

Pomiar średniego ciepła właściwego i wyznaczenie temperatury Debye'a

Cel ćwiczenia

Wyznaczanie temperatury Debye'a na podstawie pomiaru masy ciekłego azotu, potrzebnej do ochłodzenia badanej substancji od temperatury pokojowej do 77 K.

Wprowadzenie

Teoria Debye'a sieciowego ciepła właściwego jest przedstawiona w każdym podręczniku fizyki ciała stałego. W teorii tej rzeczywiste widmo fononowe kryształu przybliża się przy pomocy funkcji kwadratowej $D(\omega) = C\omega^2$, obciętej na charakterystycznej częstotliwości Debye'a ω_D . Częstotliwości tej odpowiada temperatura Debye'a

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}. \quad (1)$$

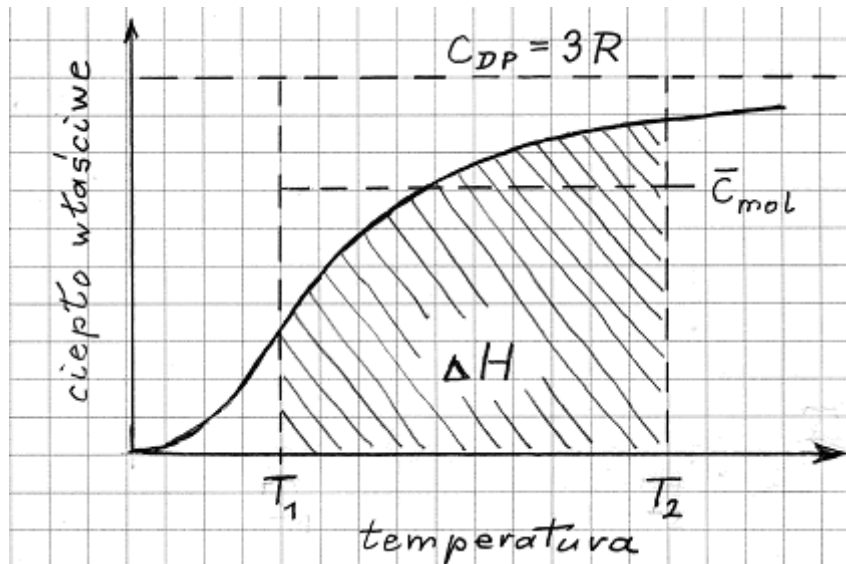
W tym przybliżeniu energia wewnętrzna w dowolnej temperaturze może być zapisana jako

$$U = 3Nk_B T \cdot 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (2)$$

ciepło właściwe jest pochodną dU/dT ,

$$c = 3Nk_B \cdot 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (3)$$

W obydwu wzorach pierwszy czynnik, $U = 3Nk_B T$ oraz $c = 3Nk_B$, oznaczają odpowiednio, energię wewnętrzną lub ciepło właściwe w przybliżeniu klasycznym, odkrytym doświadczalnie w XIX stuleciu przez Dulonga i Petita. Pozostała część wzorów (2) i (3) to bezwymiarowy czynnik mniejszy od jedności, wynikający z kwantowania termicznych wzbudzeń sieci krystalicznej.



Rys.1. Ilustracja wielkości teoretycznych: zależności ciepła właściwego od temperatury (linia ciągła), ciepła właściwego w przybliżeniu Dulonga-Petita (linia pozioma $C_{DP} = 3R$), różnicy entalpii ΔH między temperaturami T_1 i T_2 (powierzchnia zakreskowana) i średniego molowego ciepła właściwego \bar{c}_{mol}

A. Pomiar średniego ciepła właściwego

Istotą doświadczenia jest pomiar średniego ciepła właściwego badanej próbki w zakresie temperatur od $T_1 = 77$ K do $T_2 = 295$ K. Próbka o znanej masie m zostaje włożona do naczynia z ciekłym azotem (temperatura wrzenia 77 K), postawionym na wadze (rys. 2a). Typowa zależność masy układu kriostat + azot + próbka od czasu przedstawia rys 2b. Ochłodzenie do temperatury 77 K oznacza zmniejszenie entalpii o wartość $\Delta H = H_{295} - H_{77}$ kosztem odparowania masy Δm azotu. Równanie bilansu cieplnego ma postać

$$\Delta H = \Delta m Q_p. \quad (4)$$

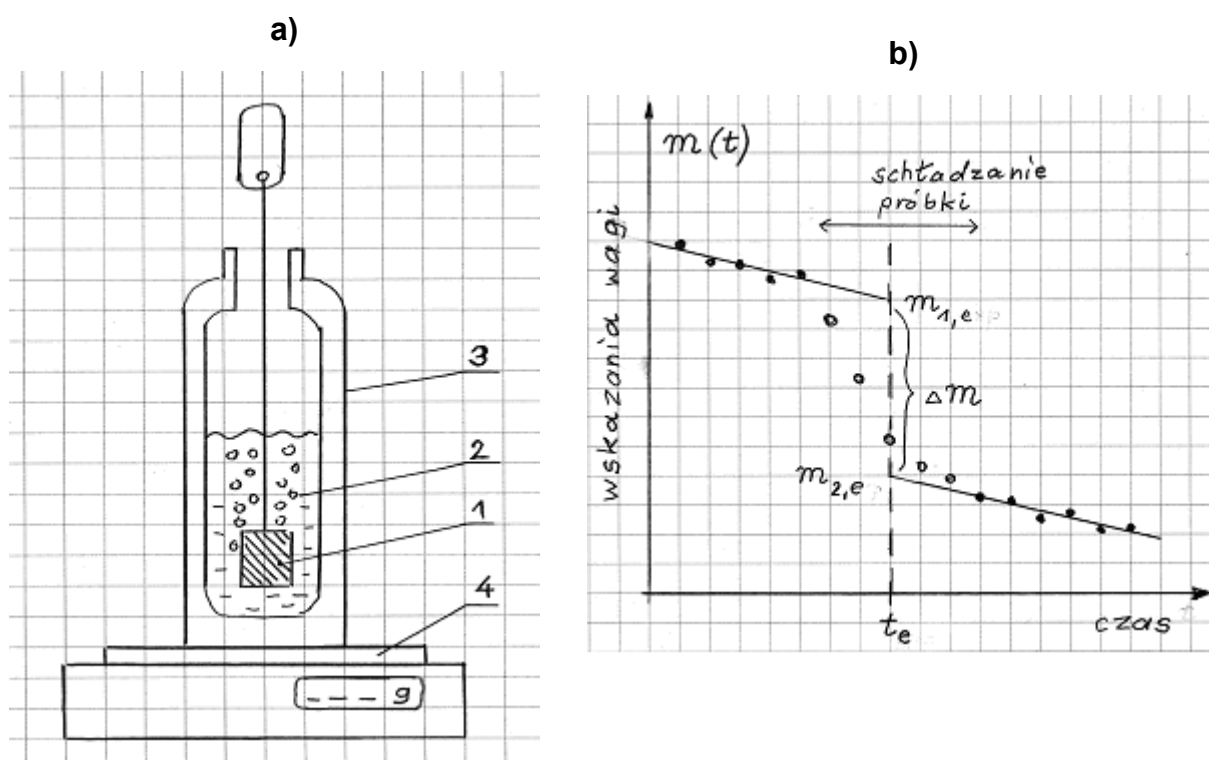
gdzie $Q_p = 199$ J/g jest ciepłem parowania azotu.

Komentarza wymaga sposób wyznaczenia ubytku masy azotu Δm . Wskutek nieidealnej izolacji cieplnej, do ciekłego azotu dopływa, stały w przybliżeniu, strumień ciepła z otoczenia, czego wynikiem jest powolne zmniejszanie się masy azotu. Wartość Δm uzyskać należy z procedury ekstrapolacji, pokazanej na rys. 2b. Do prostoliniowych zależności $m(t)$ przed włożeniem próbki oraz po jej całkowitym wychłodzeniu dopasujemy proste. Najwygodniej w tym celu dopasować je w układzie współrzędnych z nową zmienną niezależną $x = t - t_e$, gdzie t_e jest czasem wybranym mniej więcej w połowie czasu schładzania próbki. Ekstrapolowane wartości masy, $m_{1,e}$ oraz $m_{2,e}$ w takim układzie współrzędnych są wprost równe wartości czynnika stałego b prostej $m = ax + b$. Zatem

$$\Delta m = m_{1,e} - m_{2,e}. \quad (5)$$

Bezpośrednim rezultatem doświadczenia jest różnica entalpii. Wygodnie jest wyrazić wynik pomiaru jako średnie ciepło właściwe (przy stałym ciśnieniu) w zakresie temperatur od T_1 do T_2 . Zmierzone ciepło średnie (na jednostkę masy) wyraża wzór

$$\bar{c} = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta m \cdot Q_p}{m(T_2 - T_1)} \quad (6)$$



Rys. 2. Eksperyment: **a)** układ pomiarowy: 1 – próbka, 2 – ciekły azot, 3 – kriostat, 4 – waga elektroniczna, **b)** zależność wskazań wagi od czasu (objaśnienie w tekście).

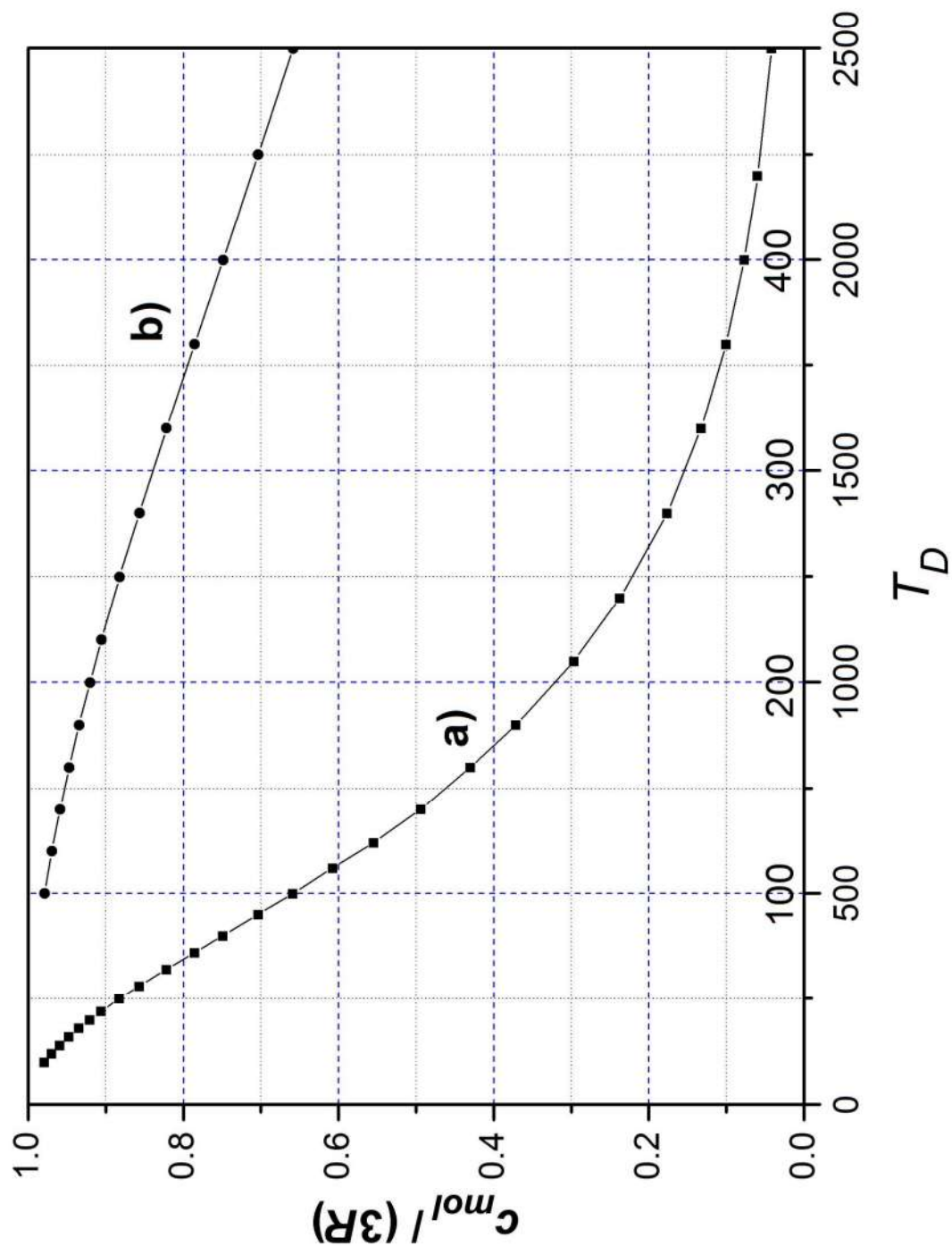
B. Wyznaczanie temperatury Debye'a

Iloczyn ciepła właściwego na jednostkę masy i masy atomowej μ (jednostka: g/mol) to ciepło molowe,

$$\bar{c}_{mol} = \bar{c} \cdot \mu \quad (7)$$

W tym przypadku przez mol rozumiemy masę liczby atomów równej liczbie Avogadra. Dla związków, np. węgliku krzemu SiC, za μ postawimy średnią masę atomową.

Uzyskane ciepło molowe można porównać z wartością wynikającą z prawa Dulonga-Petita,



Rysunek 4. Krzywa cechowania obliczona z wzoru (9) z wykorzystaniem Wolfram Definite Integral Calculator. Krzywa **a)** w zakresie 0 – 2500 K, krzywa **b)** – ta sama, z pięciokrotnie rozciągniętą osią poziomą (0 – 500 K), opis skali powyżej osi.

Aparatura

Potrzebna aparatura to (i) waga elektroniczna o średniej rozdzielczości (rzędu 0,01 g) i udźwigu 0,5 kg, (ii) kriostat na ciekły azot (metalowy termos), (iii) zestaw próbek, (iv) stoper do pomiaru czasu (lub zwykły zegarek).

Wykonanie ćwiczenia

1. Zważenie wszystkich próbek.

Uwaga: próbki zaopatrzone są w nitkę (masa do zaniedbania) i zawieszkę identyfikacyjną. Podczas ważenia zawieszkę położyć obok talerzyka wagi.

2. Ze zbiornika ciekłego azotu nalać go do kriostatu, do ok. połowy wysokości.

3. Pomiar zależności masy od czasu w temp. pokojowej.

Mierzyć łączną masę naczynia z azotem i próbki z nitką i zawieszką (położonych obok naczynia na talerzyku wagi). Wykonujemy kilka pomiarów co 30 s lub minutę - obserwujemy powolne zmniejszanie się masy z powodu strat cieplnych naczynia.

4. Ochładzanie próbki.

Powoli wkładać próbkę, wiszącą na nitce, do naczynia. Słyszymy bulgot wrzącego azotu. Próbkę uznajemy za ochłodzoną, gdy bulgot całkowicie ustanie. Zawieszki próbki kładziemy na talerzyku.

5. Pomiar masy po włożeniu próbki.

Analogicznie jak w p. 2 wykonujemy kilka - kilkanaście pomiarów.

6. Pomiar dla innych próbek w taki sam sposób. Przed rozpoczęciem upewnić się, czy w zbiorniku jest wystarczająca ilość ciekłego azotu - w miarę potrzeby dolać.

Opracowanie pomiarów

1. Kolejno obliczyć: ubytek masy Δm , średnie ciepło właściwe (na jednostkę masy) \bar{c} oraz ciepło molowe \bar{c}_{mol} korzystając ze wzorów podanych powyżej.
2. Obliczyć stosunek $\frac{\bar{c}_{mol}}{3R}$ i odczytać temperaturę Debye'a T_D korzystając z rys. 4.
3. Porównać otrzymane wyniki z wartościami literaturowymi (rys. 3) i podsumować przeprowadzony eksperyment.