

Capacidad calorífica y temperatura de Debye

Lorena Sigaut^a y Pablo Knoblauch^b

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

Septiembre de 2001

El estudio de las capacidades caloríficas a bajas temperaturas tuvo un significado muy importante en la historia de la física, ya que fue uno de los primeros indicadores de las fallas de la física clásica dando lugar al desarrollo de la física cuántica

Mediante un simple experimento que requiere de pocos elementos y disponibles en el laboratorio, determinamos la capacidad calorífica y la temperatura de Debye de diversas muestras metálicas.

I. Introducción

La Capacidad Calorífica de un cuerpo es la razón de la cantidad de calor que se cede a dicho cuerpo en una transformación cualquiera con la correspondiente variación de temperatura. La Capacidad Calorífica depende de la masa del cuerpo, de su composición química, de su estado termodinámico y del tipo de transformación durante la cual se le cede el calor¹.

i. Un poco de historia

En 1819, Dulong y Petit descubrieron que la capacidad calorífica a temperatura ambiente de muchos metales simples tiene aproximadamente el valor de 25 J/K (6 cal/K) por mol.

La explicación de este hecho constituyó uno de los primeros triunfos de la teoría cinética clásica y que en esencia es consecuencia del principio de equipartición de la energía. El valor 25 J/K es el valor predicho por esta teoría, o sea $3Nk_B$ donde N es el número de átomos en el sólido y k_B es la constante de Boltzmann.

Posteriores estudios a bajas temperatura mostraron claras desviaciones de los valores experimentales de capacidad calorífica con los esperados y mostraron que

la ley de Petit-Dulong es sólo un límite superior. Este hecho señaló una de las primeras fallas de la teoría clásica (particularmente del teorema de equipartición) e inspiró a Einstein en 1907 a uno de los primeros cálculos mecano- cuánticos², modelando al sólido como un cristal y basándose en el postulado de Planck sobre la cuantización de la energía

Se consideró al sólido como una red de N átomos capaces de realizar oscilaciones tridimensionales en torno a un punto de equilibrio dando como resultado un sistema de $3N$ osciladores. Einstein propuso que los osciladores fuesen independientes, idénticos entre sí y con una frecuencia característica denominada frecuencia de Einstein.

Pero estas aproximaciones son demasiado fuertes y no corresponden a la realidad. En 1912 Born y Von Kármán propusieron que los osciladores estuviesen acoplados teniendo que resolver un problema con $3N$ modos normales de oscilación.

Dado que la resolución de este tipo de problemas es muy complicada para N muy grandes, Petrus Debye ese mismo año propuso un tratamiento mucho más sencillo: tratar al sólido como un medio elástico homogéneo y considerar las ondas estacionarias que se pueden excitar en el mismo³.

ii. Teoría

La energía de vibración de una red de un sólido está cuantizada. El cuanto se denomina fonón en analogía con el fotón de la onda electromagnética. Las vibraciones térmicas de los cristales son fonones térmicamente excitados⁴.

Podemos considerar que el potencial de la red que gobierna las oscilaciones es armónico, entonces para $3N$ grados de libertad (N osciladores en tres dimensiones) tenemos una energía asociada:

$$E_i = \left(n_i - \frac{1}{2} \right) h\omega \quad i = 1, 2, \dots, 3N$$

Con $n =$ átomos que oscilan en el modo i -ésimo (ocupación de dicho modo) con la frecuencia ω .

Ahora, si asumimos que la red es muy densa, tendremos un conjunto de variables que se las considera un continuo, entonces debemos especificar una distribución de frecuencias $g(\omega)$ en relación con n (número de ocupación).

Esto representa que no todos los átomos se encuentran excitados con una energía $3k_B T$ (según el resultado clásico).

A partir de esto, Einstein propuso una distribución de frecuencias, pero se pudo observar que a muy baja temperaturas este modelo no se ajustaba a los datos experimentales, que a temperaturas cercanas al cero absoluto el C_V es proporcional a la temperatura al cubo.

Luego, Debye propuso otra distribución de frecuencias dada por⁵:

$$dn = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = f(\omega) d\omega \quad (1)$$

donde c es la velocidad del sonido en el sólido estudiado y V el volumen de dicho sólido.

Como sabemos que el número total de modos de vibración es $3N$, entonces para la distribución tiene que haber una frecuencia máxima ω tal que

$$\int_{\omega=0}^{\omega_D} f(\omega) d\omega = 3N$$

Si integramos esta ecuación obtenemos:

$$\omega_D = c \left(\frac{6N\pi^2}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Esta es la llamada frecuencia de Debye.

Con este resultado, podemos obtener la expresión para la energía de vibración de un sólido:

$$U(\text{mol}) = \int_0^{\omega_D} f(\omega) \cdot \bar{E}_\omega \cdot d\omega \quad (2)$$

Donde E_ω es la energía media de cada modo de vibración dada por:

$$\bar{E}_\omega = \frac{3h\omega}{2} + 3 \left[\frac{h\omega}{\exp\left(\frac{h\omega}{k_B T}\right) - 1} \right] \quad (3)$$

Luego, a partir de estas dos últimas ecuaciones, podemos definir la temperatura de Debye como:

$$T_D = \frac{h\omega_D}{k_B}$$

Para expresar la capacidad calorífica en función de la temperatura de Debye:

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

II. Montaje del experimento

Para medir el calor por evaporación, dispusimos distintos elementos como muestra la fig. 1

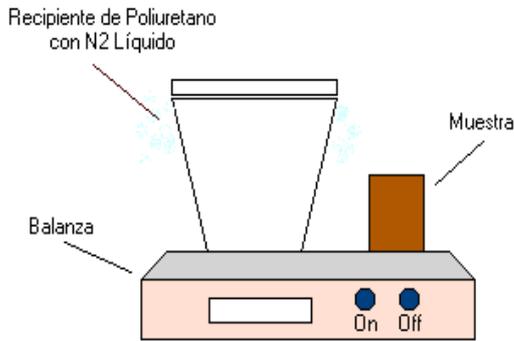


Figura 1: Disposición de los elementos para la experiencia.

Sobre una balanza colocamos un recipiente de poliuretano conteniendo nitrógeno líquido y junto a él, la muestra. Comenzamos a medir la variación de masa del sistema debida a la evaporación del N₂ líquido en función del tiempo. Luego colocamos la muestra dentro del N₂ y continuamos midiendo hasta que se estabilizó la evaporación del N₂. Se repitió el proceso para cada muestra de material.

La cantidad de N₂ contenida en el recipiente tiene que ser la suficiente como para tapan a la muestra durante todo el proceso. Si esto no sucediese la muestra se encontraría en contacto con temperatura ambiente y se verían modificados los resultados.

Al final del enfriamiento de la muestra se produce un “pulso de evaporación”, este es el llamado efecto Leidenfrost⁶. Al someter a un cuerpo a una diferencia de temperatura muy grande se genera a su alrededor una capa de vapor que impide una buena transferencia de calor. Cuando ésta desaparece se produce dicho fenómeno.

La figura 2 muestra la variación de masa en función del tiempo, utilizando como muestra al aluminio. Se pueden observar dos regímenes lineales, el primero corresponde a la evaporación del LN₂. Luego, al colocar la muestra dentro del recipiente la masa decrece rápidamente debido a la transferencia de calor del material, hasta que se estabiliza llegando de nuevo al régimen lineal.

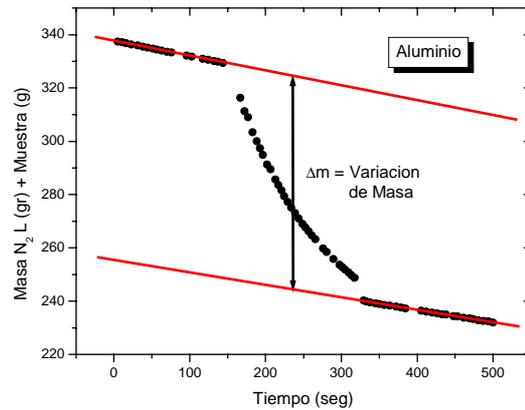


Figura 2: Variación de la masa del LN₂ en función del tiempo

La adquisición de datos fue manual por lo que se tomaron datos de la masa cada diez segundos aproximadamente. Se debe medir durante el suficiente tiempo como para observar estos regímenes lineales, en general este tiempo es de 600 segundos.

Extrapolando los datos de las rectas al tiempo que decae la masa, se puede determinar la masa de N₂ que se evaporó al enfriar la muestra desde la temperatura ambiente hasta 77 K.

Con esto, podemos calcular cuánto calor entregó la muestra utilizando la ecuación

$$\Delta Q = \Delta m L_v \quad (5)$$

donde Δm es la masa de líquido evaporada y L_v el calor latente de evaporación del nitrógeno líquido, cuyo valor utilizado fue 197.7 J/ gr⁷.

Las muestras elegidas son las de la tabla 1. Es recomendable que el peso de las mismas sea mayor a los 100 gramos aproximadamente.

III. Análisis y resultados

La tabla 1 contiene las mediciones de la masa de N₂ líquido evaporada (Δm) obtenidos a partir de los gráficos de la masa en función del tiempo. Con ellos se pudieron calcular el calor específico de los materiales utilizados y sus respectivas temperaturas de Debye.

Material	Masa \pm 0.1 (gr)	ΔM (gr)	Error ΔM (gr)
Fe	269.6	106.1	0.1
Pb	377.5	259.9	0.3
Si	18.1	14.2	0.2
Al	98.1	79.8	0.3
Cu	306.4	114.5	0.4

Tabla 1: datos recogidos de las muestras

i. Cálculo del calor específico

Utilizando los datos de la tabla 1, el valor de L_v y la ecuación 5 se determinó el calor entregado por la muestra. Como

$$C_v = \frac{\Delta Q}{\left(\frac{m}{M}\right)(T_f - T_i)} \quad (6)$$

Donde m y M son la masa y la masa molecular de la muestra respectivamente, T_i la temperatura inicial, que en este caso es la temperatura ambiente que fue de (300 ± 2) K y T_f es la temperatura final que es 77 K.

Los valores calculados se observan en la tabla 2.

Para contrastar las mediciones de C_v , resolvimos numéricamente la ecuación 4 utilizando las temperaturas de Debye tabuladas que se encuentran en la tabla 3.

Material	C_v Experimental (J/mol K)	Error C_v (J/mol K)	C_v^* numérico (J/mol K)
Fe	19.5	0.2	18.42
Pb	29.6	0.4	24.70
Si	19.5	0.7	14.04
Al	19.5	0.3	19.01
Cu	21.1	0.2	20.79

Tabla 2: Capacidades caloríficas molares medias * C_v calculado por integración numérica

ii. Cálculo de la temperatura de Debye

El calor entregado por la muestra es:

$$Q = \frac{m}{M} (U(T_i, T_D) - U(T_f - T_D)) \quad (7)$$

Para obtener una expresión de la energía se reemplaza las ecuaciones 1 y 3 en la ecuación 2 y se obtiene:

$$U(T - T_D) = 3RT \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{y^3}{e^y - 1} dy \quad (8)$$

Reemplazando la ec 8 en la 7 se obtiene una forma integral para el calor en función de la temperatura de Debye, que se iguala al valor experimental del calor calculado mediante la ec 5. Por integración numérica se varía el valor de la temperatura de Debye para que se verifique dicha igualdad.

Los datos obtenidos se muestran en la tabla 3.

Material	T_D (K)	Error T_D (K)	T_D^* (K)
Fe	373	11	420
Pb	59	1	88
Si	374	31	625
Al	374	14	394
Cu	303	14	315

Tabla 3: temperatura de Debye calculada y tabuladas

T_D^* : valores tabulados⁸.

IV. Conclusiones

Con respecto a la tabla 2 las mediciones de C_v de las muestras de Fe, Al y Cu concuerdan con los valores numéricos mientras que existe una discrepancia con los datos del Si y Pb. Los errores experimentales son aproximadamente del 1% salvo en el Si donde es del 4%.

Si comparamos los valores de la temperatura de Debye experimentales de la tabla 3, vemos que en general existe una diferencia con los tabulados. Esto no es para alarmarse ya que no está consensuado un valor para la temperatura de Debye.

Al estudiar los valores se observa que la diferencia entre la temperatura de Debye medida y la tabulada va disminuyendo (salvo en el caso del Si que se estudiará aparte). Esto se debe que al comenzar a medir, el recipiente no se encontraba totalmente frío influyendo en la evaporación del N_2 . Esta es la razón por la cual las temperaturas medidas son todas inferiores a las tabuladas.

Para evitar este problema es necesario mejorar el dispositivo que contenga al N_2 ; un ejemplo es utilizar un recipiente de telgopor sumergido en otro más grande que contenga silicona⁹.

Para la muestra de Si esta diferencia entre la temperatura medida y la de tabla es casi del doble. Esto se debe a que la masa utilizada era muy pequeña (18 gr aprox.). En este caso el Δm (14 gr aprox.) es comparable

con la masa de la muestra. Suponemos que la cantidad de masa de N_2 evaporada debido al Si es muy poca comparada con la evaporada por el recipiente, dando un resultado erróneo.

En conclusión, este es un buen método para la determinación de la temperatura de Debye y el estudio de la capacidad calorífica. Es sencillo, práctico y si se toman los recaudos necesarios, confiable, dando una buena estimación de los valores calculados.

^a lurilus@yahoo.com.ar

^b pablotk@hotmail.com

¹ B. M. Yavorski y A. A. Detlaf, “Manual de Física”, editorial Mir, (1977) p. 163.

² E. Lagendijk, “A simple determination of Einstein temperature”, Am. J. Phys. **69** (2000), p.961

³ Julio Gratton, “Introducción a la mecánica cuántica”, parte 4, notas del curso de Física 4, (2000), p. 18.

⁴ Ch. Kittel, “Introducción a la física del estado sólido”, tercera edición, editorial Reverté, (1998) p. 109.

⁵ el desarrollo matemático se puede leer en: K Huang, “Statistical Mechanics”, second edition, Jhon Wiley & sons (1987) cap. 5; o también en Ch. Kittel, op. cit., cap. 12.

⁶ G. Lavallo, P Carrica, V Gareia y M Jaime, “A boiling heat transfer paradox”, Am. J. Phys. **60**, (1992) p. 593.

⁷ C. W. Tompson y H. W. White, “Latent heat and low-temperature heat capacity experiment for the general physics laboratory”, Am. J. Phys., **51**, (1983) p. 362.

⁸ Fuente: Ashcroft y Mermin, “Solid State Physics”, international edition, Saunders College Publishing, (1976) p. 461. Otros valores se encuentran en: Ch. Kittel, op. cit., p. 133.

⁹ C. W. Tompson y H. W. White, op. cit..