

Capacidad calorífica y temperatura de Debye: cálculos y mediciones

Carla Romano^{a)} y Cecilia López^{b)}

Laboratorio 5 – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires

Febrero de 2001

El comportamiento de la capacidad calorífica a bajas temperaturas fue uno de los primeros tropiezos de la termodinámica clásica. Esto condujo a modelar al sólido como un cristal gobernado por fuerzas intermoleculares cohesivas que lo convertían, en el marco de la física moderna, en una red de osciladores cuánticos. Esto condujo a Petrus Debye a formular su teoría del sólido, marco de este trabajo. Se desarrollan aquí los lineamientos de la teoría y una experiencia tendiente a medir la capacidad calorífica y la temperatura de Debye mediante la evaporación de la masa del nitrógeno en ebullición debido al contacto con diferentes muestras. Finalmente se realizan cálculos numéricos basados en la teoría, para así contrastar los resultados obtenidos.

I. INTRODUCCIÓN Y CONSIDERACIONES TEÓRICAS PREVIAS

La capacidad calorífica se define como la razón entre el calor que recibe un cuerpo y el aumento de su temperatura en un proceso dado. En 1819, Dulong y Petit concluyeron que la capacidad calorífica de algunos metales simples medida a temperatura ambiente era alrededor de 25 J/K por mol. Esto concuerda con el valor predicho por el teorema de equipartición de la termodinámica clásica: $3N K_B$, siendo N el número de átomos en el sólido y K_B la constante de Boltzmann.

La medición de la capacidad calorífica a temperaturas más bajas indicó una de las primeras fallas de la teoría clásica, y condujo a Einstein en 1907 a uno de los primeros cálculos mecano-cuánticos⁽¹⁾, modelando al sólido como un cristal. Las fuerzas repulsivas de corto alcance entre los átomos hacen a los cristales virtualmente incompresibles. Las fuerzas atractivas de largo alcance mantienen a los átomos del cristal posicionados a intervalos fijos, formando una red. Sin embargo, estos pueden efectuar pequeñas oscilaciones en torno a sus posiciones de equilibrio.

Aunque el potencial que gobierna estas oscilaciones es anarmónico, en primera aproximación puede tratarse como armónico. Así, la energía del sólido puede escribirse como la energía de N osciladores armónicos cuánticos en 3 dimensiones, cada uno de ellos con 3 modos de vibración. Cada uno de estos $3N$ modos tiene una energía asociada

$$E_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad i=1, 2, \dots, 3N$$

siendo n_i los átomos que oscilan en el modo i -ésimo (ocupación de dicho modo), con la frecuencia ω_i . Por supuesto, se cumple la condición

$$\sum_{i=1}^{3N} n_i = N.$$

Asumiendo que la red es muy densa, se cumple el límite termodinámico: $N \rightarrow \infty$, volumen $V \rightarrow \infty$, $N/V =$ constante. Bajo estas condiciones, las variables se consideran como un continuo: debe especificarse

entonces una distribución de frecuencias $g(\omega)$ en relación al número de ocupación n , que representa el hecho de que no todos los átomos se encuentran excitados con una energía $3K_B T$, como era de esperarse clásicamente. Einstein propuso entonces una distribución de frecuencias, la cual mejoró la ley de Dulong y Petit. Sin embargo, una de las teorías que mejor aproxima el comportamiento de la capacidad calorífica de los sólidos y que es comúnmente citada en los libros de texto⁽²⁾ es la teoría de Debye. Esta será la teoría que se utilizará a lo largo de este trabajo, y eventualmente los distintos cálculos confirmarán algunas de sus consecuencias.

En 1912, Debye propuso una nueva distribución de frecuencias dada por

$$dn = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = g(\omega) d\omega \quad (\text{Ec. 1})$$

(c es la velocidad del sonido en el sólido en cuestión⁽³⁾). Debe cumplirse que $\int_0^{3N} dn = 3N$, por lo tanto, debe haber una frecuencia máxima ω_D tal que $\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N$. Integrando la Ec. 1, resulta

$$\omega_D = c \left(\frac{6N\pi^2}{V} \right)^{1/3}. \quad \text{Esta es la llamada frecuencia de Debye.}$$

Continuando con el formalismo de osciladores cuánticos en un continuo, se encuentra⁽⁴⁾ (en el marco de la mecánica estadística) que la energía de vibración del sólido está dada por

$$U_{vib}(T) = 3N K_B F(T_D/T) \quad (\text{Ec. 2})$$

siendo

$$F(T_D/T) = 3 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{y^3}{e^y - 1} dy \quad (\text{Ec. 3})$$

y definiendo $T_D = \hbar \omega_D / K_B$ como la temperatura de Debye.

Trabajando con metales también debe considerarse, en principio, la energía debida a la excitación de los electrones de conducción, U_{el} . Sin embargo, esta contribución sólo se hace significativa a muy bajas temperaturas. Aunque no fue posible hallar referencias explícitas que comparen U_{el} y U_{vib} , se encontraron⁽⁵⁾ indirectamente al observar que la contribución electrónica a la capacidad calorífica es siempre menor al 1% de la contribución vibracional en el rango de temperaturas de este trabajo (77-299 K). Se concluye entonces que la energía interna del sólido U puede tomarse como la expresión dada por la Ec. 2.

Finalmente, se debe volver sobre la definición de capacidad calorífica, notando que esta depende del proceso de transferencia de calor. La experiencia descrita a continuación se efectuó a presión constante, por lo cual se está trabajando con la capacidad calorífica a presión constante C_p . Sin embargo, se observa también que la temperatura de Debye también puede definirse como $T_D = \gamma 2\pi \hbar c / a K_B$ ⁽⁶⁾, siendo a la distancia interatómica en el cristal y γ un factor del orden de 1 que depende de la estructura del cristal. La cantidad $K_B T_D$ puede pensarse como la energía asociada a la frecuencia máxima de vibración en la red, la cual tiene entonces una longitud de onda asociada del orden de $1 / 2 a$ y una energía $\pi \hbar c / a$. Asumiendo que la expansión térmica de la red es pequeña, los cambios en a no contribuyen significativamente a la variación de U_{vib} . Por lo tanto, el proceso también puede considerarse a volumen constante, es decir

$$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = \langle C_p \rangle = \langle C \rangle = \langle C_v \rangle = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (\text{Ec. 4})$$

donde la primera igualdad está dada por el experimento mientras la última proviene del primer principio de la termodinámica (los valores medios son promedio en temperatura). De esa manera, se hará referencia simplemente a C como la capacidad calorífica y a $C_m = C / n$ como la capacidad calorífica molar⁽⁷⁾.

En el marco de la teoría de Debye, la expresión analítica de la Ec. 4 será

$$C(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Habiendo introducido todas las consideraciones teóricas pertinentes, se describirá a continuación la experiencia realizada y los resultados obtenidos.

II. MONTAJE DEL EXPERIMENTO

El experimento consistió en medir la cantidad de calor entregada por un cuerpo al ser sometido a un proceso de enfriamiento: se sumergieron distintas muestras metálicas en nitrógeno líquido ($N_2 L$) en ebullición (77 K).

En el proceso de ebullición normal, el nitrógeno perdía masa a razón de 5.5 a 6 gramos por minuto. Al sumergir la muestra (previamente a temperatura ambiente $T_A = (299 \pm 2) K$), esta le entrega calor hasta alcanzar 77 K. Midiendo la variación de masa del sistema durante esta etapa, se obtiene el calor entregado según la fórmula

$$\Delta Q = L_V \Delta m \quad (\text{Ec. 5})$$

siendo L_V el calor latente de vaporización, del nitrógeno en este caso (su valor es 197.7 J/g).

Un esquema del montaje utilizado para medir Δm se muestra en la Fig. 1. La balanza tenía una precisión de 0.005 g; sin embargo, debido a que las mediciones fueron realizadas manualmente y el valor variaba rápidamente en el tiempo, se consideró un error de 0.1 g.

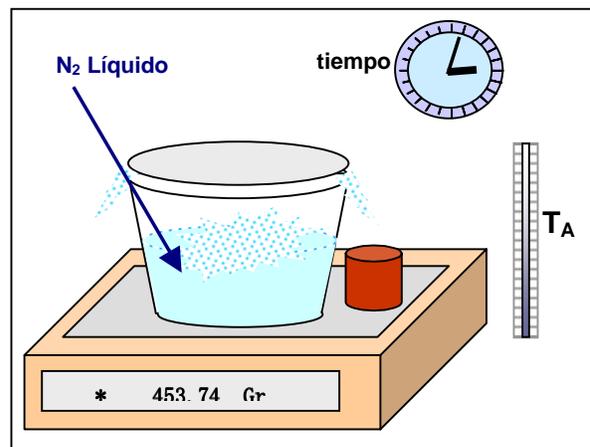


Fig. 1. Montaje experimental.

La toma de datos se hizo manualmente, observando el peso del sistema $N_2 L +$ muestra (dentro o fuera del recipiente) cada diez segundos, obteniendo para cada muestra una curva masa vs. tiempo como la de la Fig. 2. Las muestras utilizadas fueron: aluminio (Al), cobre (Cu), hierro (Fe) y plomo (Pb).

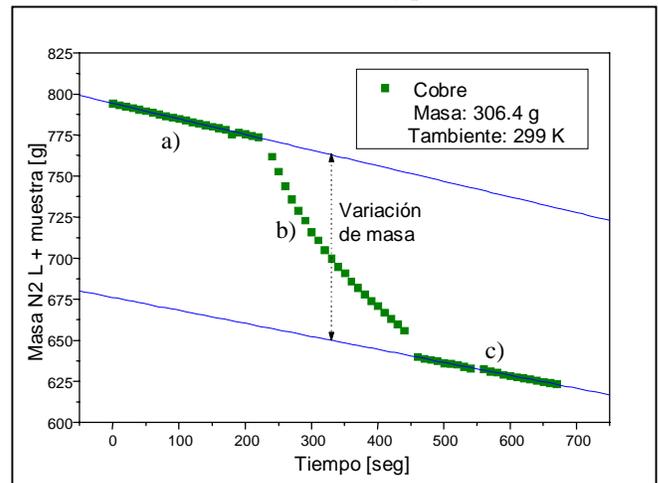


Figura 2. Gráfico de masa vs. tiempo para la muestra # 2.

En la Fig. 2 se distinguen tres etapas: en las etapas a) y c), la pérdida de masa es lineal con el tiempo y aproximadamente con la misma pendiente en

ambos casos. La etapa intermedia (b) es la etapa de entrega de calor por parte de la muestra al N₂ L. Para determinar la variación de masa se calcularon las rectas que ajustan el comportamiento en a) y c) y se extrapoló el punto medio de la etapa b) para ambas: la diferencia es Δm.

Es pertinente observar que se realizaron tres series de datos. La primera debió descartarse debido a que la masa de las muestras resultó ser pequeña, de tal manera que la variación de masa era comparable al error en su determinación (alrededor del 20%). La segunda también se descartó ya que esta vez el recipiente resultó pequeño: al usar muestras de mayor masa, aumentó la tasa de evaporación, dejando la muestra descubierta durante el proceso. Finalmente, muestras mayores a 120 g en un recipiente de telgopor de 700 cm³ resultaron apropiadas para el experimento.

Como precaución las muestras fueron limpiadas previamente con alcohol etílico (para eliminar impurezas). Asimismo, fueron introducidas lentamente en el recipiente y éste permaneció prácticamente tapado durante la experiencia permitiendo sólo pequeñas fugas (para evitar que un burbujeo violento volcara N₂ L).

Los datos recogidos se muestran en la Tabla 1.

| Muestra # | Material | Masa ± 0.1 [g] | Δm [g] | Error Δm [g] |
|-----------|----------|----------------|--------|--------------|
| 1 | Al | 124.7 | 98.6 | 0.5 |
| 2 | Cu | 306.4 | 112.8 | 0.7 |
| 3 | Cu | 406.0 | 152.4 | 0.2 |
| 4 | Fe | 275.8 | 129 | 5 |
| 5 | Fe | 423.9 | 164 | 5 |
| 6 | Pb | 870.9 | 115.9 | 0.6 |

Tabla 1. Datos registrados de las muestras.

III. ANÁLISIS Y RESULTADOS.

Los datos registrados permitieron realizar esencialmente dos cálculos: la capacidad calorífica molar media <C_m> y la temperatura de Debye.

i. Capacidad calorífica molar media⁽⁸⁾

Las Ecs. 3 y 5 permiten expresar a <C_m> como

$$\langle C_m \rangle = \frac{\Delta m L_V}{n (T_A - 77)} \quad (\text{Ec. 6})$$

siendo n el número de moles de la muestra.

Alternativamente, la definición del valor medio es

$$\langle C_m \rangle = \frac{1}{(T_A - 77)} \int_{77}^{T_A} C_m(T) dT \quad (\text{Ec. 7})$$

La Ec. 6 permitió obtener <C_m> experimentalmente y contrastarlo con el resultado del cálculo de <C_m> mediante la Ec. 7. La curva C_m(T) necesaria para la integración fue obtenida mediante la interpolación de datos tabulados⁽⁹⁾ de la capacidad calorífica molar a presión constante a distintas

temperaturas, y la integral fue resuelta numéricamente (ver Notas al final).

La comparación entre los resultados puede verse en la Tabla 2.

| # | Material | <C _m > experim. [J/mol K] | Error <C _m > Experim. [J/mol K] | <C _m > numérico [J/mol K] |
|---|----------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 1 | Al | 18.6 | 0.2 | 20.0 |
| 2 | Cu | 20.8 | 0.2 | 21.1 |
| 3 | Cu | 21.2 | 0.1 | |
| 4 | Fe | 23.3 | 0.8 | 19.8 |
| 5 | Fe | 19.3 | 0.6 | |
| 6 | Pb | 24.7 | 0.2 | 25.6 |

Tabla 2. Capacidades caloríficas molares medias.

ii. Temperatura de Debye⁽¹⁰⁾

La Ec. 3 y la Ec. 6 permiten expresar a ΔU como ΔU = Δm L_V. Despreciando la contribución a la energía por parte de los electrones, la Ec. 2 indica que

$$\Delta U = 3N K_B (F(T_D/T_A) - F(T_D/77))$$

Juntando estas dos últimas expresiones, queda

$$\frac{\Delta m L_V}{3 N K_B} = (F(T_D/T_A) - F(T_D/77)) \quad (\text{Ec. 8})$$

La resolución de la Ec. 8 permite calcular T_D a partir de los datos experimentales Δm y N = N_A M / P.A. (N_A es el número de Avogadro, M la masa de la muestra y P.A. el peso atómico del material). Esto fue efectuado numéricamente de dos maneras (a) y (b) (ver Notas al final).

Los resultados obtenidos y los valores tabulados para T_D se encuentran en la Tabla 3. El error considerado proviene de la incerteza asociada al lado izquierdo de la Ec. 8.

| # | Material | T _D (a) [K] | Error T _D (a) [K] | T _D (b) [K] | Error T _D (b) [K] | T _D [K] * |
|---|----------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|----------------------|
| 1 | Al | 391 | 4 | 391 | 5 | 394 |
| 2 | Cu | 314 | 5 | 309 | 6 | 315 |
| 3 | Cu | 290 | 1 | 290 | 1 | |
| 4 | Fe | 184 | 52 | 187 | 60 | 420 |
| 5 | Fe | 379 | 25 | 380 | 26 | |
| 6 | Pb | 80 | 16 | 92 | 14 | 88 |

Tabla 3. Temperatura de Debye calculada numéricamente por los métodos (a) y (b).

* Valores de T_D tabulados. Fuente: McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology, Vol. 12, McGraw-Hill, 1960, p. 276.

IV. CONCLUSIONES

En cuanto a la capacidad calorífica molar media, puede verse en la Tabla 2 que existe en general un buen acuerdo entre los resultados experimentales y los numéricos. Los errores experimentales son de aproximadamente el 1%, excepto para el hierro, donde

superan ligeramente el 3%. Asimismo, la muestra # 4 (Fe) discrepa notablemente con lo esperado.

Con respecto a la temperatura de Debye, las muestras # 1, 2, 5 y 6 concuerdan con los valores tabulados referidos. El error no supera 2% para el cobre y el aluminio. El caso del plomo presenta un alto error; esto podría radicarse en que la resolución numérica presenta anomalías para los valores correspondientes de $\Delta U/3NK_B$ (esto se observó al graficar $(F(T_D/T_A) - F(T_D/77))$ vs. T_D), pero no se llegó a una explicación contundente.

Las muestras # 3 y 4 discrepan notablemente de lo esperado. Una posible explicación sería un aumento en la tasa de evaporación debido al enfriamiento del envase y no al enfriamiento de la muestra, ya que éstas fueron las dos primeras tomas de datos.

Es pertinente notar que el cálculo de la T_D es muy sensible a los errores en la determinación de Δm y de la masa M de las muestras. Un error del 0.5% en $\Delta U/3NK_B$ genera errores en la determinación de T_D del 2% alrededor de los 315 K y del 16% alrededor de los 80K. Futuras experiencias deben observar este problema y principalmente optimizar el método de medición de la pérdida de masa en función del tiempo, aumentando la precisión y automatizando la adquisición de datos.

Finalmente, debe aclararse que existe cierta arbitrariedad en la definición de T_D y en la forma en la que es determinada. La fuente aquí tomada fue elegida por contener los valores de todos los elementos implicados en esta experiencia. Sin embargo, casi todas las referencias citadas presentan valores de T_D y discrepan entre ellas. Incluso algunos autores permiten a T_D variar con la temperatura. Esto enfatiza el hecho de que el modelo de Debye, a pesar de su utilidad y popularidad, sigue siendo una aproximación del comportamiento de la capacidad calorífica.

V. NOTAS: CÁLCULOS NUMÉRICOS

La interpolación de valores tabulados de C_p a distintas temperaturas se realizaron con el software Mathematica 4.0 (comando PolynomialFit). Polinomios de quinto y sexto grado reprodujeron convenientemente a $C(T)$ en el rango de 70 a 300 K. La integración de $C(T)$ también se realizó numericamente con Mathematica.

La resolución de la Ec. 9 se realizó:

- mediante el software Mathematica 4.0 (comando FindRoot).
- mediante la aplicación directa de la regla del trapecio para resolver la integral de la Ec. 3 en Excel 97. Luego se calcularon ambos lados de la igualdad en la Ec. 9 y se varió el parámetro T_D hasta que ambos coincidieron.

^{a)} E-mail: carlar@sinectis.com.ar

^{b)} E-mail: ceciliaclopez@infovia.com.ar

¹ E. Legendijk, A simple determination of the Einstein temperature, *Am. J. Phys.*, **68**, 10 (2000), p. 961.

² Una descripción cualitativa de la teoría puede encontrarse en H. B. Callen, *Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 1962, Apéndice E; y T. L. Hill, *An introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover Publications, 1960, Cap. 5. Un abordaje teórico desde la mecánica estadística puede encontrarse en K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2^o edición, John Wiley & Sons, 1987, Cap. 12; y L. Reichl, *A modern course in Statistical Physics*, 2^o edición, John Wiley & Sons, 1998, Cap. 7.

³ c puede considerarse apropiadamente promediada en todas las direcciones del cristal o puede reemplazarse por un arreglo según los modos transversales y longitudinales y sus respectivas c_t, c_l . Ver L. Reichl, op. cit., p. 365.

⁴ K. Huang, op. cit., pp. 283-294.

⁵ T. W. Listerman et al., *Cooling by immersion in liquid nitrogen*, *Am. J. Phys.*, **54**, 6 (1986), p. 556; y C. Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*, 3^o edición, Reverté, 1998, pp. 163-164.

⁶ C. G. Deacon et al., *A simple method of determining Debye temperature*, *Am. J. Phys.*, **60**, 5(1992), p. 423.

⁷ Efectivamente, varios autores (R. Resnick y D. Halliday, *Física*, Vol. 1, C.O.E.P.L.A, 1975, p. 724; T. W. Listerman et al., op. cit., p. 556) señalan que la relación entre C_p y C_v está dada por

$$C_p - C_v = \frac{V T \beta^2}{\kappa}$$

siendo β el coeficiente de expansión térmica y κ el coeficiente de compresibilidad isotérmica. Con valores tabulados de β y κ (H. B. Callen, op. cit., p. 352) la diferencia entre C_p y C_v resulta menor al 3% para las muestras utilizadas y en el rango de temperaturas de este trabajo.

⁸ Basado en C. W. Thomsom y H. W. White, *Latent heat and low-temperature heat capacity experiment for the general physics laboratory*, *Am. J. Phys.*, **51**, 4 (1983), p. 362-364.

⁹ *Handbook of Chemistry and Physics 78th Edition*, CRC Press, Boca Raton, 1997-1998, p. 12-190.

¹⁰ Basado en Deacon et al., op. cit., pp. 422-423.