



Edoardo Milotti

CdS Fisica A.A. 2007-8

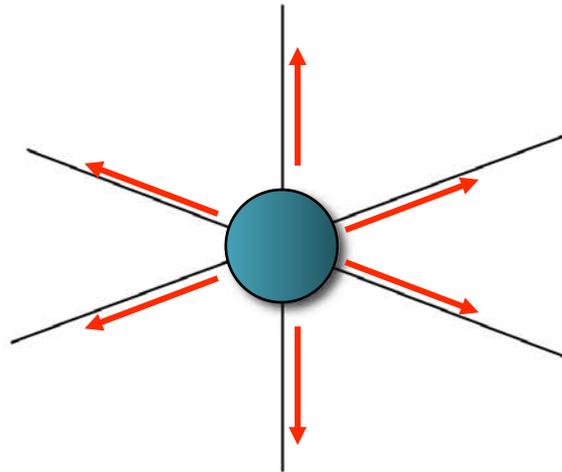
Capacità termica a bassa temperatura

La capacità termica molare (a pressione costante) di tutti i metalli e di molte sostanze ha approssimativamente lo stesso valore ad alta temperatura (*legge di Dulong e Petit, 1819*).

.

Capacità termica molare ad alta temperatura (modello teorico della legge di Dulong e Petit)

Consideriamo un reticolo cristallino di N atomi: questi atomi oscillano intorno alle loro posizioni di equilibrio nel reticolo cristallino, e ciascuno di essi ha 3 gradi di libertà.



Gli atomi si comportano come oscillatori, ad ogni grado di libertà è associata sia un'energia cinetica, sia un'energia potenziale.

Il valore medio di ciascuna componente quadratica dell'energia contribuisce con $kT/2$ all'energia media totale (*principio di equipartizione dell'energia*), quindi l'energia media totale è $U = 3NkT = 3n(N_A k)T = 3nRT$.

Poiché $C = \partial U / \partial T$, allora la capacità termica molare è

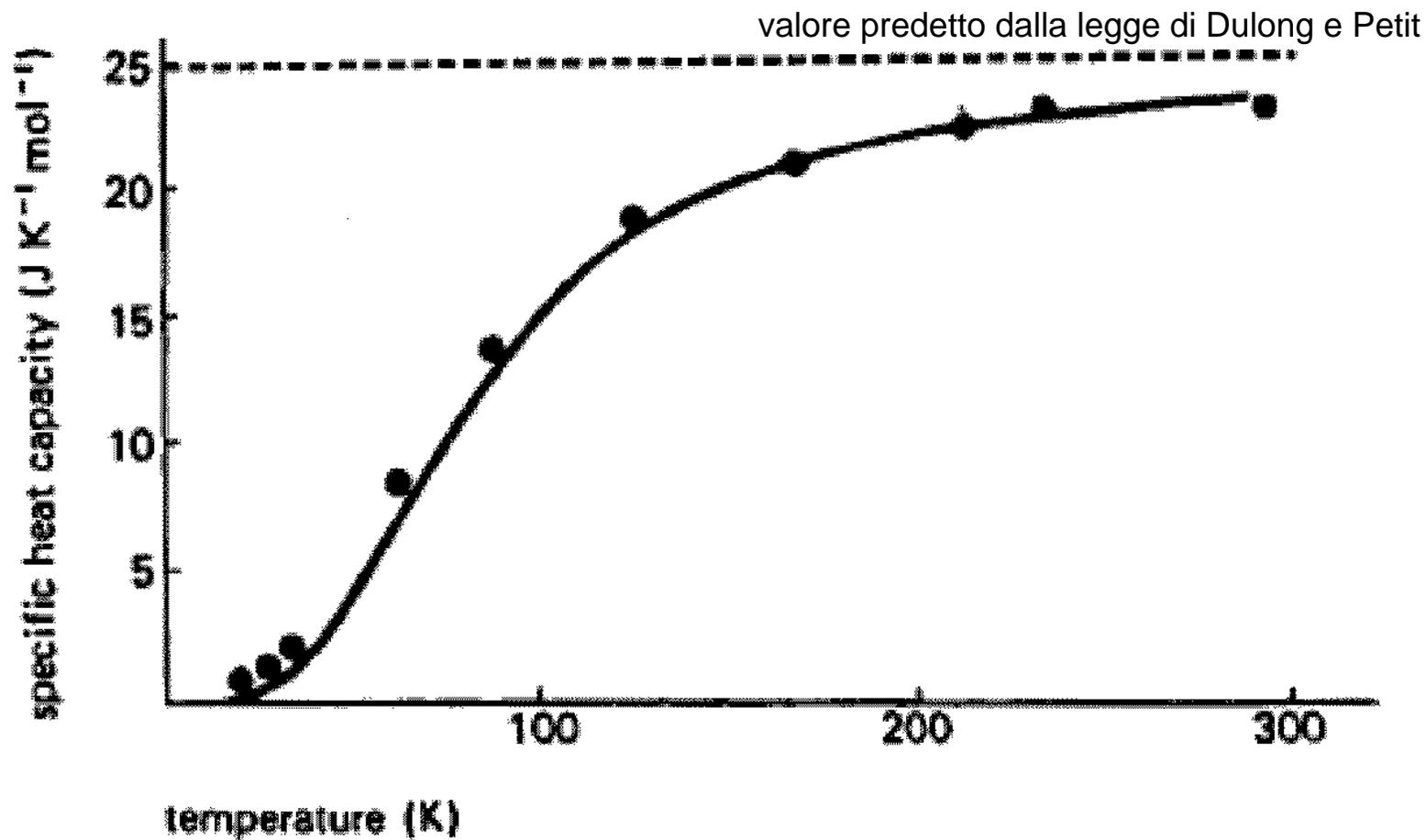
$$C = 3R \approx 24.94 \text{ J/mole}\cdot\text{K.}$$

(legge di Dulong e Petit)

Si osserva che la capacità termica molare diminuisce – in misura diversa per diverse sostanze – al diminuire della temperatura e quindi la legge di Dulong e Petit non vale a bassa temperatura.

La teoria microscopica elementare del calore specifico funziona bene ad alta temperatura.

I dati a bassa temperatura mostrano che la comprensione del fenomeno è incompleta.



Valori sperimentali della capacità termica del rame (la curva mostra l'andamento ottenuto dalla teoria elementare di Einstein (1907))

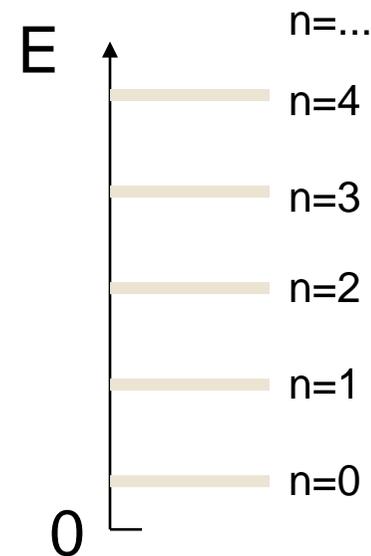
Perché la legge di Dulong e Petit non funziona a bassa temperatura? Quali sono i nuovi fenomeni che producono questo comportamento inatteso?

Nel 1907 Einstein utilizza la nuova teoria quantistica e produce la prima spiegazione soddisfacente del comportamento della capacità termica elementare a bassa temperatura.

Il modello di Einstein della capacità termica dei solidi elementari

Per capire il modello di Einstein dobbiamo assumere come noto un risultato della Meccanica Quantistica, vale a dire che un oscillatore armonico ha livelli energetici discreti (la sua energia può assumere solo certi valori ben definiti)

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$



L'energia media di un sistema di oscillatori quantistici è uguale alla somma delle energie medie.

Ma qual è l'energia media di un oscillatore quantistico?

Formalmente la risposta è

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum \varepsilon_n p_n}{\sum_n p_n}$$

dove p_n è la probabilità che l'oscillatore si trovi nell' n -esimo stato quantico

La Meccanica Statistica ci dice che all'equilibrio, un sistema fisico in contatto con una riserva termica a temperatura T , ha probabilità proporzionale a

$$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

di trovarsi in uno stato con energia E

Quindi il valore medio dell'energia di un singolo oscillatore che si trova a contatto con una riserva termica a temperatura T è

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_n \varepsilon_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)}$$

Esempio di come si possa ottenere un fattore di Boltzmann in un contesto termodinamico:
l'atmosfera terrestre

z



$$p(z) = p(z + \Delta z) + \rho(z)g\Delta z$$

$$= p(z + \Delta z) + \frac{Mg}{V} \Delta z$$

$$= p(z + \Delta z) + \frac{N\mu g}{V} \Delta z$$

$$\left(pV = NkT \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} \right)$$

$$= p(z + \Delta z) + \frac{\mu g}{kT} p(z) \Delta z$$

$$\approx p(z) + \frac{dp}{dz} \Delta z + \frac{\mu g}{kT} p(z) \Delta z$$

$p(z + \Delta z)$

$p(z)$

$$p(z) \approx p(z) + \frac{dp}{dz} \Delta z + \frac{\mu g}{kT} p(z) \Delta z$$

soluzione dell'equazione differenziale: contiene un fattore esponenziale simile al fattore di Boltzmann

$$\Rightarrow \frac{dp}{dz} = -\frac{\mu g}{kT} p(z)$$

$$\Rightarrow p(z) = p(0) \exp\left(-\frac{\mu g}{kT} z\right)$$

approssimazione per altezza molto inferiore allo spessore caratteristico

$$\Rightarrow p(z) \approx p(0) \left(1 - \frac{\mu g}{kT} z\right) = p(0) - p(0) \frac{\mu g}{kT} z$$

$$\mu \approx 28 u.a. \approx 4.7 \cdot 10^{-26} \text{ kg}; \quad kT \approx 4.1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

atmosfera fatta di azoto molecolare a 300 K

$$\Rightarrow \frac{kT}{\mu g} \approx 10^4 \text{ m}$$

... la pressione atmosferica decresce di circa 1 mbar ogni 10 m

Richiamo matematico: le somme geometriche

$$S_N = 1 + a + a^2 + a^3 + \dots + a^{N-1} = \sum_{n=0}^{N-1} a^n$$

$$S_{N+1} = \sum_{n=0}^N a^n = \sum_{n=0}^{N-1} a^n + a^N = S_N + a^N$$

$$S_{N+1} = \sum_{n=0}^N a^n = 1 + \sum_{n=1}^N a^n = 1 + a \left(\sum_{n=0}^{N-1} a^n \right) = 1 + aS_N$$

$$\Rightarrow \begin{cases} S_{N+1} = S_N + a^N \\ S_{N+1} = 1 + aS_N \end{cases} \Rightarrow S_N + a^N = 1 + aS_N$$

$$\Rightarrow S_N = \frac{1 - a^N}{1 - a}$$

Da queste formule si trova anche un'espressione chiusa per la serie geometrica ($|a| < 1$)

$$S_{\infty} = 1 + a + a^2 + a^3 + \dots + a^{N-1} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} a^n$$

$$S_{\infty} = \frac{1}{1-a}$$

L'espressione dell'energia media di un oscillatore armonico quantistico si può trattare con il formalismo delle somme geometriche

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_n \varepsilon_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)} \quad \varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \exp(-\beta \varepsilon_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_n)} \quad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta \varepsilon_n)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2}\right)\right]$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left\{ e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \beta \hbar \omega} \right\}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left\{ e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta \hbar \omega} \right\}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{\beta \hbar \omega}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \right]$$

$$= \frac{\hbar \omega}{2} + \hbar \omega \frac{e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right)$$

$$= k \left(\frac{\hbar \omega}{k} \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{(\hbar \omega/k)/T} - 1} \right) = k \theta_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_E/T} - 1} \right)$$

$$\theta_E = \frac{\hbar \omega}{k}$$

Temperatura
di Einstein

3N gradi di libertà, e allora

$$U = 3Nk\theta_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_E/T} - 1} \right)$$

quindi, per una mole di sostanza ($N=N_A$), si trova

$$U(N = N_A) = 3R\theta_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_E/T} - 1} \right)$$

e infine la capacità termica molare

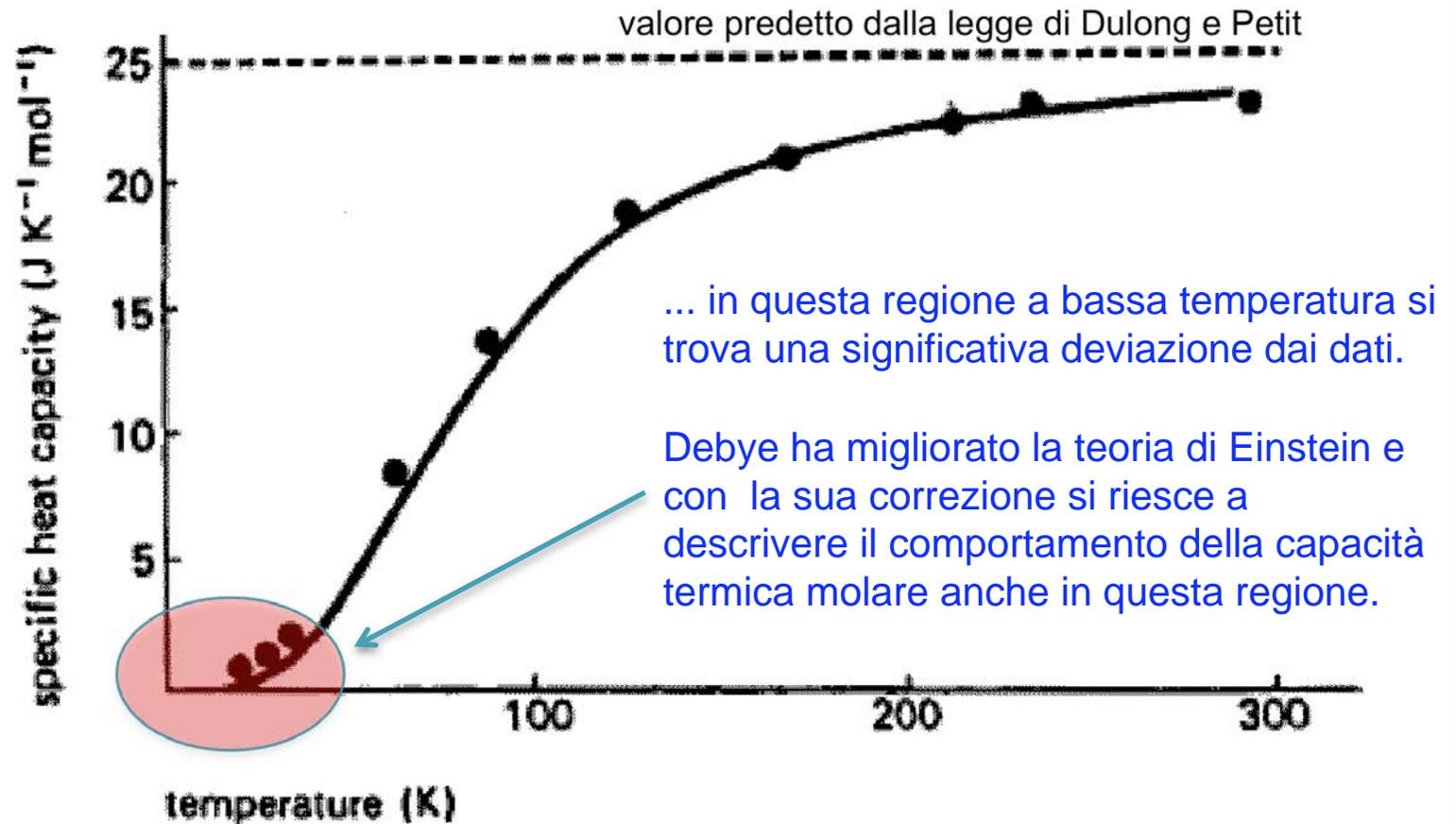
$$C = \frac{\partial}{\partial T} U(N = N_A) = \frac{\partial}{\partial T} \left[3R\theta_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_E/T} - 1} \right) \right] = 3R \frac{\theta_E^2}{T^2} \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$$

Si noti che se la temperatura T è molto maggiore della temperatura di Einstein, allora

$$C = 3R \frac{\theta_E^2}{T^2} \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \approx 3R \frac{\theta_E^2}{T^2} \cdot \frac{\left(1 + \frac{\theta_E}{T}\right)}{\left(\frac{\theta_E^2}{T^2}\right)} \approx 3R$$

Quindi il limite ad alta temperatura della teoria di Einstein coincide con il risultato di Dulong e Petit

Questa semplice teoria funziona molto bene ma ...



Valori sperimentali della capacità termica del rame (la curva mostra l'andamento ottenuto dalla teoria elementare di Einstein (1907))

Latent heat and low-temperature heat capacity experiment for the general physics laboratory

C. W. Tompson and H. W. White

Department of Physics, University of Missouri, Columbia, Missouri 65211

(Received 24 March 1982; accepted for publication 14 June 1982)

An experiment to measure the latent heat of vaporization of liquid nitrogen and the average heat capacities at constant pressure of several materials in the temperature range 77–295 K is described. This exercise uses normally available laboratory apparatus and is suitable for the general physics laboratory.

I. INTRODUCTION

We have recently developed a laboratory experiment for our general physics courses that incorporates the use of a cryogenic fluid (liquid nitrogen—hereafter called LN₂), the measurement of its latent heat of vaporization, and the study of the [average] low-temperature heat capacities of several materials and their relation to the law of Dulong and Petit. The experiment is simple and uses normally available laboratory apparatus (assuming a source of LN₂ is available). Data collection and analysis can be performed in a two-hour laboratory period. The values obtained have small experimental uncertainties and agree well with values calculated from published data.

II. LATENT HEAT OF VAPORIZATION OF LIQUID NITROGEN

A schematic of the apparatus used to measure the latent heat of vaporization of LN₂ is shown in Fig. 1. An electrical heater *R* was suspended in a LN₂ bath in a cup assembly which rested on a scale balance pan. As the LN₂ boiled away a background loss rate was determined by measuring $m(t)$, the mass of the LN₂ plus cup assembly, as a function of time. After a few minutes of observation, switch *S* was closed. The current *I* and voltage *V* were measured. Simultaneously, measurements of $m(t)$ continued but the rate was, of course, much faster. A good technique to measure $m(t)$ is to unbalance the scale one or two grams too light and read the time as the pointer passes zero, then unbalance again and repeat. A suitably damped dial-type balance makes this process rapid and simple.

After a few grams of LN₂ had been boiled off by the heater, switch *S* was opened again and the heater time interval, Δt , carefully noted. (A separate timer for this purpose is advantageous). Measurements of $m(t)$ were continued for a few minutes to re-establish the background. These data were plotted as shown in Fig. 2.

The double-wall styrofoam cup assembly, labeled item \mathcal{C} in Fig. 1, was made by suspending a 6-oz cup inside a 14-oz cup. A styrofoam ring was used to center the cups and a bead of silicone bathtub-type sealant sealed the joint and stabilized the assembly. The analytical balance¹ had a 0–10 g dial. The heater probe had a 33- Ω , 10-W wire wound resistor (nominal value) mounted on the end of a small stainless steel tube. The power source was a 28-V (nominal) laboratory supply. The 10-W rating of \mathcal{R} was exceeded but the LN₂ cooling compensated. The current and voltage were measured using Keithley Model 130 digital multimeters.² Values obtained for the data shown in Fig. 2 were $V = 28.5$ V and $I = 0.871$ A.

Straight lines were drawn through the data of Fig. 2. From the vertical displacement of the two lines near the center of the heating period the mass of the LN₂ boiled off was determined to be 9.35 g. The heating interval was timed to be 73.4 s. The latent heat of vaporization L_v was calculated from the relation

$$L_v = VI\Delta t / \Delta M. \quad (1)$$

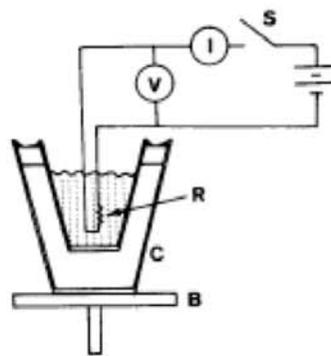


Fig. 1. Schematic of the apparatus used to measure the latent heat of vaporization of LN₂. The letters refer to the following items: *B*, balance; *C*, styrofoam cup assembly; *I*, current meter; *R*, 33 Ω resistor; *S*, switch; *V*, voltmeter. The power source was 28 V.

Un esperimento per la misura della capacità termica media a bassa temperatura

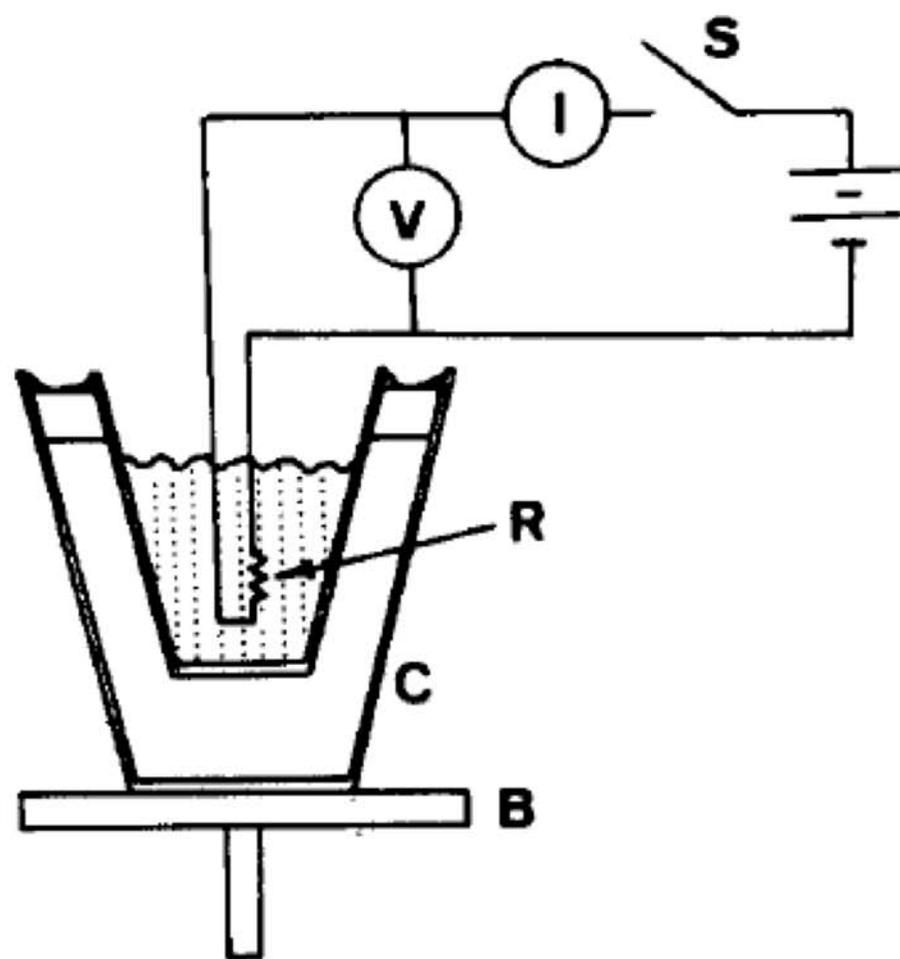


Fig. 1. Schematic of the apparatus used to measure the latent heat of vaporization of LN_2 . The letters refer to the following items: *B*, balance; *C*, styrofoam cup assembly; *I*, current meter; *R*, $33\ \Omega$ resistor; *S*, switch; *V*, voltmeter. The power source was 28 V.

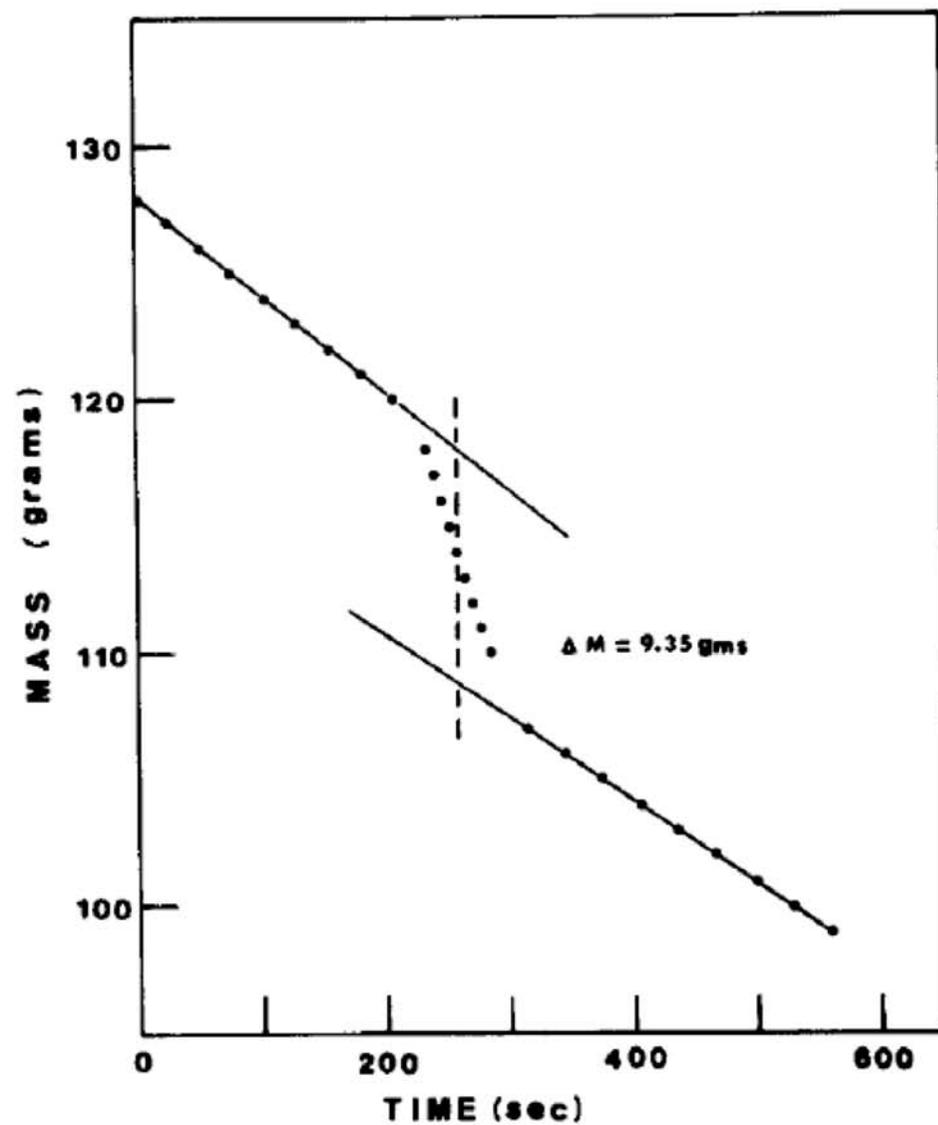


Fig. 2. Plot of the data which shows the mass of the cup assembly plus LN_2 as a function of time for the heat of vaporization of liquid nitrogen measurement. The background rates have been extrapolated to the center of the heating period which is marked by a dashed line.

Perdita di massa

L'azoto liquido assorbe calore dall'ambiente e quindi evapora

$$W_0 = \frac{\Delta Q_0}{\Delta t} = \frac{L_f \Delta m}{\Delta t}; \quad \Delta m = \frac{W_0}{L_f} \Delta t$$

Quando si fa passare corrente nella resistenza, la quantità di calore assorbita è

$$W_0 + W_R = \frac{\Delta Q_0 + \Delta Q_R}{\Delta t} = \frac{L_f \Delta m}{\Delta t};$$

$$\Delta m = \left(\frac{W_0}{L_f} + \frac{W_R}{L_f} \right) \Delta t$$

Dal confronto delle due pendenze

$$\left. \frac{\Delta m}{\Delta t} \right|_{SC} = \frac{W_0}{L_f} \quad \text{senza corrente}$$

$$\left. \frac{\Delta m}{\Delta t} \right|_{CC} = \frac{W_0}{L_f} + \frac{W_R}{L_f} \quad \text{con corrente}$$

Si trova allora

$$\left. \frac{\Delta m}{\Delta t} \right|_R = \left. \frac{\Delta m}{\Delta t} \right|_{CC} - \left. \frac{\Delta m}{\Delta t} \right|_{SC} = \frac{W_R}{L_f} = \frac{VI}{L_f} \Rightarrow L_f = \frac{VI}{\left. (\Delta m / \Delta t) \right|_R}$$

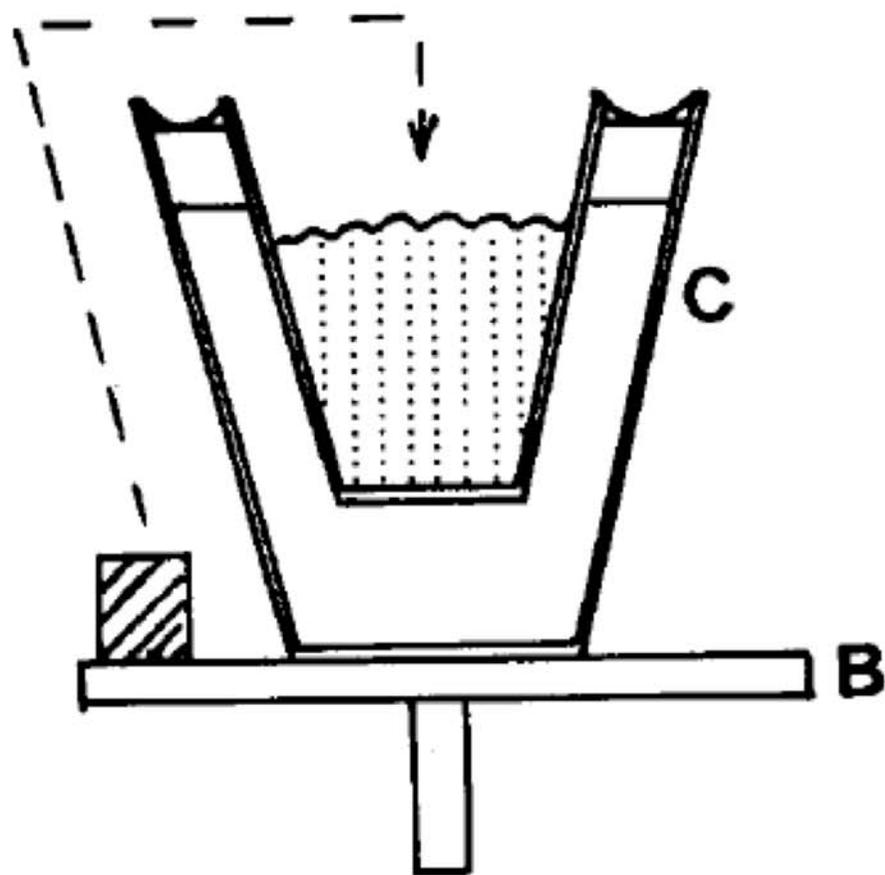


Fig. 3. Schematic diagram illustrating that the metal sample (lead or beryllium) is transferred from the balance pan into the liquid nitrogen during the heat capacity measurements. The transfer is made after about 200 s, as shown by the data in Fig. 4. *B* is the balance pan and *C* is the cup assembly.

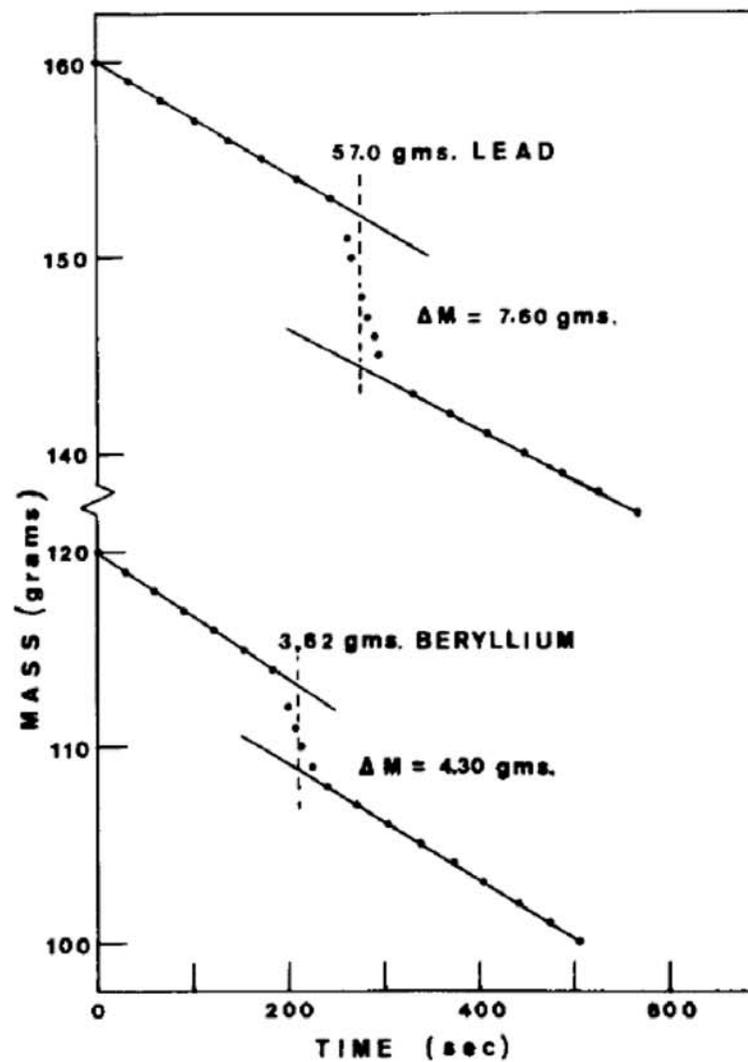


Fig. 4. Plots of the data which show the mass of the sample cup assembly plus LN_2 as a function of time for the heat capacity measurements for lead (upper) and beryllium (lower). The background rates have been extrapolated into the region where the cooling of the sample occurred. The mass of the nitrogen boil off Δm and the mass of each sample are shown for the two measurements.

Table I. Molar specific heats at constant pressure at several temperatures for Be, C(graphite), Si, Cu, and Pb. The units are cal/mole K and degrees Kelvin.^a

| <i>T</i> | Be | C(graphite) | Si | Cu | Pb |
|----------|-------|-------------|------|------|------|
| 70 | 0.121 | 0.221 | 1.02 | 2.63 | 5.54 |
| 80 | 0.195 | 0.278 | 1.24 | 3.11 | 5.64 |
| 90 | 0.299 | 0.339 | 1.48 | 3.52 | 5.74 |
| 100 | 0.428 | 0.402 | 1.72 | 3.86 | 5.84 |
| 120 | 0.743 | 0.539 | 2.17 | 4.37 | 5.94 |
| 140 | 1.130 | 0.689 | 2.59 | 4.75 | 5.99 |
| 160 | 1.557 | 0.849 | 2.99 | 5.04 | 6.09 |
| 180 | 1.983 | 1.019 | 3.36 | 5.25 | 6.14 |
| 200 | 2.39 | 1.188 | 3.68 | 5.40 | 6.19 |
| 220 | 2.78 | 1.36 | 3.95 | 5.53 | 6.24 |
| 240 | 3.17 | 1.54 | 4.15 | 5.63 | 6.29 |
| 260 | 3.53 | 1.71 | 4.33 | 5.71 | 6.34 |
| 280 | 3.90 | 1.88 | 4.50 | 5.78 | 6.38 |
| 300 | 4.24 | 2.05 | 4.65 | 5.86 | 6.44 |

Il calore trasferito dal materiale all'azoto liquido è

$$dQ = nC(T)dT$$

$$\Delta Q = \int_{T_0}^{T_N} nC(T)dT \approx n \sum \frac{C(T_k) + C(T_{k+1})}{2} (T_{k+1} - T_k)$$

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{(T_N - T_0)} \quad \text{capacità termica molare media}$$

Esercizio: si utilizzi la formula per il calcolo approssimato degli integrali (regola del trapezio) per calcolare la capacità termica molare media per le sostanze riportate in tabella

SICUREZZA IN LABORATORIO

Sostanze criogeniche come l'azoto liquido sono ustionanti, perciò bisogna adottare alcune precauzioni elementari

- utilizzo di guanti per evitare di ustionarsi le mani
- utilizzo di occhiali per evitare spruzzi di azoto negli occhi
- attenta manipolazione dei contenitori: pensare sempre prima di agire.

Ad es. tenere il dewar per il manico (alto, come quello di un secchio) è più prudente che tenerlo il mano come un bicchiere, perché in questo secondo caso si può essere toccati da una fuoriuscita accidentale del liquido criogenico.