 AGH	Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie Wydział FIIS Fizyka techniczna	Zespół: 1.Kulig Mateusz 2.Ryś Przemysław
Laboratorium Fizyki Ciała Stałego		
Rok akademicki: 2022/2023	Semestr V	Grupa: 1
Temat ćwiczenia: Pomiar średniego ciepła właściwego i wyznaczanie temperatury Debye'a		
Data wykonania ćwiczenia 19.01.2022	Data oddania sprawozdania 24.01.2022	Ocena

1 Wstęp teoretyczny

Ciepło właściwe to wielkość definiująca zdolność ciała do ogrzewania się. Jest to ilość energii jaką należy dostarczyć aby jednostkę masy ogrzać o jeden stopień

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T},$$

gdzie Q to dostarczone ciepło, m to masa ciała, a ΔT to przyrost temperatury. Jednostką ciepła właściwego jest $\frac{J}{kg \cdot K}$, a gdy pomnożymy je przez masę molową substancji otrzymamy ciepło molowe wyrażone w $\frac{J}{mol \cdot K}$.

Model Debye'a drgań sieci krystalicznej opiera się na kilku założeniach. Zakłada, że atomy traktujemy jak oscylatory harmoniczne, potencjał w jakim znajdują się atomy jest identyczny oraz energia drgań atomów jest skwantowana. Oprócz tego zakłada, w przeciwieństwie do wcześniejszego modelu Einsteina, że atomy mogą drgać z różnymi częstotliwościami, nie większymi jednak od pewnej częstotliwości granicznej ω_D . Częstotliwości tej przypisać możemy temperaturę według wzoru

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}.$$

Temperaturę tą nazywamy temperaturą Debye'a. Można powiedzieć, że ciało może magazynować coraz większą wartość energii cieplnej w postaci drgań sieci, podczas podgrzewania, dopóki znajduje się w temperaturze niższej od temperatury Debye'a. Po przekroczeniu temperatury Debye'a ogrzewanie prowadzi do rozerwania wiązań międzyatomowych i stopienia się kryształu. Według modelu Debye'a ciepło właściwe zadane jest wzorem

$$c_v = 9N_A k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx.$$

Możemy jednak uprościć go przyjmując przybliżenie nisko lub wysokotemperaturowe

$$\text{dla } T \ll T_D \quad c_v = 9N_A k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x \rightarrow \infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx 3N_A k_B \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

oraz

$$\text{dla } T \gg T_D \quad c_v = 9N_A k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{x \rightarrow 0} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx 3N_A k_B.$$

Można zatem zauważyć, że w granicy niskich temperatur, ciepło właściwe zmienia się z 3 potęgą temperatury, natomiast w wysokich temperaturach dąży do limitu Dulonga-Petita.

Dla większości materiałów wiodącym przyczynkiem do ciepła właściwego są fonony. Dla metali dodatkowy wkład pochodzi od ciepła elektronów przewodnictwa. ten przyczynnik zależy liniowo dla prostych metali i jest postaci:

$$c_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 D(E_F) k_B^2 T,$$

gdzie $D(E_F)$ jest gęstością stanów elektronowych na powierzchni Fermiego. Najlepiej jest ona widoczna dla niskich temperatur rzędu 1-20 K, gdzie wkład liniowy jest większy niż potęgowy. Jeżeli potraktujemy powyższą zależność jako liniową funkcję temperatury ze współczynnikiem γ , to otrzymamy:

$$c_{el} = \gamma T,$$

gdzie γ nazywany jest współczynnikiem Sommerfelda i wynosi zazwyczaj $1 - 10 \left[\frac{\text{mJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2} \right]$, choć są i materiały dla których poniżej 2 [K] współczynnik ten wzrasta 1000-krotnie, a spowodowany jest on nagłym wzrostem masy efektywnej elektronów przewodnictwa, co świadczy o silnych oddziaływaniach między elektronami. Dla zwykłego metalu przejmujemy, że elektrony nie oddziałują ze sobą i zachowują się jak gaz idealny. Przy takich warunkach elektron ma masę w przybliżeniu równą swojej masie spoczynkowej. W przypadku, jeżeli elektrony zaczynają ze sobą oddziaływać musielibyśmy uwzględnić oddziaływanie pojedynczego elektronu z całą resztą sąsiadów, co przy tak wielkiej ich liczbie doprowadziłoby do niemożności wykonania tak skomplikowanego wyliczenia. W takim wypadku elektrony dalej można traktować jako swobodne pod warunkiem, jeśli tylko przypiszemy im większą masę. W fizyce teoretycznej proces ten nazywany jest renormalizacją masy.

Wraz ze wzrostem temperatury objętość ciał rośnie, jest to zjawisko rozszerzalności cieplnej. W związku z taką naturą świata wykonanie pomiarów w stałej objętości próbki jest trudne. Z tego względu wyznaczanie ciepła właściwego na ogół wykonywane jest przy stałym ciśnieniu. Zależność między c_v i c_p wynika z elementarnej termodynamiki:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2$$

$$c_p - c_v = T \cdot V \cdot \frac{\alpha_p^2}{\beta_T},$$

gdzie:

$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ i jest to izobaryczny współczynnik rozszerzalności objętościowej.

$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ i jest to izotermiczny współczynnik ściśliwości objętościowej.

Widać zatem, iż ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu jest zawsze większe od ciepła właściwego przy stałej objętości, co więcej ich różnica zwiększa się liniowo z temperaturą. Z tego powodu limit Dulonga-Petita będzie zachowany wyłącznie dla c_v dla wysokich temperatur c_p będzie z kolei wzrastać.

2 Ćwiczenie

Eksperyment rozpoczęliśmy od zważenia wszystkich próbek na wadze laboratoryjnej. Użyte próbki to miedź, krzem, aluminium, węgiel krzemu, grafit, ołów, żelazo, german i kadm. Zmierzone masy próbek zebraliśmy w tabeli 1. Następnie na wadze położyliśmy termos, a obok niego badaną próbkę. Do programu wprowadziliśmy wartość temperatury panującej w laboratorium oraz zmierzoną wartość masy próbki. Dane z wagi pobieraliśmy do komputera. Po zebraniu kilku punktów pomiarowych program wyświetlał odpowiedni komunikat i umieszczaliśmy próbkę w ciekłym azocie. Następnie czekaliśmy, aż po gwałtownym spadku punkty pomiarowe znów zaczęły układać się na prostej. Gdy to nastąpiło wpisaliśmy do programu odczytany z wykresu czas w połowie skracania próbki. Tą procedurę powtórzyliśmy dla każdej próbki i dzięki temu program zwrócił dopasowane do pomiarów proste oraz ubytki masy Δm , które zebraliśmy w tabeli 1. Następnie obliczaliśmy dla każdej próbki średnie ciepło właściwe według wzoru

$$\bar{c}_p = \frac{\Delta m Q_p}{m_x(T_2 - T_1)},$$

gdzie m_x to masa danej próbki, Q_p to stała równa $199 \frac{\text{J}}{\text{g}}$, a T_2 i T_1 to odpowiednio temperatura panująca w laboratorium (295 K) oraz temperatura ciekłego azotu (77 K). Ciepło molowe wyznaczaliśmy za pomocą wzoru

$$\bar{c}_{p,mol} = \bar{c}_p \mu.$$

Ciepło właściwe $\bar{c}_{V,mol}$ obliczyliśmy stosując wzór

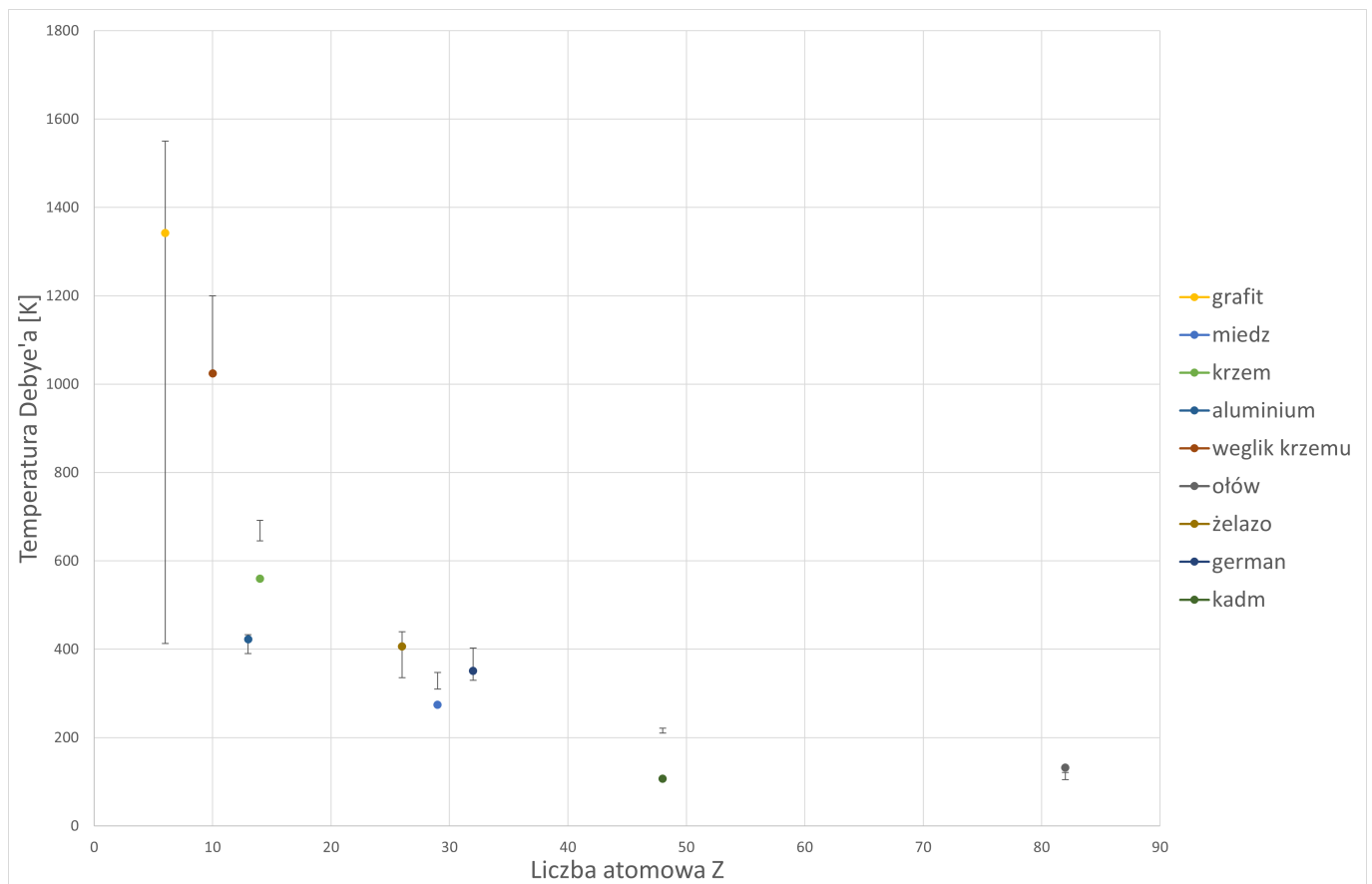
$$\bar{c}_{V,mol} = \bar{c}_{p,mol} - \Delta c,$$

gdzie Δc to teoretyczna poprawka odczytana z tablic. Ostatecznie wartości temperatury Debye'a dla każdej próbki odczytaliśmy z krzywej cechowania (rysunek 3), obrazującej zależność $\frac{c_v}{3R}$ od T_D dostępnej na komputerze w pracowni. Wszystkie obliczone wartości zestawiliśmy w tabeli 1.

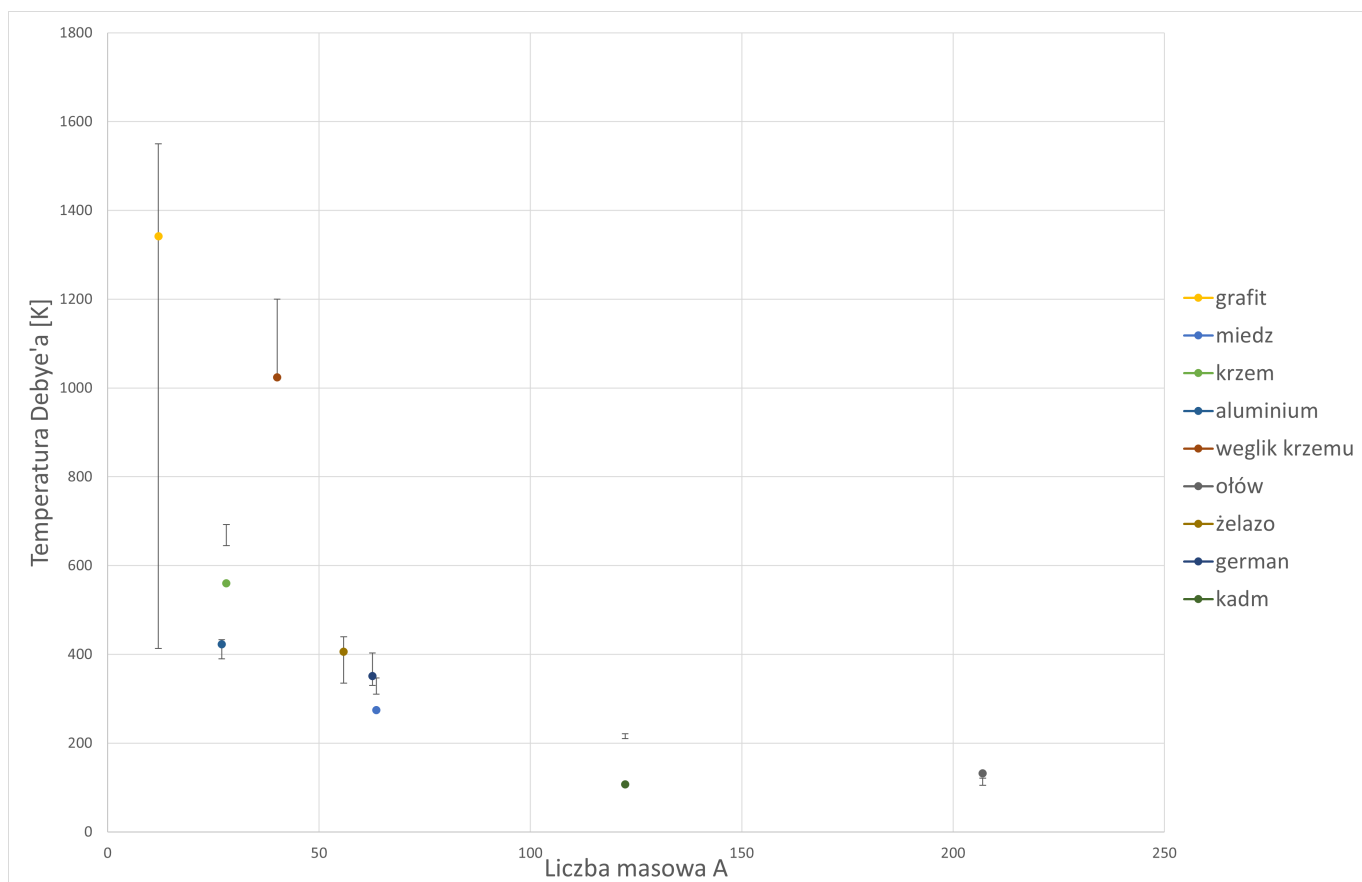
Następnie wykonaliśmy dwa wykresy pokazujące zależność temperatury Debye'a od liczby masowej oraz liczby atomowej (rysunki 2 oraz 1). Zaznaczyliśmy na nich zakresy, w których oczekiwaliśmy wartości wyznaczonej temperatury Debye'a i jest to zakres pomiędzy wartościami teoretycznymi dla 0 i 300 [K]. Wartości temperatury Debye'a dla aluminium, żelaza i germanu znajdują się w zaznaczonych zakresach. Dla miedzi i ołowiu T_D lekko od nich odbiega, a w przypadku krzemu i kadmu różnica jest zdecydowanie większa. Temperaturę Debye'a dla niskich temperatur dla próbki grafitu odnaleźliśmy na stronie "https://www.knowledgedoor.com/2/elements_handbook/debye_temperature.html", natomiast dla próbki węgliku krzemu nie udało się znaleźć jej granicy niskotemperaturowej. Niemniej otrzymane temperatury Debye'a dla obu tych próbek dają dobre rezultaty. Niepewność pomiaru jest trudna do oszacowania, ponieważ duży jej przyczynek to problem poprawnego odczytania temperatury Debye'a z krzywej cechowania.

Tabela 1: Zmierzone oraz obliczone wielkości potrzebne do wyznaczenia temperatury Debye'a. W trzech ostatnich wierszach zawarliśmy wyznaczoną przez nas temperaturę Debye'a, jej wartość tablicową dla temperatury 0 K oraz dla 300 K.

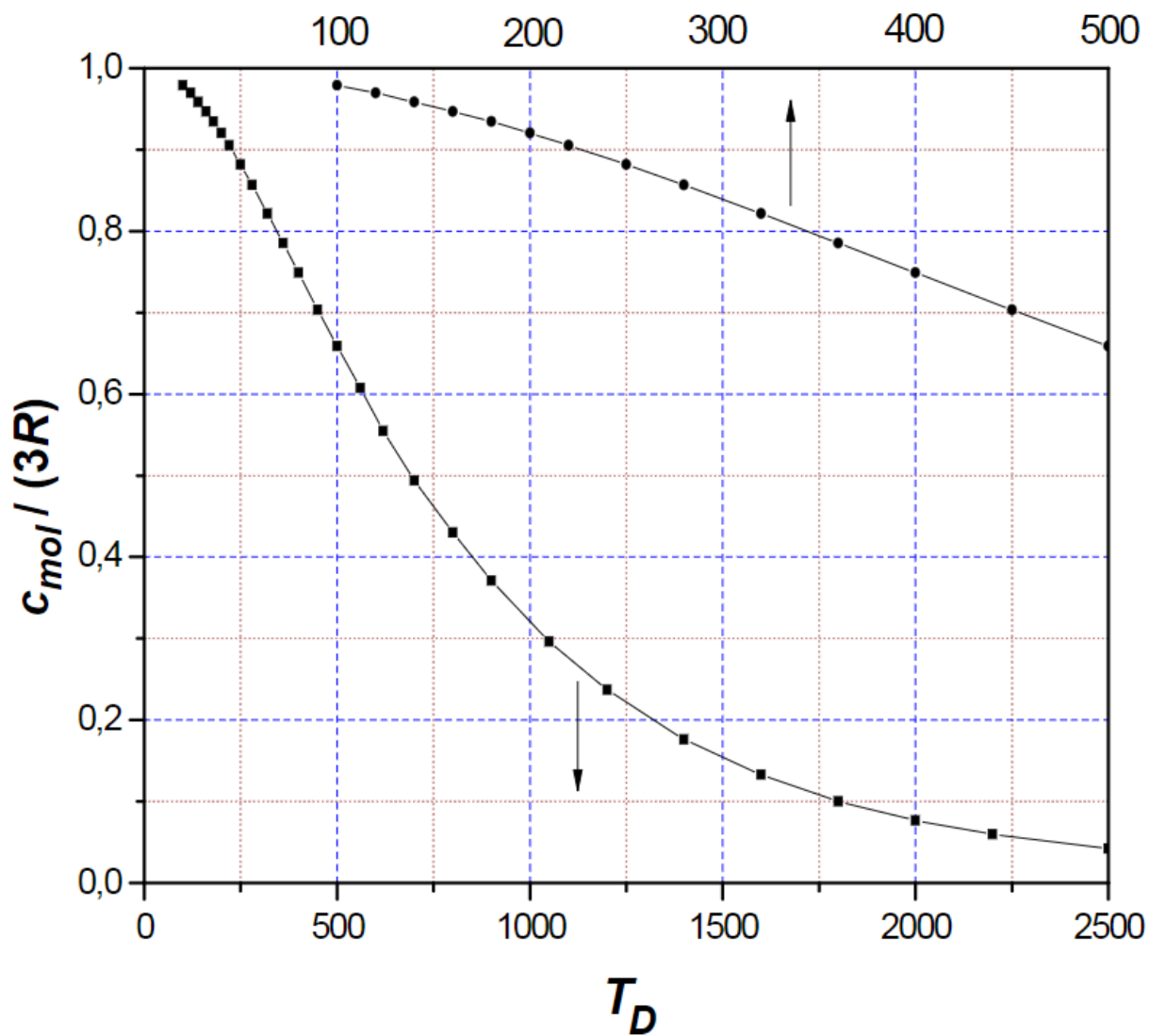
próbka	Cu	Si	Al	SiC	C	Pb	Fe	Ge	Cd
m [g]	23,25	7,6	38,45	28,65	46,35	52,35	83,15	54,8	41,05
Z	29	14	13	10	6	82	26	32	48
Δm [g]	8,893	4,507	29,603	12,329	20,797	7,100	32,419	16,444	10,143
$c_p [\frac{J}{g \cdot K}]$	0,349	0,541	0,703	0,393	0,410	0,124	0,356	0,274	0,226
$c_p \text{ mol} [\frac{J}{mol \cdot K}]$	22,186	15,205	18,963	7,873	4,915	25,628	19,876	19,898	25,356
$\Delta c [\frac{J}{mol \cdot K}]$	0,579	0,017	0,848	-	0,025	1,585	1,214	-	0,969
$A = \mu [\frac{g}{mol}]$	63,546	28,086	26,986	40,096	12,01	207	55,845	62,64	122,411
$c_v \text{ mol} [\frac{J}{mol \cdot K}]$	21,607	15,188	18,115	7,873	4,890	24,043	18,662	19,898	24,387
$\frac{c_v}{3R}$	0,867	0,867	0,867	0,867	0,867	0,867	0,867	0,867	0,867
T_D [K]	274,4	559,8	422,6	1024	1342	131,7	406,1	351,3	107
T_{D0} [K]	347	645	433	-	413	105	477	373	210
T_{D300} [K]	310	692	390	1200	1550	87	373	403	221



Rysunek 1: Wykres zależności temperatury Debye'a od liczby atomowej.



Rysunek 2: Wykres zależności temperatury Debye'a od liczby masowej.



Rysunek 3: Krzywa cechowania służąca do wyznaczenia T_D na podstawie $\frac{c_v}{3R}$.

3 Literatura

[1] Laboratorium Fizyki Fazy Skondensowanej - Łukasz Gondek, Marcin Sikora, Joanna Czub.