



Международный журнал информационных технологий и энергоэффективности

Сайт журнала:

<http://www.openaccessscience.ru/index.php/ijcse/>



УДК 001.891.572

СРАВНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ОПИСАНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Кузовчиков С. В., Назарова А. С.

НИТУ МИСИС, Москва, Россия (119049, Москва, Ленинский пр-т., 4, стр.1), e-mail: Nazarova2020@yandex.ru

Целью статьи является сравнение физических моделей описания теплоемкости. Автор рассматривает полиномиальную модель, модель Эйнштейна–Планка и основанный на ней метод аппроксимации теплоемкости, а также расширенную модель Эйнштейна. Применение конкретной модели зависит от множества условий: экспериментальных данных, рассматриваемого вещества, его фаз, температурных диапазонов и т.д.

Ключевые слова: теплота, теплоемкость, физические модели.

COMPARISON OF PHYSICAL MODELS FOR HEAT CAPACITY DESCRIPTION

Kuzovchikov S. V., Nazarova A. S.

University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia (119049, Moscow, Leninsky Prospekt, 4, bld. 1), e-mail: Nazarova2020@yandex.ru

The purpose of the article is to compare physical models describing the heat capacity. The author considers the polynomial model, the Einstein–Planck model and the heat capacity approximation method based on it, as well as the extended Einstein model. The application of a particular model depends on many conditions: experimental data, the substance in question, its phases, temperature ranges, etc.

Keywords: heat, heat capacity, physical models.

Введение

Термодинамическая система – это совокупность макроскопических тел, которые могут взаимодействовать между собой и с другими телами (внешней средой) – обмениваться с ними энергией и веществом[1].

Теплоемкость – это физическая величина, определяемая как отношение количества теплоты δQ , поглощаемой/выделяемой термодинамической системой при бесконечно малом изменении ее температуры T , к величине этого изменения dT [1]:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1)$$

Теплота δQ является функцией процесса, а не функцией состояния. Отсюда следует, что и теплоемкость – это характеристика процесса перехода между двумя состояниями

термодинамической системы[2], которая зависит и от пути процесса, и от условий термодинамической системы. Неоднозначность в определении теплоемкости на практике устраняют тем, что выбирают и фиксируют путь квазиравновесного процесса. В этом случае теплоемкость становится параметром состояния[3] и теплофизическим свойством вещества, образующего термодинамическую систему.

В зависимости от пути процесса различают теплоемкость при постоянном давлении (изобарная теплоемкость C_p ; тело нагревают/охлаждают, поддерживая постоянное давление) и теплоемкость при постоянном объеме (изохорная теплоемкость C_V ; тело нагревают/охлаждают, сохраняя его объем). В рамках данной работы будет исследоваться изобарная теплоемкость C_p , поскольку изобарные условия более распространены в лабораторной практике, а также для разных веществ данных больше именно по этому виду теплоемкости.

Температурная зависимость теплоемкости является уникальной характеристикой для каждого элемента или химического соединения. Зная эту функциональную зависимость, можно рассчитать значения других термодинамических функций или, по крайней мере, их температурные инкременты. Поскольку не всегда возможно экспериментально получить значения теплоемкости и ее зависимость от температуры, возникает потребность моделировать данную физическую величину.

Существуют различные физические модели, описывающие зависимость теплоемкости от температуры. В рамках данной статьи будут рассмотрены основные из них.

Полиномиальная модель

Для аппроксимации температурной зависимости изобарной теплоемкости $C_p(T)$ используется множество различных функциональных зависимостей. Стандартным способом аппроксимации является эмпирический выбор подходящего математического выражения. Наиболее распространенным подходом является описание функций $C_p(T)$ полиномами с определенным набором степеней T .

Уравнение Шомата[4] – это широко используемая модель описания изобарной теплоемкости в виде температурного полинома следующего вида:

$$C_{p,i} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^{-2}, \quad (2)$$

где T – температура, A – E – константы.

Константы в уравнении Шомата имеют разные значения в зависимости от конкретного вещества и температурного диапазона. Их основным источником является справочник NIST Chemistry Webbook[4], в котором содержатся физические и химические данные по более чем 40000 соединений.

Еще одним известным температурным полиномом является уравнение Майера-Келли:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (3)$$

Однако при применении его к практическим случаям могут возникнуть две проблемы, а именно кажущаяся фазовая устойчивость и так называемый парадокс Каузмана, о которых будет рассказано далее[5].

Кажущейся фазовой устойчивостью называется наблюдаемая при неверной экстраполяции стабилизация твердой фазы при температурах значительно выше температуры

плавления и, наоборот, стабилизация жидкой фазы при температурах значительно ниже температуры кристаллизации [5]. Очевидно, что возникающие явления противоречат реальным термодинамическим свойствам.

Парадокс Каузмана: Каузман указал, что, если бы переохлажденную жидкость можно было охладить до очень низких температур и избежать кристаллизации, возник бы парадокс, поскольку энтропия переохлажденной жидкости стала бы меньше, чем энтропия стабильного кристаллического состояния, что противоречит второму началу термодинамики, согласно которому энтропия в этом случае должна возрасти. Однако в реальных системах стеклование происходит при температурах выше температуры Каузмана, и таким образом удается избежать парадокса, поскольку стекло имеет почти такую же энтропию, что и твердая кристаллическая фаза. Аналогичный парадокс может возникнуть при рассмотрении перегретого кристаллического тела. При экстраполяции термодинамических функций в область высоких температур можно обнаружить, что энтропия такого кристалла может быть больше, чем энтропия стабильной жидкой фазы выше «обратной» температуры Каузмана. Можно предположить, что это является лишь следствием неподходящих процедур экстраполяции и этого можно было бы избежать, если бы экстраполяции выполнялись по-другому[5].

В общем и целом, виды температурных полиномов могут различаться в зависимости от условий: так, при экстремально низких температурах обычно используют степенной ряд по T с нечетными степенями, чтобы учесть требования теории Дебая и возможность существования электронной теплоемкости, тогда как при высоких температурах предлагаются и применяются полиномы с фиксированным числом членов. Эти полиномы должны удовлетворять закону Дюлонга и Пти при повышении температуры и учитывать возможные отклонения от этого закона (прим. закон Дюлонга и Пти – это эмпирический закон, согласно которому молярная теплоемкость твердых тел при комнатной температуре близка к $3R$, где R – универсальная газовая постоянная). При разных температурах теплоемкость вещества может быть описана одними и теми же полиномами, но с разным набором параметров. Иногда для связывания этих отдельных температурных интервалов одной и той же зависимости $C_p(T)$ используются специальные функции, обеспечивающие плавный переход от одной области описания к другой[6]. Этот искусственный метод подчеркивает основной недостаток полиномиального описания $C_p(T)$, а именно его локальный характер и невозможность построить единую модель непрерывной функции во всем диапазоне T , что приводит к невозможности получения аналитических выражений термодинамических потенциалов.

Казалось бы, упомянутый выше недостаток полиномов можно было бы устранить, если бы данные по теплоемкости можно было аппроксимировать непосредственно функциями Эйнштейна и/или Дебая, определенными во всем температурном диапазоне. Тем не менее эти физически обоснованные модели используются для описания $C_p(T)$ реже, чем полиномы. Можно с уверенностью сказать, что методы, которые позволяли бы единообразно и адекватно описывать стандартные термодинамические функции многих веществ при всех доступных температурных диапазонах без потери точности, в настоящее время не популярны. Косвенным подтверждением этого является продолжающийся интенсивный поиск таких методов и формул[7].

Модель Эйнштейна–Планка и основанный на ней метод аппроксимации теплоемкости

Согласно модели Эйнштейна–Планка, теплоемкость C_E трехмерного квантового гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой ν при температуре T , может быть выражена следующим уравнением:

$$C_E(x) = 3R(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T} / (e^{\theta_i/T} - 1)^2 \quad (4)$$

где $\theta_i = h\nu_i/k_B$ — характеристическая температура i -го осциллятора, h — постоянная Планка, ν_i — частота колебаний i -го осциллятора, k_B — постоянная Больцмана, R — универсальная газовая постоянная.

Используя несколько функций Эйнштейна, Воронину и Куценоку [7] удалось разработать метод, который позволяет аппроксимировать стандартные термодинамические функции с высокой точностью.

Согласно этому подходу экспериментальные данные изобарной теплоемкости $C_p(T)$ могут быть аппроксимированы с помощью следующего уравнения:

$$C_p(T) = 3R \sum_i \alpha_i \frac{(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2}, \quad (5)$$

где α_i — статистический вес i -й частоты колебаний. Параметры α_i и θ_i определяются параметрической регрессией экспериментальных данных по теплоемкости к уравнению 5.

Результаты проведенных авторами [7] исследований позволяют сделать вывод о том, что рекомендуемый метод аппроксимации температурных зависимостей стандартных термодинамических свойств кристаллических веществ, вероятно, является наиболее универсальным способом решения подобных задач. Он позволяет адекватно описывать высокоточные экспериментальные или табличные данные известными функциями гармонического осциллятора с единым набором параметров как при низких, так и при высоких температурах. Эта особенность позволяет весьма надежно оценивать значения термодинамических свойств в области температур, в которой они не изучались. При наличии значений различных термодинамических свойств одного и того же вещества, которые взаимно несовместимы, предлагаемый метод позволяет устранить эту проблему и получить корректный набор термодинамических свойств. В отличие от традиционных методов аппроксимации предлагаемые в статье уравнения не содержат слагаемых, требующих разных функциональных зависимостей для расчета свойств разных веществ или одного и того же вещества при разных температурах. Существенным преимуществом предлагаемого метода по сравнению с чисто эмпирическими является опора на законы теории упругости и тепловых свойств кристаллов. Такой подход обеспечивает выполнение физически корректных граничных условий, упрощает выбор начальных предположений для решения систем нелинейных уравнений, обеспечивает хорошую обусловленность задачи, пренебрежимо малую корреляцию и незначительные ошибки расчетных параметров модели.

Расширенная модель Эйнштейна

Семинар Рингберга [8] рекомендовал следующее уравнение для теплоемкости при постоянном давлении, представляющее собой комбинацию модели Эйнштейна и полиномиального поправочного члена:

$$C_P = 3R (\theta_E/T)^2 \frac{e^{(\theta_E/T)}}{(e^{(\theta_E/T)} - 1)^2} + aT + bT^2 + cT^3 + dT^4, \quad (6)$$

где θ_E – истинная температура Эйнштейна.

Данный полином учитывает ангармонические и электронные эффекты и преобразование C_V в C_P .

Чтобы гарантировать, что кристаллическая фаза не становится стабильной при очень высоких температурах, для описания термодинамических свойств кристаллических фаз выше температуры плавления используется следующее уравнение[9],[10]:

$$C_P = 3R (\theta_E/T)^2 \frac{e^{(\theta_E/T)}}{(e^{(\theta_E/T)} - 1)^2} + a'T + b'T^{-6} + c'T^{-12}, \quad (7)$$

с коэффициентами a' , b' и c' , подобранными таким образом, чтобы теплоемкость и ее производная были непрерывными при температуре плавления и сливались с коэффициентами жидкой фазы при некоторой высокой температуре.

Однако не во всех случаях получается описать изобарную теплоемкость при помощи уравнения с одной температурой Эйнштейна. Например, получить разумное описание термодинамических функций твердого индия[10] с помощью уравнения 5 оказалось невозможным. По этой причине это уравнение было изменено следующим образом:

$$C_P = \frac{3}{2}R \left(\alpha' \left(\frac{\theta'_E}{T} \right)^2 \frac{e^{(\frac{\theta'_E}{T})}}{(e^{(\frac{\theta'_E}{T})} - 1)^2} + \alpha'' \left(\frac{\theta''_E}{T} \right)^2 \frac{e^{(\frac{\theta''_E}{T})}}{(e^{(\frac{\theta''_E}{T})} - 1)^2} \right) + aT + bT^2 + cT^3 + dT^4, \quad (8)$$

где $\alpha' + \alpha'' = 1$.

Заключение

В результате анализа рассмотренных моделей описания теплоемкости можно сделать вывод о том, что применение конкретной модели зависит от множества условий: экспериментальных данных, рассматриваемого вещества, его фаз, температурных диапазонов и т.д. В одном случае модель может дать самые точные результаты, тогда как в другом – оказаться полностью не подходящей. Отсюда следует, что на успех моделирования теплоемкости в первую очередь влияет выбор конкретной модели, наиболее точно описывающей исследуемый набор данных.

Однако однозначного ответа на вопрос, в каком случае какая модель является наиболее подходящей, без привлечения статистического анализа дать нельзя. Поэтому в рамках дальнейшего исследования необходимо рассмотреть различные методы статистического анализа данных, а именно – методы регрессионного анализа.

Список литературы

1. Большая российская энциклопедия. – М.: Большая российская энциклопедия, 2016. — Т. 32. – С. 54.
2. Сивухин, Д. В. Общий курс физики. – Издание 5-е, исправленное. – М.: Физматлит, 2006. – 544 с.
3. Борщевский, А. Я. Физическая химия. Том 1. Общая и химическая термодинамика. – М.: Инфра-М, 2017. – 868 с.

4. A Guide to the NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/guide/> (дата обращения: 03.12.2022).
5. Ågren, J. Group 2: extrapolation of the heat capacity in liquid and amorphous phases / J. Ågren, B. Cheynet, M.T. Clavaguera-Mora [и др.] // *Calphad*, 19. – 1995. – p. 449-480.
6. Hom, B. K. The thermodynamics of formation, molar heat capacity, and thermodynamic functions of ZrTiO₄(cr) / R. Stevens, J. Woodfield // *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 33. – 2001. – pp.165–178.
7. Voronin, G. F. Universal Method for Approximating the Standard Thermodynamic Functions of Solids / G. F. Voronin, I. B. Kutsenok // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – American Chemical Society, 2013. – C.2083–2094.
8. Chase, M. Group 1: heat capacity models for crystalline phases from 0 K to 6000 K / M. Chase, I. Ansara, A. Dinsdale [и др.] // *Calphad*, 19. - 1995. - pp 437–447.
9. Khvan, A.V. A thermodynamic description of data for pure Pb from 0 K using the expanded Einstein model for the solid and the two state model for the liquid phase / A. V. Khvan, A. T. Dinsdale, I. A. Uspenskaya [и др.] // *Calphad*, 60. – 2018. – pp. 144-155.
10. Khvan, A.V. A description of the thermodynamic properties of pure indium in the solid and liquid states from 0 K / A. V. Khvan, N.Konstantinova, I.A.Uspenskaya [и др.] // *Calphad*, 79. – 2022. – pp. 102484.
11. Ågren, J. Thermodynamics of Supercooled liquids and their glass transition // *Physics and Chemistry of Liquids*, 18. – 1988. – pp. 123-139.

References

1. Great Russian encyclopedia. - М.: Great Russian Encyclopedia, 2016. - Т. 32. - p. 54.
2. Sivukhin, DV General course of physics. – 5th edition, revised. – М.: Fizmatlit, 2006. – 544 p.
3. Borshchevsky, A. Ya. Physical chemistry. Volume 1. General and chemical thermodynamics. -М.: Infra-M, 2017. - 868 p.
4. A Guide to the NIST Chemistry WebBook [Electronic resource]. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/guide/> (accessed 12/03/2022).
5. Ågren, J. Group 2: extrapolation of the heat capacity in liquid and amorphous phases / J. Ågren, B. Cheynet, M.T. Clavaguera-Mora [and others] // *Calphad*, 19. - 1995. - pp. 449-480.
6. Hom, B. K. The thermodynamics of formation, molar heat capacity, and thermodynamic functions of ZrTiO₄(cr) / R. Stevens, J. Woodfield // *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 33. – 2001. – pp.165–178.
7. Voronin, G. F. Universal Method for Approximating the Standard Thermodynamic Functions of Solids / G. F. Voronin, I. B. Kutsenok // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – American Chemical Society, 2013. – pp.2083–2094.
8. Chase, M. Group 1: heat capacity models for crystalline phases from 0 K to 6000 K / M. Chase, I. Ansara, A. Dinsdale [et al.] // *Calphad*, 19. - 1995. - pp. 437–447.
9. Khvan, A.V. A thermodynamic description of data for pure Pb from 0 K using the expanded Einstein model for the solid and the two state model for the liquid phase / A. V. Khvan, A. T. Dinsdale, I. A. Uspenskaya [et al.] // *Calphad*, 60. – 2018. – pp. 144-155.
10. Khvan, A.V. A description of the thermodynamic properties of pure indium in the solid and liquid states from 0 K / A. V. Khvan, N. Konstantinova, I. A. Uspenskaya [et al.] // *Calphad*, 79. - 2022. - pp. 102484.

11. Agren, J. Thermodynamics of Supercooled liquids and their glass transition // Physics and Chemistry of Liquids, 18. – 1988. – pp. 123-139.
-