

Actividad VI.65 – Fonones en un sólido - Determinación de la temperatura de Debye

Objetivo

Estudio de la capacidad calorífica de un sólido a bajas temperaturas. Observación de la naturaleza cuántica de las vibraciones en un sólido. Excitación de fonones en un cristal. Determinación de la temperatura de Debye. Medición del calor latente de vaporización del nitrógeno líquido. Observación del efecto Leidenfrost.

Introducción

En 1819 Dulong y Petit descubrieron que la capacidad calorífica molar C_V de muchos metales simples tenía el valor de aproximadamente 6 cal/K.mol. La explicación teórica de este resultado constituyó uno de los primeros logros de la teoría cinética clásica y que en esencia es consecuencia del principio de equipartición de la energía. Si tenemos N_A (Número de Avogadro) átomos en el sólido (1 mol), existen $3N_A$ grados de libertad. Si suponemos que cada átomo puede vibrar como un oscilador armónico alrededor de su posición de equilibrio en las tres direcciones posible (x , y , z), según el principio de equipartición clásico^[1-3] cada átomo tendrá una energía promedio $\langle \mathcal{E} \rangle$ dada por:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = 3 \cdot 2 \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T \right)$$

donde el primer factor (3) proviene de los tres grados de libertad, el segundo (2) de las dos contribuciones a la energía del oscilador armónico (potencial y cinética) y el término $\frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T$ es la energía asociada a cada grado de libertad y forma de energía, k_B es la constante de Boltzmann. De este modo la energía de vibración del cristal será:

$$U(\text{mol}) = N_A \cdot 3 \cdot k_B \cdot T = 3 \cdot R \cdot T . \quad (65.1)$$

Aquí, $R = k_B \cdot N_A$ es la constante universal de los gases ($R = 1.987$ cal/K.mol). Por lo tanto:

$$C_V = \frac{dU(\text{mol})}{dT} = 3 \cdot R \approx 6 \text{ cal/K.mol} \quad (65.2)$$

que es la ley de Dulong y Petit. Sin embargo, estudios posteriores demostraron que esta ley constituye sólo un límite superior de C_V . Más específicamente, se encontró que a temperaturas bajas C_V disminuye y a muy bajas temperaturas^[1-3] se observa que:

$$C_V \propto T^3 \quad (65.3)$$

Estas limitaciones de la teoría clásica inspiraron a Einstein a desarrollar una de las primeras aplicaciones de la teoría cuántica de Plank para explicar este efecto. La idea básica de esta teoría, es que debido a la naturaleza cuántica de los osciladores atómicos, no todos ellos están activos, en particular a bajas temperaturas. Por lo tanto, debido a estos efectos cuánticos, es de esperar que a bajas temperaturas la capacidad calorífica disminuya con respecto a su valor clásico (65.1). Más tarde, esta teoría de la capacidad calorífica de los sólidos fue mejorada por Debye^[2].

En el modelo de Debye se supone que el sistema de N_A átomos tiene $3N_A$ modos normales de vibración, esto es los átomos no vibran individualmente como en el modelo de Einstein, sino en forma colectiva. Cada modo de vibración del sólido, está caracterizado por su frecuencia propia ν y su energía (del modo) está cuantizada. Como todo oscilador cuántico o modo de oscilación, tendrá una energía dada por:

$$E = (n_\nu + \frac{1}{2}) \cdot h \cdot \nu \quad (65.4)$$

donde n_ν es un número entero, que constituye el número de *fonones* asociado a cada modo de vibración. Por otro lado, el modelo supone que el número de modos de vibración en cada intervalo de frecuencia ν viene dado por una función de distribución de frecuencias $g(\nu)$, proporcional al espacio de fase disponible, esto es^[1-3]:

$$g(\nu) = a \cdot \nu^2 . \quad (65.5)$$

Como el número total de modos de vibración es $3N_A$, tenemos que la distribución descrita por (65.5) se extenderá hasta una frecuencia máxima ν_D tal que se cumple:

$$\int_{\nu=0}^{\nu_D} g(\nu) \cdot d\nu = 3N_A , \quad (65.6)$$

por lo tanto:

$$\frac{a}{3} \cdot \nu_D^3 = 3N_A . \quad (65.7)$$

De este modo encontramos una distribución de frecuencias normales dada por:

$$g(\nu) = \begin{cases} \frac{9N_A}{\nu_D^3} \cdot \nu^2 & \text{si } \nu \leq \nu_D \\ 0 & \text{si } \nu > \nu_D \end{cases} \quad (65.8)$$

La energía total del sistema, U , será:

$$U(\text{mol}) = \int_{\nu=0}^{\nu_D} g(\nu) \cdot \bar{E}_\nu \cdot d\nu \quad (65.9)$$

donde es la energía media, \bar{E}_ν , de cada modo de vibración dada por^[1-3]:

$$\bar{E}_\nu = \frac{3 \cdot h\nu}{2} + 3 \cdot \left[\frac{h\nu}{\text{Exp}(h\nu / k_B T) - 1} \right] \quad (65.10)$$

Definimos la temperatura de Debye como:

$$T_D = \frac{h\nu_D}{k_B} \quad (65.11)$$

De este modo vemos que la temperatura de Debye está asociada con la máxima frecuencia de vibración del cristal ν_D . Es de esperar que ν_D esté relacionada a la frecuencia de oscilación de un átomo de la red, cuya frecuencia de vibración está asociada con las fuerzas que lo ligan a sus vecinos (constante de la fuerza) y su masa. Las fuerzas que ligan a los átomos entre si están relacionadas con las propiedades elásticas del sólido, en particular con su módulo de rigidez. Por lo tanto, uno esperaría que para átomos de masas comparables, T_D será mayor para los materiales más rígidos. Así, por ejemplo, es de esperar que T_D sea mayor para el silicio ($M=28$) que para el aluminio ($M=27$) que es más blando que el silicio. De hecho se observa que $T_D(\text{Si})=645\text{K}$ y $T_D(\text{Al})=428\text{K}$. También se observa que para el plomo (átomos pesados y material muy blando) se tiene uno de los valores más bajos de T_D , ($T_D(\text{Pb})=105\text{K}$). A propósito, estas temperaturas indican que el valor de ν_D es del orden de 10^{12}Hz . Como la velocidad de propagación de las ondas acústicas, C , en los sólidos esta comprendida generalmente entre 4000 y 7000 m/s, la longitud de onda λ_D asociada a la frecuencia ν_D será del orden de $\lambda_D = C/\nu_D \approx 1 \text{ nm}$, distancia que es comparable con el espaciamento interatómico. Por consiguiente, la frecuencia de Debye puede también interpretarse como que la mínima longitud de onda λ_D de un modo de vibración de una red cristalina, debe ser mayor que la distancia interatómica. Combinado las expresiones (65.9) con (65.10) podemos obtener una expresión para la capacidad calorífica del sólido como:

$$C_V(T/T_D) = 3R \cdot \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \cdot \int_0^{T_D/T} \frac{y^4 \cdot e^y}{(e^y - 1)^2} \cdot dy \quad (65.12)$$

Esta expresión tiene las propiedades límites observadas experimentalmente, esto es $C_V \rightarrow 3R$ a temperaturas altas y es proporcional a T^3 a bajas temperaturas. Además, esta expresión es un ejemplo de una *ley de estados correspondientes*, es decir, si graficamos la capacidad calorífica de cualquier sólido simple en función de T/T_D , obtenemos la misma curva para todos los sólidos. Esta propiedad efectivamente se verifica experimentalmente^[1-3]. Además, T_D es el único parámetro del modelo. Si medimos C_V en función de T el único parámetro que podemos obtener de estos datos es, precisamente, T_D . En particular, el calor necesario para llevar una muestra de masa m desde la temperatura T_i hasta la temperatura T_f vendrá dada por:

$$Q(T_i, T_f; m, T_D) = \frac{m}{M} \cdot (U(T_i, T_D) - U(T_f, T_D)), \quad (65.13)$$

donde M es la masa de un mol del sólido en cuestión y con

$$U(T, T_D) = 3 \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \cdot \int_0^{T_D/T} \frac{y^3}{e^y - 1} \cdot dy. \quad (65.14)$$

También es útil definir la capacidad calorífica media $\bar{C}_V(T_i, T_f)$ en el intervalo de T_i a T_f como:

$$\bar{C}_V(T_i, T_f; T_D) = \frac{Q(T_i, T_f; m, T_D)}{(m/M) \cdot (T_f - T_i)} = \frac{1}{(T_f - T_i)} \cdot (U(T_i, T_D) - U(T_f, T_D)). \quad (65.15)$$

El objetivo de los proyectos siguientes es determinar el valor de T_D por distintas técnicas experimentales y observar la manifestación de la naturaleza cuántica de las vibraciones de un cristal a través de una disminución del calor específico al disminuir la temperatura, respecto de su valor clásico (65.1).

Proyecto 1.- Determinación de la Temperatura de Debye I

Equipamiento recomendado: Muestras metálicas de Cu, Al, Si, Pb, etc. Termostato con un termómetro con sensibilidad de 0.1°C o mejor. Un litro de nitrógeno líquido.

Para este proyecto se requieren muestras de algunos metales puros ($\approx 99\%$ de pureza) de aproximadamente 100 a 300 g. Un recipiente de poliuretano inyectado de aproximadamente $\frac{1}{2}$ l (un recipiente de cremas heladas) con nitrógeno líquido ($T_{NL}=77\text{K}$). También se requiere un calorímetro como el utilizado en la Actividad IV.53 con una masa de agua (m_a) de aproximadamente 250g. La cantidad de agua y la forma del calorímetro deben ser tales que la muestra debe quedar completamente sumergida en el agua. Designamos la masa de la muestra con m_m . Suponemos que el agua está originalmente a

una temperatura T_a , que debería ser de unos 10 a 30°C más alta que la ambiente^[4]. El cuerpo (muestra) está originalmente dentro del nitrógeno líquido a la temperatura T_{NL} , atado a un hilo fino de algodón, nylon o acero. El termómetro está inmerso en el agua y conectado a un sistema de toma de datos, de modo de adquirir las temperaturas a unos 10 hz aproximadamente. En el instante definido como $t=0$, el cuerpo se extrae del nitrógeno líquido usando el hilo y se lo sumerge en el agua. Se deja equilibrar la temperatura hasta que se alcanza la temperatura final T_f . El balance energético implica:

$$\frac{m_m}{M} \bar{C}_V \cdot (T_f - T_{NL}) = (m_a + M_E) \cdot c_a \cdot (T_a - T_f). \quad (65.16)$$

Donde M_E es el equivalente en agua del calorímetro (ver Actividad IV.53 y IV.54), c_a es la capacidad calorífica del agua y \bar{C}_V es la capacidad calorífica promedio de la muestra. Esta expresión nos permite determinar experimentalmente \bar{C}_V y compararla con la expresión 65.15, de donde puede determinarse T_D . Para realizar esta comparación es necesario usar algún método de integración numérica. Esto puede hacerse usando planillas de cálculo, programas de matemáticas (Mathematica, Maple, MatLab, etc.) o bien escribir un programa dedicado. De cualquier modo, puede ser útil disponer de un gráfico de $\bar{C}_V(T_{NL}, T_f)$ en función de T_D . De este modo, una vez determinado \bar{C}_V experimentalmente se puede obtener T_D .

- Para cada una de las muestras disponibles determine el valor de T_D y estime su incertidumbre.
- Compare sus resultados con los valores de tablas para las mismas sustancias.
- Discuta el grado de acuerdo encontrado.

Para este experimento, el valor de M_E puede determinarse en un modo similar al discutido en las Actividades IV.53 y IV.55.

Proyecto 2.- Determinación del calor de evaporación del nitrógeno líquido

Equipamiento recomendado: Un litro de nitrógeno líquido(LN2). Una resistencia de alambre de aproximadamente 25Ω y 10W. Una fuente de tensión para alimentar la resistencia, un voltímetro y un amperímetro. Una balanza con sensibilidad de 0.1g o mejor.

El método experimental propuesto consiste en colocar aproximadamente unos 200 g de LN2 en un recipiente de poliuretano (una taza de café o un recipiente de ¼ Kg. de cremas heladas, por ejemplo) que se encuentra sobre una balanza con sensibilidad de 0.1g o mejor. La balanza puede ser una balanza electrónica o bien un sensor de fuerza del que cuelga el recipiente con LN2. La resistencia se introduce enteramente dentro del LN2 pero sin tocar las paredes del recipiente. La misma cuelga de un soporte independiente al recipiente. En la Fig. 65.1 se muestra un esquema de la disposición de este experimento.

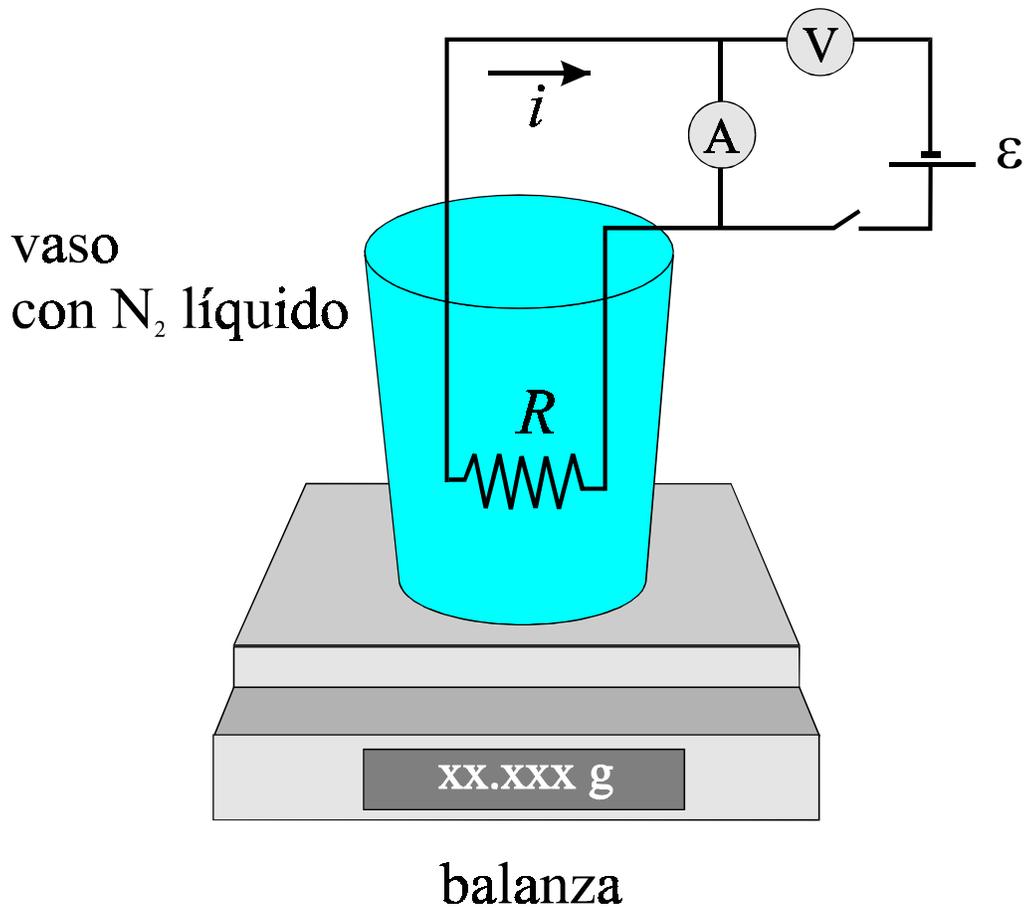


Figura 65.1 Diagrama esquemático del aparato propuesto para medir el calor latente del LN2.

La primera observación consiste en medir la variación de la masa del recipiente de LN2 con la resistencia en su interior, pero sin pasar corriente por ella. Esta primera medición se lleva a cabo para caracterizar la variación de masa debido a la evaporación de LN2 en el sistema sin perturbación. Por lo regular esta variación de la masa en el tiempo es lineal, aunque esto no es una condición que siempre se tiene que cumplir. Seguidamente, se aplica un pulso de corriente durante un intervalo de tiempo Δt pequeño comparado con el tiempo de observación. La idea es que tanto antes de aplicar el pulso como después de aplicarlo, la variación de la masa de LN2 en el tiempo este bien definida. Se debe disponer de instrumentos de medición de la corriente de pulso, I , la caída de tensión, V , en la resistencia y la duración (Δt) del pulso. de modo de poder caracterizar la energía ΔU entregada por la resistencia al LN2:

$$\Delta U = I \cdot V \cdot \Delta t . \quad (65.17)$$

Esta energía esta relacionada con la cantidad de LN2 evaporada en ese intervalo, Δm , y el valor del calor latente de vaporización del LN2, L_V , de modo que:

$$L_V = \frac{I \cdot V \cdot \Delta t}{\Delta m} . \quad (65.18)$$

La determinación de Δm se basa en el método gráfico (o su correlato analítico) ilustrado en la Fig. 65.2(b).

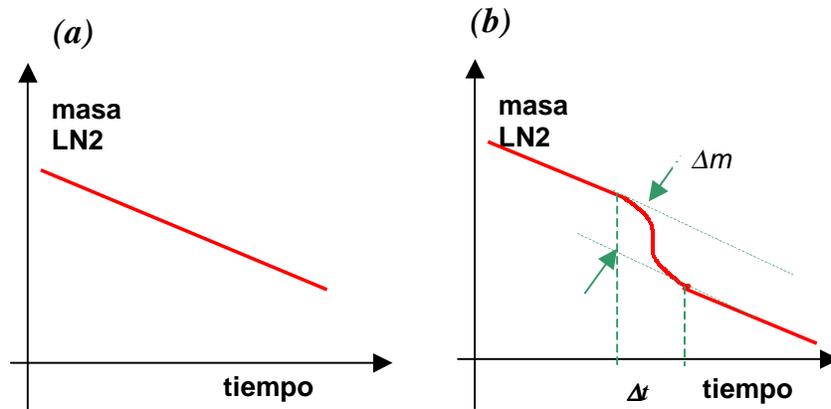


Figura 65.2 Diagrama esquemático de la variación de la masa de LN2. con la resistencia sin corriente (a) y cuando por la resistencia se hace pasar un pulso de corriente (b).

- Determine la variación de la masa de LN2 sin corriente, tomando datos de masa cada 3s o más rápido si dispone de un sistema de adquisición automático. Grafique la masa de LN2 en función del tiempo.
- Usando una potencia disipada en la resistencia de aproximadamente 30W por unos pocos minutos, determine la variación de la masa de LN2 en función del tiempo. Grafique sus resultados y determine Δm .
- Usando (65.18) determine L_V y estime su incertidumbre.

Proyecto 3.- Determinación de la Temperatura de Debye II

Equipamiento recomendado: Muestras metálicas de Cu, Al, Si, Pb, etc. Una balanza con sensibilidad de 0.1g o mejor. Un litro de nitrógeno líquido.

La técnica propuesta en esta parte se basa en la misma idea usada en el proyecto anterior para determinar L_V . En este caso también puede utilizarse una balanza electrónica o un sensor de fuerza calibrado. Originalmente se pesa el recipiente de LN2 con la muestra fuera del LN2, de modo que la misma esté a temperatura ambiente, T_a , se mide la variación de masa en el tiempo. Cuando la tendencia de esta variación está bien caracterizada, con cuidado, usando una pinza de Bruselas, se introduce la muestra dentro del LN2 y se continúa la medición de la masa en función de tiempo. Al realizar esta operación se debe evitar que el LN2 borbotee. Una buena idea es disponer de una tapa en el recipiente de poliuretano. Otra idea es envolver las muestras en una folia delgada de polietileno (ver el siguiente proyecto). La variación de la masa en función del tiempo tendrá una dependencia similar a la ilustrada en la Fig. 65.2(b) ^[5]. Esta vez la variación de masa Δm estará relacionada con el calor entregado por la muestra m_m al pasar de la temperatura ambiente T_a a la temperatura de LN2, T_{NL} . Esto es:

$$L_V \cdot \Delta m = \frac{m_m}{M} \cdot \int_{T_{NL}}^{T_a} C_V(T, T_D) \cdot dT . \quad (65.19)$$

Los valores de T_a , m_m y Δm se obtienen del experimento. Luego usando el formalismo descrito antes Ec. [65.14] y [65.19] es posible obtener T_D .

- Determine la variación de la masa de LN2 con la muestra a temperatura ambiente, tomando datos de masa cada 3s o más rápido si dispone de un sistema de adquisición automático. Grafique la masa de LN2 en función del tiempo.
- Repita el estudio anterior. Cuando la variación de masa en el tiempo esté bien definida, introduzca la muestra en el LN2. Determine la variación de la masa de LN2 en función del tiempo. Grafique sus resultados y determine Δm .
- Usando (65.14) y (65.19) determine T_D y estime su incertidumbre para la muestra en cuestión.
- Repita este procedimiento para cada una de las muestras que dispone.
- Compare los valores de T_D obtenidos experimentalmente con los tabulados para estas mismas sustancias. Discuta el grado de acuerdo obtenido.

Proyecto 4.- Observación del efecto Leidenfrost

Equipamiento recomendado: Muestras metálicas de Cu, acero, Al o Pb, etc. Un termómetro de baja temperatura (termocupla, RTD, diodo, etc) conectado a un sistema de adquisición de datos. ½ l de nitrógeno líquido.

Alrededor de 1756 Leidenfrost publicó la observación de un efecto muy interesante que lleva su nombre^[6]. Leidenfrost notó que cuando una gota de agua caía sobre la superficie de un hierro incandescente, tardaba más en evaporarse que cuando la misma gota caía sobre la misma superficie, pero cuando ésta estaba más fría. Este efecto está relacionado con el hecho de que en el primer caso se forma una película de vapor que rodea la gota de agua e impide una buena transferencia de calor entre la superficie caliente y la gota. En este proyecto se propone un estudio semicuantitativo de este fenómeno. Para ello es útil disponer de un trozo de cobre de forma aproximadamente esférica (la forma no es crucial) de unos 20 a 50 g. Se realiza una perforación en la misma de modo de colocar un termómetro, cuyo rango de medición incluya la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77K). Este puede ser una termocupla, un diodo o un RDT (ver Actividad 49). El termómetro debe estar conectado a un sistema de adquisición de datos con una frecuencia de medición del orden de 10hz. Para lograr un buen contacto térmico entre el termómetro y el cuerpo se puede usar grasa siliconada, como la que se usa en aplicaciones electrónicas.

El experimento consiste en registrar la historia térmica del cuerpo cuando el mismo se introduce sin ninguna cobertura, repentinamente, en nitrógeno líquido y la misma observación cuando el cuerpo está recubierto de aislante térmico delgado, por ejemplo cinta de teflón, grasa, envoltura de polietileno, etc. Dado que el flujo de calor H (calor que fluye por unidad de tiempo) se puede expresar como:

$$H = \frac{dQ}{dt} = m \cdot c_v \cdot \frac{dT}{dt} \quad (65.20)$$

donde m es la masa de cuerpo, C_v el calor específico y T la temperatura. Derivando los datos de temperatura en función de tiempo se puede estimar H . Recuerde que C_v varía también con la temperatura. Por lo tanto, este estudio consiste en:

- Medir el historial térmico del cuerpo cuando el mismo se introduce “desnudo” en nitrógeno líquido.
- La misma observación cuando el cuerpo se introduce con protección térmica (aislante).
- Representar gráficamente en la misma figura la evolución de la temperatura en función de tiempo.
- Representar la derivada dT/dt en función del tiempo t y de la temperatura T del cuerpo en el mismo gráfico.
- Elaborar una explicación semicuantitativa de los resultados^[6].

El efecto Leidenfrost puede también observarse en forma cualitativa arrojando una gota de LN2 en la mesa o también arrojando una gota de agua a una sartén caliente y la misma gota a la misma sartén a la máxima temperatura posible en una cocina. Mida en ambos casos el tiempo que tardan gotas de igual tamaño en evaporarse.

Bibliografía

1. D.L. Goodstein, *States of matter*, Prentice-Hall, Inc. N.J. 1975
2. T. Hill, *Introduction to statistical thermodynamics*, Addison-Wesley Pub. Co. Ma. 1970.
3. C. Kittel, *Física Térmica*, Ed. Reverté, S.A. Barcelona 1973. (Ed. Inglesa- Thermal Physics John Wiley&Sons.,N.Y.1969)

4. E. Langendijk, "A simple determination of Einstein temperature," *Am. J. Phys.* **68**, 961 (2000).
5. C. Deacon, J. de Bruyn and J. Whitehead, "A simple method of determining Debye temperatures," *Am. J. Phys.* **60**, 422 (1992).
6. G. Guido Lavalle, et al. "A boiling heat transfer paradox," *Am. J. Phys.* **60**, 593 (1992).