



ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Учебно-методическое пособие
по курсу *Общая физика*

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра общей физики

Теплофизические свойства твёрдых тел

Учебно-методическое пособие
по курсу *Общая физика*

2-е издание, переработанное и дополненное

Составитель Э.В. Прут

МОСКВА
МФТИ
2012

УДК 536

Р е ц е н з е н т

Кандидат физико-математических наук *В. С. Булыгин*

Теплофизические свойства твёрдых тел: учебно-методическое пособие по курсу *Общая физика* / сост. Э. В. Прут. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: МФТИ, 2012. — 32 с.

Методическое пособие посвящено одному из разделов термодинамики и статистической физики — термодинамическим функциям и их применению. Рассмотрены основные вопросы существующих теорий теплового расширения твёрдых тел и тепловых эффектов, сопровождающих механические деформации упругих тел и резин. Данная тема изучается в курсе общей физики на первом курсе в Московском физико-техническом институте.

Предназначено для студентов первого и третьего курсов МФТИ и для преподавателей.

УДК 536

© Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)», 2012

1. Тепловое расширение

Взаимодействие атомов твёрдого тела складывается из сил притяжения и сил отталкивания. Силы эти по-разному зависят от расстояния между взаимодействующими частицами (рис. 1а).

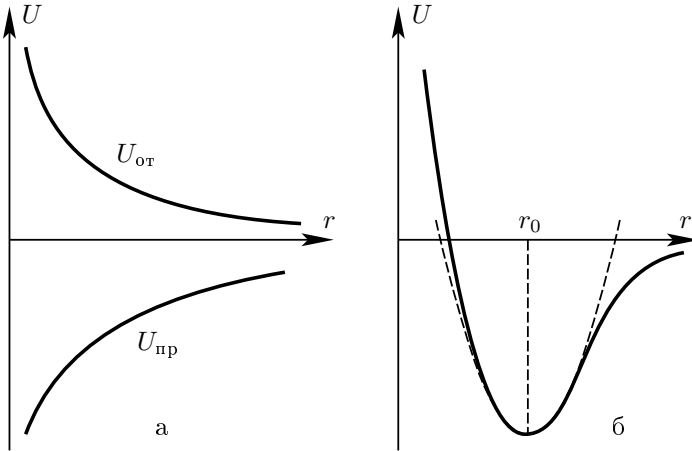


Рис. 1. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов: $U_{от}$ — энергия отталкивания, $U_{пр}$ — энергия притяжения (а); потенциальная энергия взаимодействия в гармоническом приближении (пунктирная линия) и с учётом ангармоничности (сплошная линия) (б); r_0 — положение равновесия при $T = 0$ К

При рассмотрении колебаний атомов кристаллической решётки, а также теплоёмкости твёрдых тел, связанной с этими колебаниями, предполагается, что силы, действующие между атомами, упругие и атомы совершают гармонические колебания с малыми амплитудами около их средних положений равновесия. Это позволяет разделить весь спектр колебаний на независимые моды, рассчитать в этом приближении тепловую энергию кристалла и получить формулу для теплоёмкости, хорошо описывающую её поведение при низких и высоких температурах.

Однако представление о гармонических колебаниях связанных между собой частиц, используемое при теоретическом анализе теплоёмкости твёрдых тел, оказывается недостаточным для объяснения теплового расширения, поскольку в гармоническом приближении твёрдое тело вообще не обладает тепловым расширением. Тепловое расширение является простейшим случаем изменения размеров и формы тела под действием одной лишь температуры (тепловая деформация). Анализ показывает,

что тепловое расширение появляется только в системе взаимодействующих частиц, характеризуемой асимметричной кривой потенциальной энергии взаимодействия.

Степень изменения объёма от температуры характеризуется объёмным коэффициентом теплового расширения β^* . По определению коэффициентом теплового расширения называют относительное изменение объёма при нагревании тела на 1 К и записывается в виде

$$\beta^* = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

где V — объём твёрдого тела.

В случае теплового расширения ограничим наш анализ простой моделью двух атомов, расположенных по соседству.

1.1. Гармонические и ангармонические колебания

Рассмотрим взаимодействие двух отдельно взятых атомов, находящихся в состоянии равновесия: сила притяжения равна силе отталкивания. Если вывести атомы из положения равновесия, то они начнут колебаться относительно некоторого среднего положения.

При анализе колебаний решётки в гармоническом приближении потенциальная энергия U взаимодействия атомов в кристалле является квадратичной функцией смещения атомов из положения равновесия (рис. 1б, пунктирная линия). Пусть x — смещение атома из положения равновесия, a — коэффициент квазиупругой силы. Тогда характерной особенностью колебания атомов в параболической потенциальной яме

$$U(x) = \frac{ax^2}{2} \tag{1.1}$$

является сохранение симметрии колебаний относительно положения равновесия при увеличении амплитуды колебаний (т.е. при переходе осциллятора на более высокие энергетические уровни). Поэтому возбуждение осциллятора в гармоническом приближении не приводит к изменению среднего по времени положения атома относительно точки равновесия $r = r_0$.

Силы, возникающие при смещении атома из положения равновесия, имеют одну и ту же величину независимо от того, смещается ли атом к ближайшему соседу (т.е. расстояние между атомами уменьшается) или удаляется от него:

$$f(x) = -\frac{\partial U(x)}{\partial x} = -ax. \tag{1.2}$$

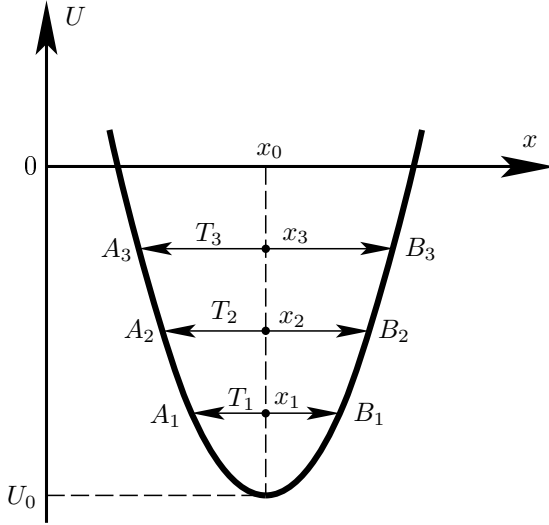


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии от смещения с учётом только гармонического члена:
 $T_1 < T_2 < T_3$

Следовательно, среднее положение атомов не будет зависеть от амплитуды его колебаний в этом случае. Если колебания атомов возникают в результате нагревания, то средние размеры такой двухатомной модели тела от температуры не зависят.

Покажем, что если силы, удерживающие атомы в состоянии равновесия, зависят от его смещения линейно, то тепловое расширение отсутствует вовсе, т.е. размеры твёрдого тела не зависят от температуры.

Допустим, что между двумя атомами, расположенными по соседству, имеет место упругая сила взаимодействия. Как было выше показано, линейной зависимости силы от смещения x атома из положения равновесия при $x = x_0$ соответствует параболический вид потенциальной энергии (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что при температуре T_1 атомы колеблются и межатомное расстояние изменяется от A_1 до B_1 со средним значением $\bar{x}_1 = x_0$, при T_2 межатомное расстояние меняется от A_2 до B_2 со средним значением $\bar{x}_2 = x_0$ и т.д. Так как кривая потенциальной энергии симметрична относительно прямой $\bar{x} = x_0$, то среднее межатомное расстояние \bar{x} не зависит от амплитуды колебаний атомов и остаётся равным x_0 при

любой температуре.

Этот качественный результат элементарно можно получить и математически. Согласно распределению Больцмана вероятность отклонения атома от положения равновесия на расстояние x составляет

$$P(x) = A \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right). \quad (1.3)$$

По определению среднее смещение равно

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} xP(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{ax^2}{kT}\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{ax^2}{kT}\right) dx} = 0, \quad (1.4)$$

поскольку при любом нечётном n

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n \exp\left(-\frac{ax^2}{kT}\right) dx = 0.$$

Таким образом, расстояние между атомами, совершающими гармонические колебания, при нагревании не изменяется, так как их среднее смещение $\bar{x} = 0$, а следовательно, и тепловое расширение должно отсутствовать, что противоречит реальной ситуации. Все твёрдые тела при нагревании расширяются.

В действительности колебания решётки не являются гармоническими. Физическая причина ангармонизма заключается в асимметрии сил, действующих на атом при его смещении. Рассмотрим какой-либо атом в одномерной цепочке. Сместим атом из положения равновесия к соседу слева. При этом расстояние между выбранным атомом и соседом слева уменьшится, а расстояние до соседа справа увеличится. В результате нелинейности сил взаимодействия на смещённый атом со стороны левого соседа действует большая сила, чем со стороны соседа справа, хотя обе силы стремятся вернуть атом в положение равновесия.

Следовательно, энергия взаимодействия двух атомов является асимметричной кривой (сплошная кривая, рис. 1б), представляющей собой результат сложения двух разных кривых — кривой, соответствующей притяжению, и кривой, соответствующей отталкиванию атомов (рис. 1а). Чаще всего потенциальная энергия сил взаимодействия между атомами описывается с помощью потенциала Леннарда—Джонса:

$$U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}. \quad (1.5)$$

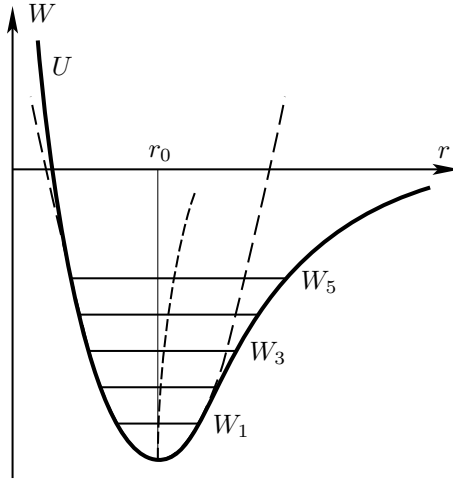


Рис. 3. Полная энергия двух атомов: $U = f(r)$ — кривая потенциальной энергии (штриховая линия — гармоническое приближение), точки — смещение положения равновесия при изменении полной энергии

Здесь A и B — константы, r — расстояние между взаимодействующими атомами. Во всех случаях $n > m$, и чем больше кривая энергии взаимодействия отклоняется от параболы, тем сильнее это неравенство. Таким образом, для левой части кривой, изображающей потенциальную энергию взаимодействия двух атомов, основную роль играют силы отталкивания, для правой — силы притяжения; r_0 — равновесное расстояние между атомами, соответствующее минимуму потенциальной энергии. Пока амплитуда колебаний атомов вблизи положения равновесия мала, действующая на них сила пропорциональна смещению $F = -ax$ (гармоническое приближение). С ростом амплитуды колебаний сила отталкивания между атомами при их сближении возрастает быстрее, чем сила притяжения при удалении одного атома от другого. Следовательно, сила, действующая на атом, в этом случае не является линейной функцией смещения.

То же происходит и при тепловых колебаниях атомов, при которых расстояния между атомами в решётке изменяются нерегулярным образом: в любой момент времени каждый атом оказывается ближе к какому-либо одному из своих соседей, чем к другим, и возникающие силы

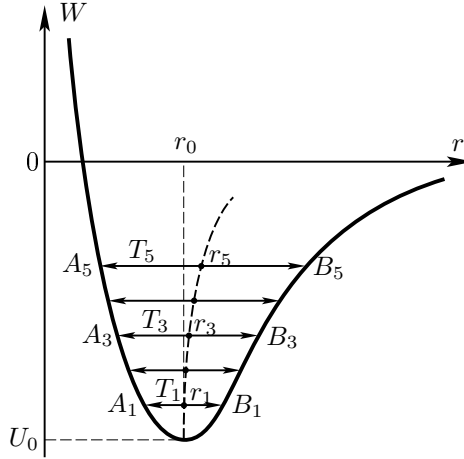


Рис. 4. Зависимость потенциальной энергии от смещения с учётом ангармонического члена: $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$

отталкивания всегда превышают силы притяжения. Такая асимметрия сил взаимодействия означает, что выражение для U содержит члены с x в степени более высокой, чем вторая.

Рассмотрим колебания одного атома относительно другого при заданной полной энергии в классическом приближении. Пусть различные значения полной энергии изображены горизонтальными линиями $W_1, W_2, W_3 \dots$ (рис. 3).

В положении равновесия $r = r_0$ потенциальная энергия атома равна нулю, а кинетическая максимальна. Удаляясь от положения равновесия, атом приобретает потенциальную энергию, максимальная величина которой достигается при наибольшем смещении атома из положения равновесия и соответствует точкам пересечения кривой потенциальной энергии с горизонтальной прямой W . По мере возрастания энергии атома $W_1, W_2, W_3 \dots$ растёт амплитуда его колебаний. При этом смещение атома вправо больше, чем смещение влево.

При T_1 атомы колеблются так, что межатомное расстояние изменяется от A_1 до B_1 со средним значением \bar{r}_1 (рис. 4). При более высокой температуре T_2 межатомное расстояние меняется от A_2 до B_2 со средним значением $\bar{r}_2 > \bar{r}_1$ и т.д. Так как $\bar{r}_1 < \bar{r}_2 < \bar{r}_3 \dots$, то твёрдое тело с повышением температуры расширяется. В результате среднее положение между атомами отклоняется от r_0 вправо и тем больше, чем больше пол-

ная энергия колеблющегося атома. Следовательно, возрастание полной энергии (или температуры) атома приводит к тому, что среднее расстояние между атомами увеличивается. Применительно к кристаллу это означало бы, что с возрастанием энергии (температуры) он непременно будет расширяться.

1.2. Микроскопическая теория теплового расширения

На основании данной простой двухатомной модели твёрдого тела Э. Ферми и Я.И. Френкелем была выведена элементарная формула для коэффициента теплового расширения.

Для малых колебаний атомов кристалла вблизи положения равновесия потенциальную энергию атома $U(r)$ можно разложить в ряд по степеням смещения атомов относительно положения равновесия. Ангармонизм в этой двухатомной модели будет учитываться членом третьего порядка в разложении потенциальной энергии:

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0}(r-r_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0}(r-r_0)^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r_0}(r-r_0)^3 + \dots \quad (1.6)$$

Положим

$$U(r_0) = U_0; \quad \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} = a; \quad -\frac{1}{2}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r_0} = b; \quad r - r_0 = x.$$

Тогда, учитывая $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} = 0$, получим

$$U(r) \approx U_0 + \frac{1}{2}ax^2 - \frac{1}{3}bx^3. \quad (1.7)$$

В формуле (1.7) a — коэффициент квазиупругой силы, b — коэффициент ангармоничности.

Сила, действующая на колеблющийся атом со стороны другого атома, равна

$$f = -\frac{dU}{dx} = -ax + bx^2. \quad (1.8)$$

Здесь к члену, пропорциональному смещению, добавляется член, учитывающий асимметрию силы взаимодействия между атомами. Добавочный член в первом приближении пропорционален коэффициенту ангармоничности b . Добавочная сила имеет тот же знак, что и коэффициент ангармоничности b . Абсолютная величина поправки тем больше, чем больше смещение x . Отклонение от закона упругого взаимодействия содержится во втором члене, обычно значительно меньшем, к которому

лишь в некоторых случаях нужно добавлять члены высших порядков. Так как проблема рассматривается только качественно, то ограничимся обычным рассмотрением.

Свяжем коэффициент теплового линейного расширения β в известной формуле $l = l_0(1 + \beta T)$, где l и l_0 — линейные размеры тела при температуре T и $T \rightarrow 0$ К соответственно с коэффициентом ангармоничности b .

Для расчёта \bar{x} представим экспоненту в формуле (1.3), используя выражение (1.7), в виде

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) \left[1 + \frac{bx^3}{3kT}\right]. \quad (1.9)$$

В формуле (1.9) экспонента, соответствующая ангармоническому члену, разложена в ряд

$$\exp\left(\frac{bx^3}{3kT}\right) \approx \left(1 + \frac{bx^3}{3kT}\right).$$

Используя формулы (1.4) и (1.9), найдём \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) dx + \frac{b}{3kT} \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) dx + \frac{b}{3kT} \int_{-\infty}^{\infty} x^3 \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) dx}. \quad (1.10)$$

В выражении (1.10)

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) dx = 0 \quad \text{и} \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^3 \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) dx = 0$$

ввиду нечетности подынтегральной функции, а

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) dx = \sqrt{\frac{2\pi kT}{a}}$$

и

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^4 \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4\left(\frac{a}{2kT}\right)^{5/2}}.$$

Окончательно для среднего расстояния между атомами получим выражение

$$\bar{x} = \frac{b}{a^2} kT. \quad (1.11)$$

Таким образом, при учёте ангармонических членов в формуле для потенциальной энергии при повышении температуры увеличивается не только амплитуда колебаний атомов, но также происходит увеличение средних расстояний между ними, что ведёт к расширению твёрдого тела.

Этот же результат можно получить путём следующих простых рассуждений. Поскольку колебательное движение, которое наши два атома совершают под влиянием теплового движения, должно всё время иметь направления соединяющей их линии, то ему соответствует только одна степень свободы. При температуре T согласно принципу равномерного распределения на это движение приходится средняя кинетическая энергия $\frac{1}{2}kT$. С другой стороны, если ограничиться только упругой частью силы, эта энергия равна средней потенциальной энергии, т.е.

$$\frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}ax^2,$$

или

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{a}, \quad (1.12)$$

где $\overline{x^2}$ — среднее значение x^2 .

Среднее значение \overline{f} силы f должно быть равно нулю (условие равновесия). Поэтому из (1.8) находим

$$\begin{aligned} -a\overline{x} + b\overline{x^2} &= 0, \\ \overline{x} &= \frac{b\overline{x^2}}{a}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Заменим в формуле (1.13) $\overline{x^2}$ приближённым соотношением (1.12). В результате получим с погрешностью порядка b^2 выражение:

$$\overline{x} = \frac{bk}{a^2}T, \quad (1.14)$$

совпадающее с (1.11). Из этого выражение следует, что среднее расстояние \overline{x} двух атомов друг от друга при нагревании пропорционально температуре, коэффициенту ангармоничности и обратно пропорционально квадрату квазиупругой силы.

Коэффициент линейного расширения β , т.е. удлинение, отнесённое к единице длины и температуры, согласно (1.14) равен

$$\beta = \frac{1}{r_0} \frac{d\overline{x}}{dT} = \frac{\overline{x}}{r_0 T} = \frac{bk}{r_0 a^2}. \quad (1.15)$$

Итак, коэффициент теплового расширения прямо пропорционален константе ангармоничности, причём знак этого коэффициента совпадает со

знаком b . В свою очередь знак b определяется характером асимметрии $U(r)$ вблизи положения равновесия. Если асимметрия минимума такова, что ветвь при $r < r_0$ меняется круче, чем при $r > r_0$, то при нагревании тело расширяется; если крутизна этих ветвей противоположна, то происходит сжатие решётки при нагревании, если минимум симметричен, тело не расширяется.

Поскольку kT согласно классической статистике есть средняя энергия \bar{E} осциллятора в приближении, в котором колебания можно считать гармоническими, то формулу (1.14) можно переписать в виде

$$\bar{x} = \frac{\bar{E}b}{a^2}. \quad (1.16)$$

Анализ (1.16) наводит на мысль, что среднюю энергию \bar{E} в (1.16) можно заменить выражением для энергии гармонического осциллятора в квантовой механике:

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (1.17)$$

Таким образом,

$$\frac{\bar{x}}{r_0} = \frac{2b}{a^2 r_0} \frac{kT}{2} = \frac{2b}{a^2 r_0} \bar{E} = \frac{2b}{a^2 r_0} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (1.18)$$

При высоких температурах $kT > \hbar\omega$ $\bar{E} = kT$, и выражение (1.18) переходит в (1.13). Линейный закон изменения размеров тел при нагревании имеет место только в некоторой области средних температур.

При низких температурах $T \ll \frac{\hbar\omega}{k}$

$$\bar{E} \cong \hbar\omega \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right).$$

В связи с этим можно ожидать, что коэффициент теплового расширения должен резко уменьшаться, как только температура опустится ниже характеристической для данного осциллятора, а затем при $T \rightarrow 0$ К коэффициент теплового расширения будет приближаться к нулю. Такой характер изменения коэффициента теплового расширения действительно наблюдается на опыте (таблица 1). Эти выводы находятся в соответствии с третьим началом термодинамики, согласно которому коэффициент теплового расширения должен обращаться в нуль при $T \rightarrow 0$ К.

При температурах, близких к $T_{пл}$, в зависимости U от x становятся существенными высшие ангармонические члены, пропорциональные x^5 , x^7 и т.д. Учёт этих членов приводит к увеличению β и отклонению от линейного по температуре закона теплового расширения. Следовательно,

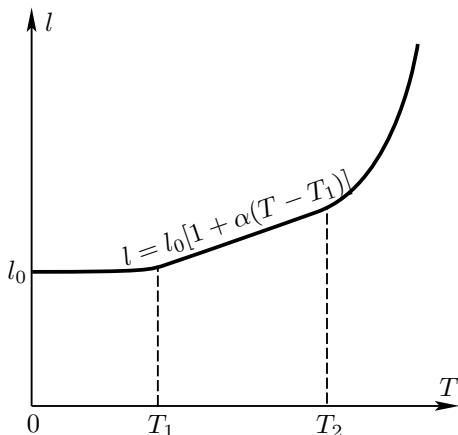


Рис. 5. Зависимость размеров тела от температуры

линейный закон изменения размеров тела при нагревании имеет место только в некоторой области средних температур (рис. 5).

Т а б л и ц а 1
Зависимость коэффициентов
линейного теплового расширения
от температуры (10^{-6} K^{-1})

Температура, К	Вещество		
	KCl	KBr	KI
0	0	0	0
20	0,74	2,23	4,5
65	17,5	22,5	26,0
283	36,9	38,5	40,9

1.3. Пример расчёта коэффициента линейного расширения

В качестве примера рассмотрим случай, когда атомы противоположно заряжены однократными ионами. Сила взаимодействия атомов складывается из кулоновской силы притяжения $-\frac{e^2}{r^2}$ и силы отталкивания, описываемой потенциалом, обратно пропорциональным приблизительно девятой степени расстояния удаления, так что сила отталкивания пропорциональна $\frac{\gamma}{r^9}$.

Величина коэффициента пропорциональности γ определяется из условия, что при равновесном расстоянии r_0 обе силы равны и противоположны:

$$\frac{e^2}{r_0^2} = \frac{\gamma}{r_0^{10}},$$

$$\gamma = e^2 r_0^8.$$

Поэтому сила f равна

$$f = -\frac{e^2}{r^2} + \frac{e^2 r_0^8}{r^{10}}.$$

Подставив $r = r_0 + x$, разложим f по степеням x :

$$f = -\frac{8e^2}{r_0^3}x + \frac{52e^2}{r_0^4}x^2 + \dots$$

Постоянные a и b имеют, следовательно, значения

$$a = \frac{8e^2}{r_0}, \quad b = \frac{52e^2}{r_0^4}.$$

Подставляя a и b в (1.15), получаем

$$\alpha = \frac{52}{64} \frac{kr_0}{e^2}.$$

С учётом, что постоянная Больцмана $k = 1,4 \cdot 10^{-16}$ эрг/К и $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ СГС и $r_0 = 3 \cdot 10^{-8}$ см, получим $\beta = 1,4 \cdot 10^{-5}$. Это значение по порядку величины согласуется с наблюдаемыми для ионных решёток коэффициентами линейного расширения.

В таблице 2 приведены коэффициенты линейного теплового расширения.

Т а б л и ц а 2

**Температурные коэффициенты линейного расширения β
при комнатной температуре (10^{-6} К $^{-1}$)**

Вещество	Li	B	Cu	Gs	Ge	Fe	Co	Ag	Cd	Au
β	56	2	16,6	18	5,8	12	12	19	32,5	14

1.4. Краткий обзор моделей линейного расширения твёрдых тел

Выше был рассмотрен вывод формулы для коэффициента теплового расширения в случае двухатомной модели твёрдого тела. Несмотря на

элементарность модели и ряд допущений, сделанных при выводе формулы (1.15), она даёт правильный порядок величины коэффициента теплового расширения.

Дальнейшим шагом в развитии теории теплового расширения послужил переход от двухатомной модели твёрдого тела к рассмотрению теплового расширения цепочки атомов. Первый расчёт такого ряда был проделан Сомы и Ожи¹, которые вначале рассмотрели обычную двухатомную модель, приняв для потенциала взаимодействия непараболическую функцию, и вывели формулу для коэффициента теплового расширения в виде

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \frac{k}{4A^2D} \varepsilon, \quad (1.19)$$

где r_0 — межатомное расстояние; A — некоторая постоянная, зависящая от формы кривой, характеризующей потенциальную энергию вблизи точки равновесия; D — энергия диссоциации; ε — величина, связанная с температурой плавления $T_{\text{пл}}$ ($\varepsilon^2 = \frac{4A^2D}{kT_{\text{пл}}}$).

Далее авторы показали, что обобщение выбранного ими потенциала на случай кристаллической решётки с $3N$ степенями свободы приводит к такому же выражению для коэффициента теплового расширения, что и в случае вышеизложенной модели.

Расчёт коэффициентов теплового расширения, выполненный по формуле (1.19), даёт хорошее согласие с экспериментальными данными для коэффициентов теплового расширения металлов с гранецентрированными решётками и несколько худшее согласие с экспериментальными данными для металлов с объёмноцентрированными решётками.

Большой интерес представляет работа Макдональда и Роя². Авторы методами статистической термодинамики рассмотрели тепловое расширение линейной цепочки атомов, взаимодействующих только с ближайшими соседями. Энергию взаимодействия частиц они описывали с помощью потенциала Леннарда–Джонса (1.5). Авторы получили для коэффициента теплового расширения линейной цепочки выражение

$$\alpha = \frac{k}{2} \left(\frac{m+n+3}{mnD} \right), \quad (1.20)$$

где D — энергия диссоциации. Путём несложных преобразований можно показать, что эта формула идентична полученному нами ранее выражению для коэффициента теплового расширения в случае двухатомной модели (формула 1.14). Это совпадение показывает, что элементарный

¹Soma J., Ogi M. // J. Phys. Soc. Japan. 1953. V. 8. P. 6.

²McDonald D.K.C., Roy S.K. // Phys. Rev. 1955. V. 97. P. 673.

расчёт, проведённый для простейшей модели твёрдого тела, даёт столь же правильные результаты, что и расчёт, требующий громоздких вычислений. В данной работе проведён также подробный анализ экспериментальных данных по тепловому расширению некоторых металлов с объёмно- и гранецентрированной решётками. Авторы получили хорошее согласие экспериментальных данных по коэффициентам теплового расширения для этих решёток с расчётными величинами, полученными по формуле (1.20). Во всех рассмотренных случаях величина $\frac{k}{2} \left(\frac{m+n+3}{mn} \right)$ остаётся практически постоянной, т.е. коэффициент теплового расширения обратно пропорционален энергии диссоциации. Этот факт хорошо известен и оправдывается на опыте; действительно, чем больше энергия диссоциации (чем выше температура плавления), тем меньше коэффициент теплового расширения.

В работах Р.Р.М. Meincke (Canad. J. Phys. 1962. V. 40. N 2. P. 283) и E. Bauer, Ta-You Wu (Phys. Rev. 1956. V. 104. N 4. P. 914) была получена температурная зависимость для коэффициента теплового расширения на основе двухатомной модели и модели линейной цепочки в квантовомеханическом приближении. В результате оказалось, что коэффициент теплового расширения изменяется с температурой, как теплоёмкость, т.е. $\alpha(T) \sim C_V(T)$. Аналогичное соотношение для линейной цепочки было выведено в работе К.Н. Pathak, В. Deo (Phys. Status Solidi. 1966. V. 17. N 1. P. 77) методом термодинамических функций Грина. Этот результат также согласуется с формулой, полученной в термодинамической теории теплового расширения.

Микроскопическая теория теплового расширения развита только для очень простых моделей — для двухатомной и для линейной модели твёрдого тела. Обобщение теории на трёхмерный случай реального кристалла представляет весьма большие трудности.

В работе Р. Lioyd, J.J. O'Dwyer (Austral. J. Phys. 1963. V. 16. N 2. P. 193) была предпринята попытка приблизить модель линейной цепочки к реальному кристаллу. Для этого сделано два предположения: 1) линейная цепочка атомов имеет плотную упаковку, т.е. такая цепочка отвечает линейному расположению атомов в твёрдом теле в направлении плотнейшей упаковки; 2) цепочка атомов не является строго одномерной в том смысле, что каждый отдельный атом имеет три степени свободы. Расчёт был проведён на примере аргона, для которого известен потенциал межатомного взаимодействия. Полученная величина коэффициента расширения $6,27 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ находится в хорошем согласии с экспериментальным значением $\alpha = (6,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ при 80 К.

1.5. Термодинамическая теория теплового расширения

Рассмотреть вопрос о тепловом расширении можно также и на основе термодинамических потенциалов. Преобразуем соотношение Максвелла:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

откуда для коэффициента объёмного теплового расширения β^* следует выражение

$$\beta^* = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \chi \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad (1.21)$$

где $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ — изотермическая сжимаемость.

Так как теплоёмкость при постоянном объёме $C_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, то из (1.21) следует

$$\beta^* = -\frac{C_V \chi}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

Полученное выражение можно переписать в виде

$$\beta^* = -\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_S \frac{C_V \chi}{V}, \quad (1.22)$$

или

$$\beta^* = \frac{\gamma C_V \chi}{V},$$

где $\gamma = -\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_S$ характеризует изменение температуры тела при адиабатическом изменении объёма.

Впервые данные соотношения были выведены Грюнайзеном.

Литература

1. Новикова С.И. Тепловое расширение твёрдых тел. — М.: Наука, 1974.
2. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. — М.—Л.: ГИТТЛ, 1950.
3. Ферми Э. Молекулы и кристаллы. — М.: ИЛ, 1947.
4. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела. — М.: Физматгиз, 1963.
5. Брандт Н.Б., Чудинов С.М. Электроны и фононы в металлах. — М.: Изд-во МГУ, 1990.

2. Термодинамика деформации твёрдых тел

2.1. Термодинамический анализ

Впервые термодинамика деформации была рассмотрена в 1857 году Томсоном (лордом Кельвином). Он показал, что деформация упругих тел, подобно расширению газов, сопровождается термическими эффектами: нагреванием или охлаждением. Так, например, температура металлической проволоки уменьшается при её адиабатическом удлинении.

В отличие от механического описания деформационных процессов на основе анализа потенциальной энергии термодинамическое описание обусловлено анализом термодинамических потенциалов (внутренняя энергия, свободная энергия и др.). С экспериментальной точки зрения это означает, что определение механических характеристик (напряжения, деформация) необходимо дополнить одновременным измерением температурных или тепловых изменений, возникающих при адиабатическом или изотермическом процессах. Тепловые эффекты при деформации обычно малы. Поэтому их измерение представляет трудность термодинамического описания деформационных процессов в отличие от механического. Вместе с тем в тепловых эффектах деформационных процессов твёрдых тел заложена существенная информация о молекулярных изменениях, происходящих при деформации. Поэтому с физической точки зрения термодинамический подход к описанию деформации является предпочтительным.

Для простоты рассмотрим одноосное растяжение твёрдого тела в форме стержня с начальной длиной l под действием растягивающего усилия f . Работа dA , которую совершает образец при бесконечно малой деформации, складывается из работы силы f (с обратным знаком) и работы образца против сил атмосферного давления P :

$$dA = -fdl + PdV, \quad (2.1)$$

где P — внешнее давление, действующее на систему; dV — изменение объёма; f — растягивающая сила; dl — изменение длины стержня.

При деформации стержень совершает работу против внешнего давления PdV . При растяжении стержня удлинение образца сопровождается уменьшением его поперечных размеров. Из-за малости изменения объёма стержня при деформации второй член для атмосферного давления на несколько порядков меньше первого члена в уравнении (2.1), вследствие чего им можно пренебречь.

В рассматриваемой задаче первый закон термодинамики запишется в виде

$$dU = TdS + fdl, \quad (2.2)$$

где dU — изменение внутренней энергии; T — температура; dS — изменение энтропии.

Подобно состоянию газа, состояние стержня определяется заданием двух независимых переменных, например, в данной задаче — удлинением и температурой. Тогда (2.2) можно преобразовать и получить

$$dF = -SdT + fdl, \quad (2.3)$$

где $F = U - TS$ — свободная энергия.

Из (2.3) следует

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l \quad (2.4)$$

и

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T. \quad (2.5)$$

Так как свободная энергия — функция состояния, то

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l. \quad (2.6)$$

Теперь изменение энтропии можно записать в виде

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_l dT + \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T dl = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_l dT - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l dl. \quad (2.7)$$

Преобразование выражения (2.2) с учётом соотношения (2.6) приводит к формуле

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l. \quad (2.8)$$

К этим термодинамическим выражениям необходимо добавить соответствующие теплоёмкости при постоянных параметрах. По определению

$$C_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x, \quad (2.9)$$

где x представляет собой либо f , либо l .

Приведённые соотношения позволяют установить связь между тепловыми явлениями, связанными с возникновением напряжений и деформаций в упругих телах.

Рассмотрим изменение температуры при растяжении теплоизолированного стержня. Если усилие прикладывается быстро, то при этом происходит адиабатическое изменение (понижение) температуры, величина

которого определяется из неизменности энтропии:

$$dS = \frac{C_l}{T} dT - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l dl = 0. \quad (2.10)$$

Из соотношения (2.10) следует

$$dT = \frac{T}{C_l} \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l dl. \quad (2.11)$$

Изменение температуры обычно очень невелико, и поэтому в (2.11) можно заменить T на T_0 . Тогда при больших изменениях длины стержня можно T_0 вынести из-под интеграла:

$$T - T_0 = \frac{T_0}{C_l} \int_{l_0}^l \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l dl.$$

Таким образом, найдена связь между удлинением образца и изменением его температуры.

В обычных твёрдых телах упругость является энергетической и связана с тем, что, деформируя образец, мы совершаем работу против сил молекулярного взаимодействия. При нагревании образец расширяется, средние расстояния между его молекулами увеличиваются, межмолекулярные силы и, следовательно, силы упругости в образце ослабевают.

2.2. Деформация упругих стержней

Выражение для термодинамического потенциала свидетельствуют о том, что приложение сил к твёрдым телам сопровождается изменением как внутренней энергии, так и энтропии (или температуры). Однако, оставаясь в рамках феноменологической термодинамики, нельзя получить ответ на вопрос о природе этих изменений и их соотношении. Это связано с тем, что в рамках феноменологической термодинамики нельзя определить, как изменяется потенциальная энергия частиц твёрдого тела при деформации и, следовательно, нельзя установить, как изменяется его температура или энтропия. Ответы на эти вопросы можно получить лишь на основе уравнений состояния. Такие уравнения могут быть получены либо методами статистической термодинамики, либо экспериментальным путём. При анализе термодинамики деформации твёрдых тел будем исходить из данного положения.

В термодинамике стержней уравнение состояния представляет собой соотношение $f = f(l, T)$. Явный вид этого соотношения в области больших деформаций и в широких температурных интервалах достаточно

сложен и может быть найден только эмпирически. Однако в довольно широких интервалах температур, далёких от точки плавления, и в области небольших (упругих) деформаций можно записать следующие соотношения:

$$l(T, 0) = l(0, 0)(1 + \beta T), \quad f = \text{const} = 0, \quad (2.12)$$

где β — коэффициент линейного температурного расширения стержня, зависящий только от материала стержня, и

$$\frac{l(T, f) - l(T, 0)}{l(T, 0)} = \frac{1}{E} \frac{f}{\Sigma}, \quad (2.13)$$

где E — модуль Юнга, зависящий только от материала стержня, и Σ — площадь поперечного сечения стержня. Это закон Гука. При этом пренебрегается изменением при растяжении поперечного сечения Σ .

Объединяя соотношения (2.12) и (2.13), получим уравнение состояния «идеального» стержня:

$$f = E\Sigma \left[\frac{l}{l_0(1 + \beta T)} - 1 \right], \quad (2.14)$$

где $l_0 = l(0, 0)$.

Так как для большинства твёрдых тел коэффициент линейного расширения $\beta \sim 10^{-5}$ град $^{-1}$, то $\beta T \ll 1$ вплоть до температур, близких к температуре плавления. Вследствие данного фактора уравнение состояния (2.14) можно переписать в виде

$$f = E\Sigma \left[\frac{l}{l_0}(1 - \beta T) - 1 \right]. \quad (2.15)$$

На рис. 6 на плоскости (f, l) представлены изотермы стержня. Пунктирные части кривых — изотермы вне области упругих деформаций.

На основании уравнения состояния (2.15) находим

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l = -\frac{\beta E l}{l_0} \Sigma. \quad (2.16)$$

Используя выражение (2.16) и $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_l = \frac{C_l}{T}$, преобразуем соотношение (2.7) к виду

$$dS = \frac{C_l dT}{T} + \frac{\beta E l dl}{l_0} \Sigma. \quad (2.17)$$

Для того чтобы проинтегрировать уравнение (2.17), надо знать зависимость $C_l = C(T, l)$. Для идеального и реального газов теплоёмкость C_V не зависит от V .

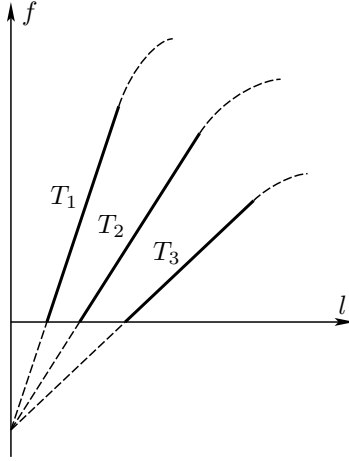


Рис. 6. Зависимость силы от длины стержня. $T_1 < T_2 < T_3$

Аналогичный результат справедлив и для стержня — C_l не зависит от l :

$$\left(\frac{\partial C_l}{\partial l}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_l = 0. \quad (2.18)$$

Последнее выражение получено из соотношения

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

заменой $V \rightarrow l$ и $P \rightarrow f$. Для достаточно большого числа твёрдых тел при не слишком низких температурах C_l постоянна и составляет ~ 25 Дж/(моль·К). Интегрируя равенство (2.18), найдём

$$S - S^* = C_l \ln \frac{T}{T^*} + \frac{\beta E(l^2 - (l^*)^2)}{2l_0} \Sigma, \quad (2.19)$$

где S^* , T^* , l^* — параметры некоторого произвольного состояния.

Найдём теперь выражение для внутренней энергии стержня:

$$dU = TdS + fdl = C_l dT + \left(\beta T E \Sigma \frac{l}{l_0} + f\right) dl = C_l dT + E \Sigma \frac{l - l_0}{l_0} dl. \quad (2.20)$$

Интегрируя выражение (2.20), найдём

$$U - U^* = C_l(T - T^*) + E \frac{[(l - l_0)^2 - (l^* - l_0)^2]}{2l_0} \Sigma. \quad (2.21)$$

Таким образом, внутренняя энергия стержней является квадратичной функцией деформации.

Найдём разность между теплоёмкостями при постоянной нагрузке f и постоянной длине l ($C_f - C_l$) для стержней. Проведя замену $V \rightarrow l$ и $P \rightarrow f$ в формуле

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

получим

$$C_f - C_l = T \left(\frac{\partial f}{\partial l} \right)_T \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f. \quad (2.22)$$

Теперь определим частные производные в формуле (2.22):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial l} \right)_T = \frac{E\Sigma}{l_0} (1 - \beta T) \approx \frac{E\Sigma}{l_0}, \quad (2.23)$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f = \beta l_0. \quad (2.24)$$

Подставляя выражение (2.23) и (2.24) в соотношение (2.22), находим

$$C_f - C_l = \beta^2 T E \Sigma l_0. \quad (2.25)$$

Так как правая часть является величиной второго порядка по β , то разность $C_f - C_l$ очень мала и можно считать, что $C_f \approx C_l$.

Рассмотрим другой вывод изменения температуры при адиабатическом растяжении стержня. Пользуясь формулой

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

и проводя замену $V \rightarrow l$ и $P \rightarrow f$, получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_S = -\frac{T}{C_f} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f \approx -\frac{\beta l_0 T}{C_f}. \quad (2.26)$$

Так как для большинства твёрдых тел $\beta > 0$, то $\left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_S < 0$, т.е. при увеличении нагрузки такие стержни охлаждаются.

Для некоторых тел (резина, некоторые полимеры) при нагревании стержень сокращается, т.е. $\beta < 0$, и $\left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_S > 0$. Следовательно, стержень из такого материала при растяжении нагревается.

Окончательная формула для изменения температуры при адиабатическом растяжении стержня равна

$$\Delta T = -\frac{\beta E T^*}{2C_l l_0} [l^2 - (l^*)^2] \Sigma. \quad (2.27)$$

Таким образом, упругие тела, которые подчиняются закону Гука и у которых β и E не зависят от температуры, при растяжении охлаждаются, а при сжатии нагреваются. Это согласуется с принципом Ле Шателье: при всяком воздействии на тело изменения, возникающие в нём, стремятся ослабить результат внешнего воздействия.

Литература

1. Румер Ю.Б., Рыжкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1977.
2. Лабораторный практикум по общей физике. Т. 1. Термодинамика и молекулярная физика / под ред. А.Д. Гладуна. — М.: МФТИ, 2012.

3. Термодинамика деформации резины

3.1. Особенности структуры резины

Структурной основой полимерных молекул является гибкая линейная цепь. Идеализированным представлением такой структуры является цепь, образованная из N ($N \gg 1$) звеньев длиной b , каждое из которых связано ковалентной химической связью с предыдущим звеном так, чтобы обеспечивалось полное свободное вращение. Это позволяет каждому звену принимать любое направление относительно предыдущего. Молекулярная цепь принимает очень большое число конфигураций благодаря тепловым колебаниям и броуновскому движению составляющих её элементов. При случайном химическом соединении, или «сшивании», друг с другом большого числа цепных молекул образуется трёхмерная полимерная сетка. При этом число поперечных связей относительно мало и недостаточно, чтобы заметно препятствовать движению цепей (рис. 7). Такие полимерные материалы в обыденной жизни называют резинами.

Для более детальной иллюстрации свойства резины сравним типичные кривые зависимости напряжения от деформации для стали и резины (рис. 8).

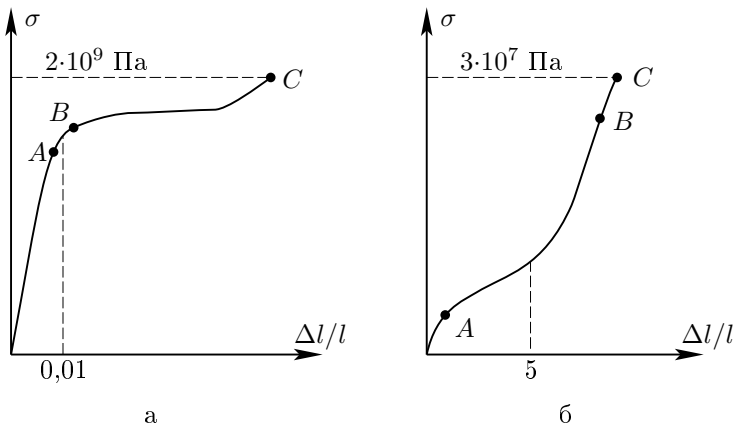


Рис. 8. Типичные кривые зависимости напряжения от деформации стали (а) и резины (б)

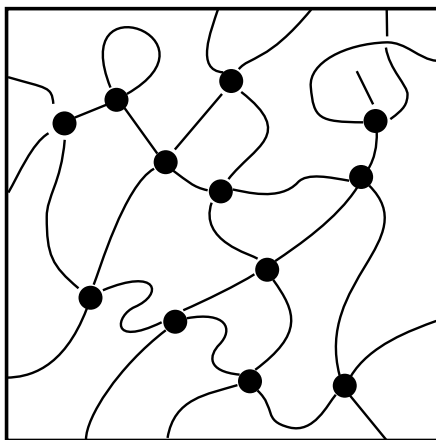


Рис. 7. Полимерная сетка

Сравнивая обе кривые, можно сделать следующие выводы:

- а) величина модуля Юнга, определяющая из начального наклона кривой зависимости напряжения от деформации, для стали ($E \sim 2 \cdot 10^{11}$ Па) гораздо больше, чем для резины ($E \sim 10^6$ Па);
- б) прочность при разрыве для стали ($\sim 10^9$ Па) существенно больше, чем для резины ($\sim 10^7$ Па);

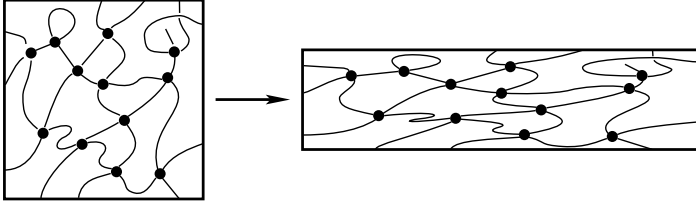


Рис. 9. Молекулярная картина деформации резины

- в) величина квазилинейного участка деформации $\Delta l/l$ для резины (~ 5) намного выше, чем для стали ($\sim 0,01$);
- г) для стали линейность и обратимость теряются почти одновременно, а для резины существует очень широкая область нелинейных обратимых деформаций;
- д) для стали существует широкая область пластических деформаций (между точками B и C), которая практически отсутствует у резины.

Молекулярная картина деформации резины показана на рис. 9.

3.2. Термодинамический анализ

Так же, как и для упругого твёрдого тела (раздел 2.1), рассмотрим одноосное растяжение резины в форме стержня с начальной длиной l под действием растягивающего усилия f . Используем термодинамические соотношения, полученные в разделе 2.1.

При деформации резиноподобные материалы практически несжимаемы, и изменение объёма dV очень мало. Поэтому можно пренебречь членом PdV по сравнению с $f dl$ в выражении для работы $dA = f dl - PdV$ и пользоваться уравнением $dA = f dl$, так же, как и для упругого твёрдого стержня.

Исходя из этого, получаем

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T + \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l. \quad (3.1)$$

Конкретная зависимость f от T и, следовательно, внутренняя энергия U от растяжения находится из опыта. Экспериментальные данные для резины показывают, что зависимость f от T линейная и прямая $f(T)$ проходит через начало координат. Следовательно,

$$f = T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l \quad (3.2)$$

и

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0. \quad (3.3)$$

Иными словами, внутренняя энергия резины не зависит от деформации, подобно тому как внутренняя энергия идеального газа не зависит от его объёма. Подставляя формулу (2.6) в выражение (3.2), получаем

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T. \quad (3.4)$$

Таким образом, упругая сила, возникающая в образце резины при его деформации, связана с изменением энтропии, а не внутренней энергии. В этом существенное отличие механизма деформации резины от обычной упругой деформации твёрдых тел, сопровождающейся изменением потенциальной энергии атомов и молекул.

То обстоятельство, что внутренняя энергия резины не зависит от деформации, означает, что расстояния между молекулами резины при деформации почти не меняются. Именно поэтому полагается, что резина практически несжимаема. Линейная зависимость упругой силы для резины от температуры показывает, что за восстановление первоначальной формы образца после снятия напряжения ответственны не межмолекулярные силы, а тепловое движение молекул.

Рассмотрим идеальный газ. Для него условие $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ требует линейной пропорциональности между P и T . Из выражения

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

следует соотношение

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

то

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

Следовательно, давление идеального газа обусловлено изменением энтропии от объёма.

Согласно определению Больцмана изменение энтропии $\Delta S = k \ln W$, где k — постоянная Больцмана, $W = \left(\frac{V}{V_0}\right)^n$ — вероятность, что n атомов

идеального газа находятся в объёме V . Первоначальный объём равен V_0 . Тогда изменение энтропии равно $\Delta S = kn \ln \frac{V}{V_0}$ и давление $P = \frac{kTn}{V}$.

При адиабатическом растяжении резина нагревается. Это может быть объяснено на основе тех же соотношений. Интегрируя соотношение (2.11) в пределах от l_0 до l и учитывая формулу (2.6), находим изменение температуры:

$$\Delta T = -\frac{T}{C_l} \int_{l_0}^l \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T dl, \quad (3.5)$$

$\Delta T > 0$, так как согласно выражению (3.4)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T < 0,$$

т.е. при изотермическом растяжении энтропия резины уменьшается. В согласии с принципом Ле Шателье растянутая резина при нагревании, напротив, сокращается.

Таким образом, особенности термодинамических свойств резины находят своеобразное выражение в явлении термоупругой инверсии. При малых растяжениях ($\varepsilon \sim 0,1$) при нагревании резина расширяется, как и любое другое тело. Соответственно напряжение в такой растянутой резине убывает с ростом температуры. При растяжении выше $\sim 0,1$ коэффициент расширения резины отрицателен, резина сокращается и напряжение в растянутом образце возрастает с температурой. Растяжение, при котором происходит изменение знака наклона кривой (точнее, прямой) зависимости напряжения от температуры, называется точкой термоупругой инверсии.

Как было показано в разделе (3.1), полимерная цепь есть статистическая система. Энтропия цепи определяется числом конфигураций, которое может принимать цепь в данном, определённом каким-либо образом состоянии: $S = k \ln W$. Цепные молекулы всегда стремятся находиться в состоянии, которое отвечает максимальной энтропии, до тех пор, пока не начнут действовать внешние силы. Под действием растяжения набор конфигураций меняется, что отвечает переходу в деформированное состояние. Поэтому количественная характеристика поведения каучуковых сеток в процессе нагружения — деформирования — должна основываться на расчёте энтропии всей совокупности цепей как функции степени растяжения. Следовательно, уменьшение энтропии каучука при растяжении означает переход из более вероятного состояния в менее вероятное. Аналогичным образом энтропия идеального газа уменьшается

при его изотермическом сжатии, в то время как его внутренняя энергия остаётся постоянной. Смысл уменьшения вероятности состояния в этом последнем случае заключается в соответствующем изменении расположения большого числа независимо движущихся частиц — молекул идеального газа. Нагревание резины при её адиабатическом растяжении подобно нагреванию идеального газа при его адиабатическом сжатии. И в том и в другом случаях система переходит из состояния, которому отвечает большая термодинамическая вероятность и, следовательно, большая энтропия в состояние с меньшей вероятностью и энтропией. Аналогия в свойствах резины и идеального газа заставляет предположить, что и резина состоит из большого числа независимых элементов, изменяющих своё относительное расположение при растяжении. К этому и сводится физическое содержание аналогии резины и идеального газа.

3.3. Деформация резины

Явный вид уравнения состояния резин $f = f(l, T)$ достаточно сложен и может быть найден только эмпирически. В области небольших деформаций можно записать следующее соотношение:

$$l(T, 0) = l(T_0, 0) [1 + \beta(T - T_0)], \quad f = \text{const} = 0, \quad (3.6)$$

где β — коэффициент линейного температурного расширения стержня, зависящий только от материала стержня. Зависимость между напряжением и деформацией для резин можно записать в следующей форме:

$$f = \frac{1}{3}E \left(\lambda_T - \frac{1}{\lambda_T^2} \right) \Sigma, \quad (3.7)$$

где E — модуль упругости, зависящий только от материала стержня, Σ — площадь поперечного сечения стержня, $\lambda_T = \frac{l(T, f)}{l(T, 0)}$ — степень растяжения.

Объединяя соотношения (3.6) и (3.7), получим уравнение состояния «идеального» стержня:

$$f = \frac{1}{3}E \left[\frac{l(T, f)}{l_0[1 + \alpha(T - T_0)]} - \frac{l_0^2 [1 + \alpha(T - T_0)]^2}{l^2(T, f)} \right] \Sigma, \quad (3.8)$$

где $l_0 = l(T_0, 0)$.

В отличие от металлов для резин модуль упругости пропорционален температуре $E = \chi T$, где коэффициент пропорциональности χ зависит только от структуры резины.

Так как для большинства твёрдых тел коэффициент линейного расширения $\beta \sim 7 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$, то $\beta(T - T_0) \ll 1$. Вследствие данного фактора, уравнение состояния (3.8) можно переписать в виде

$$f \cong \frac{1}{3} \chi T \left[\frac{l(T, f)}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2(T, f)} [1 + \beta(T - T_0)]^3 \right] \Sigma \approx \frac{1}{3} \chi T \left[\lambda - \frac{1 + 3\beta(T - T_0)}{\lambda^2} \right] \Sigma. \quad (3.9)$$

Здесь $\lambda = \frac{l}{l_0}$. При этом пренебрегается изменением при растяжении поперечного сечения Σ . Для вычисления термического эффекта при адиабатическом растяжении резинового образца подставим выражение (3.9) в уравнение (2.11), учитывая (2.6). Интегрирование даёт

$$\Delta T = T - T_0 = \frac{El_0}{6C_l} (\lambda - 1) \left[\lambda + 1 - \frac{2}{\lambda} (1 + 3\alpha T_0) \right] \Sigma. \quad (3.10)$$

Видно, что при увеличении λ температура образца сначала уменьшается, а потом увеличивается. Действительно, $\Delta T = 0$ при $\lambda_{кр1} = 1$ и

$$\lambda_{кр2} = -0,5 + \sqrt{0,25 + 2(1 + \alpha T_0)}.$$

Выражение $\lambda_{кр1} = 1$ не имеет физического смысла. Для резины $\beta \sim 7 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$, $T_0 \sim 300$ К и $\lambda_{кр2} \approx 1,2$. Следовательно, при $1 < \lambda < 1,2$ изменение температуры $\Delta T < 0$ и при $\lambda > 1,2 - \Delta T > 0$.

Если λ мало отличается от единицы, то можно положить $\lambda = 1 + (\Delta l/l_0)$ и квадратная скобка в правой части выражения (3.10) будет равна $3[(\Delta l/l_0) - 2\alpha T_0]$. При малых $\Delta l/l_0$ в этой скобке основную роль играет второй член, так что температура при растяжении уменьшается. Это естественно, так как небольшое растяжение резины хорошо описывается обычным законом Гука (2.14), который предсказывает понижение температуры при растяжении. При больших удлинениях второй член в квадратных скобках становится меньше, чем первый, и резина должна нагреваться.

Причина, которая приводит к изменению знака термического эффекта при переходе от «обычных» упругих тел к резинам, обусловлена следующим. У первых внутренняя энергия при растяжении возрастает, а у резин она от растяжения практически не зависит, подобно тому как внутренняя энергия идеального газа зависит от его температуры, но не от объёма.

Литература

1. Лабораторный практикум по общей физике. Т. 1. Термодинамика и молекулярная физика / под ред. А.Д. Гладуна. — М.: МФТИ, 2012.

Содержание

1. Тепловое расширение	3
1.1. Гармонические и ангармонические колебания.....	4
1.2. Микроскопическая теория теплового расширения.....	9
1.3. Пример расчёта коэффициента линейного расширения.....	13
1.4. Краткий обзор моделей линейного расширения твёрдых тел.....	14
1.5. Термодинамическая теория теплового расширения.....	17
2. Термодинамика деформации твёрдых тел	18
2.1. Термодинамический анализ.....	18
2.2. Деформация упругих стержней.....	20
3. Термодинамика деформации резины	24
3.1. Особенности структуры резины.....	24
3.2. Термодинамический анализ.....	26
3.3. Деформация резины.....	29

Учебное издание

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Учебно-методическое пособие
по курсу *Общая физика*

Составитель **ПРУТ** Эдуард Вениаминович

Редактор *Л.В. Себова*, Корректор *О.П. Котова*

Подписано в печать 14.12.2012. Формат 60 × 84¹/₁₆.
Усл. печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 1,9. Тираж 300 экз. Заказ № 342.

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Московский физико-технический институт (государственный университет)»
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9
E-mail: **rio@mail.mipt.ru**

Отдел оперативной полиграфии «Физтех-полиграф»
141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9
E-mail: **polygraph@miptic.ru**