi $T >> \theta_D$ thì $\hbar\omega / k_B T << 1$. Gần đúng: $C_V = 3Nk_B$

cuu duong than cong . com

* Ghi chú: Công thức Debye chỉ đúng đối với các tinh thể có mạng tinh thể đơn giản. Với các vật thể có cấu trúc phức tạp thì công thức Debye không thể ứng dụng bởi vì phổ dao động lúc này rất phức tạp.

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Nhiệt dung tính theo mô hình Debye phù hợp khá tốt với thực nghiệm cho toàn bộ vùng nhiệt độ từ thấp đến cao



cuu duong than cong . com

cuu duong than cong . com

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Nhiệt dung electron

- Trong kim loại: $C_V = C_V^{mangtt} + C_V^{electron}$
- Theo thuyết lượng tử của hệ electron tự do, nhiệt dung electron ở nhiệt độ thấp: $C_V^{electron} = \gamma T$

cuu duong than cong . com

$$\gamma \approx 10^{-4}\ cal/mol\ .K^2$$

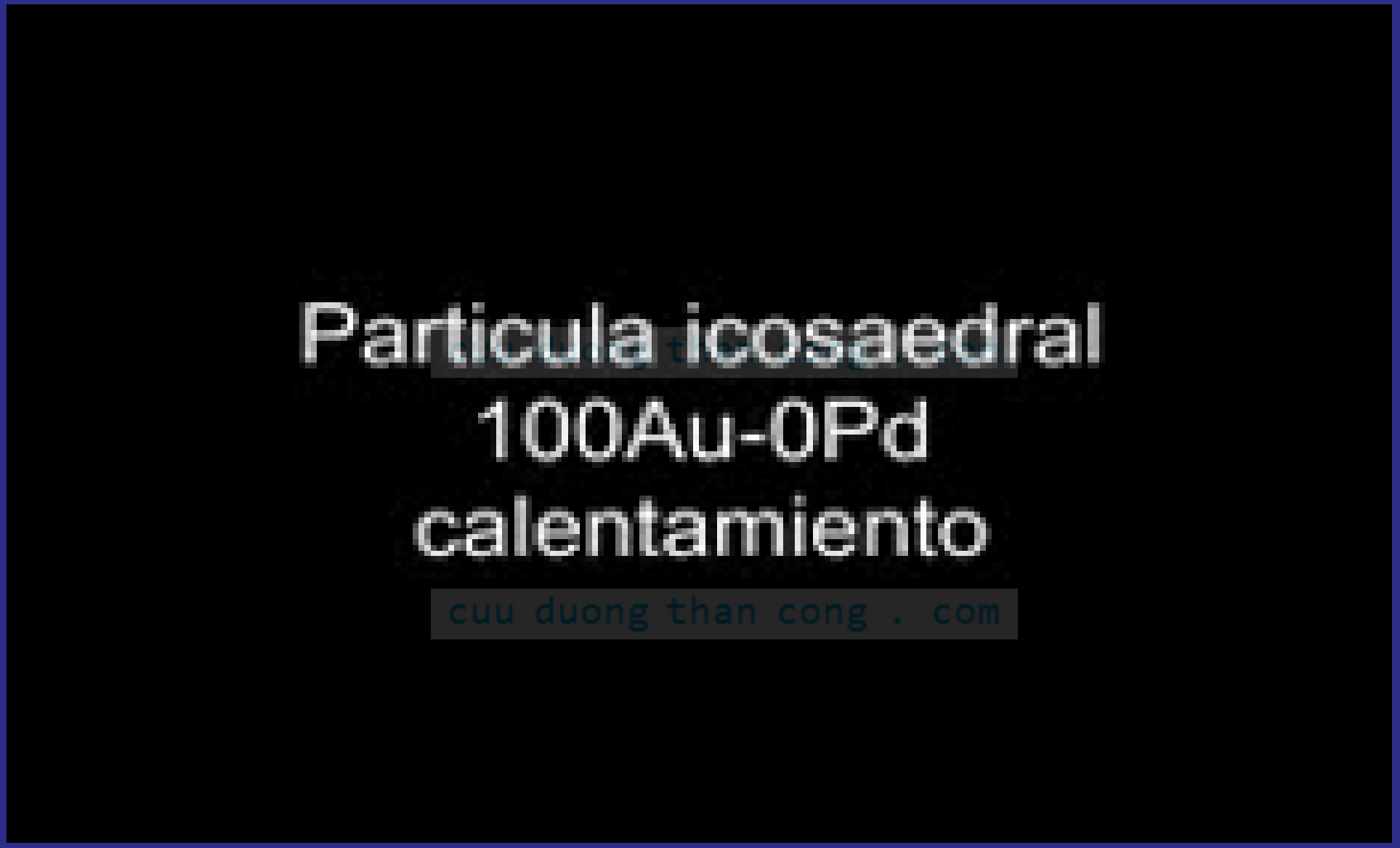
- Ở nhiệt độ phòng $C_V^{electron}$ rất nhỏ so với C_V^{mangtt} . Dưới 4K thì $C_V^{electron}$ chiếm ưu thế.

cuu duong than cong . com

- Tổng quát, khi $T << \theta_D$: $C_V = C_V^{mangtt} + C_V^{electron} = \alpha T^3 + \gamma T$

CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt

Video 1. Melting of Au nanoparticles



CuuDuongThanCong.com https://fb.com/tailieudientucntt