

CALOR ESPECÍFICO EN UN SÓLIDO CRISTALINO

Lilian Mariani, M. Azul González, Laura Martín y Graciela Secreto

lilianmariani@uol.com.ar, mariela_azul@yahoo.com, laura_martin1@hotmail.com, gra_secreto@hotmail.com

Laboratorio III – Curso 2001

Facultad de Ingeniería, Ciencias Exactas y Naturales
Universidad, C. A. de Buenos Aires, Argentina

Para conocer la dependencia del calor específico de un sólido con la temperatura, es necesario determinar primero la “temperatura de Debye” que lo caracteriza. Para ello se sumergieron muestras de diversos sólidos en nitrógeno líquido (LN₂) calculando en cada caso la masa evaporada por enfriamiento de la muestra sólida introducida estableciendo así su variación de energía interna. Esto conduce de manera inmediata al cálculo del calor específico. Se analizaron los resultados obtenidos buscando en algunos casos las razones de las discrepancias observadas en relación a los valores tabulados.

Introducción

En los experimentos de Dulong y Petit, se encontró que el calor específico de un sólido (a temperatura ambiente) es muy similar para muchos materiales: aproximadamente 6 cal/mol·K. Es decir, la cantidad de energía calórica por molécula, necesaria para aumentar la temperatura del sólido una cantidad dada, parecía ser aproximadamente la misma, independientemente del tipo de elemento químico que lo constituía. De acuerdo a la *estadística clásica* este hecho tiene la siguiente interpretación:

- Un sólido puede considerarse como una red cristalina donde cada átomo lleva a cabo oscilaciones armónico-simples en torno a su posición en la red, en tres dimensiones.
- Como en un mol hay N_0 átomos (siendo N_0 el número de Avogadro) y cada uno tiene tres grados de libertad, un mol del sólido tiene $3N_0$ grados de libertad. A cada uno de estos grados se le asigna (de acuerdo con la ley clásica de la equipartición de la energía) una energía total promedio kT . De este modo la energía total interna es:

$$E = 3 N_0 k T = 3 R T$$

donde R es la constante universal de los gases.

- La capacidad calorífica a volumen constante resulta ser:

$$c_v = \frac{dE}{dT} = 3R = 6 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Este resultado se conoce como la ley de Dulong y Petit..

Sin embargo, experimentos posteriores mostraron que a medida que se disminuye la temperatura, las capacidades caloríficas molares varían. Así, el calor específico de todos los sólidos tiende a cero cuando disminuye la temperatura y cerca del cero absoluto el calor específico varía como T^3 .

Debye encontró un tratamiento teórico que se ajusta con éxito a los resultados experimentales. Tratamientos anteriores como el de Einstein, consideraban los átomos del sólido como si vibraran independientemente entre sí. Pero los átomos, en realidad, están fuertemente acoplados y por eso un átomo no puede ponerse a vibrar sin perturbar a sus vecinos y eventualmente a todo el sólido. En lugar de considerar N_0 átomos vibrando independientemente en tres dimensiones, Debye consideró un sistema de $3N_0$ vibraciones acopladas y realizó una superposición de modos

elásticos de vibración utilizando la cuantización de la energía de los osciladores atómicos. Así, en la aproximación de Debye la energía interna de la red está dada por:

$$E = 3nRF\left(\frac{\Theta}{T}\right) \quad (1)$$

donde Θ es la temperatura de la red con la cual sus átomos vibran con frecuencia máxima, se la llama *temperatura de Debye* y es propia del tipo de sustancia que constituye al sólido; n es el número de moles del sólido; y por último,

$$F\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \frac{3}{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{y^3}{e^y - 1} dy \quad (2)$$

Derivando respecto a T la expresión (1) se obtiene:

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

A altas temperaturas, cuando $T \gg \Theta$, $F(\Theta/T) = 1$ y se recupera el resultado dado por Dulong y Petit. Por otro lado, a bajas temperaturas el calor específico resulta proporcional a T^3 .

A continuación se explica el procedimiento llevado a cabo para hallar la temperatura de Debye de diversas muestras de sólidos (plomo, hierro y cobre) y la posterior construcción gráfica del calor específico para alguno de ellos en función de la temperatura.

Medición de la temperatura de Debye

Se siguió el siguiente procedimiento:

- De la barra metálica de un sensor de fuerza previamente calibrado, se colgó un recipiente de telgopor conteniendo LN_2 . El sensor conectado a la PC transduce, mediante un software adecuado, las diferencias de tensión provocadas por la deflexión de la barra en diferencias de voltaje, las que a su vez (previa selección mediante el software) traduce a fuerzas en N (“newtons”). El dispositivo quedó así preparado para medir el peso de lo que cuelgue de él.
- La calibración del sensor se realizó de la siguiente manera:
 - Seis objetos cuyas masas (m_b) se determinaron mediante una balanza de 0,1g de precisión, se colgaron sucesivamente del sensor registrándose el correspondiente peso.
 - A partir de la segunda ley de Newton, se determinó la masa asociada al sensor (m_s) mediante la ecuación $m_s = P/g$ siendo P el peso indicado por el mismo y g la aceleración de la gravedad.
 - Se representó gráficamente m_b en función de m_s (*Figura 1*) para encontrar una relación que permitiera pasar de la segunda a la primera, tomada ésta como una masa de referencia del objeto. Los puntos fueron aproximados mediante una línea recta, cuya ecuación representa la relación buscada. La pendiente tiene una incertidumbre asociada de $\pm 0,04$.

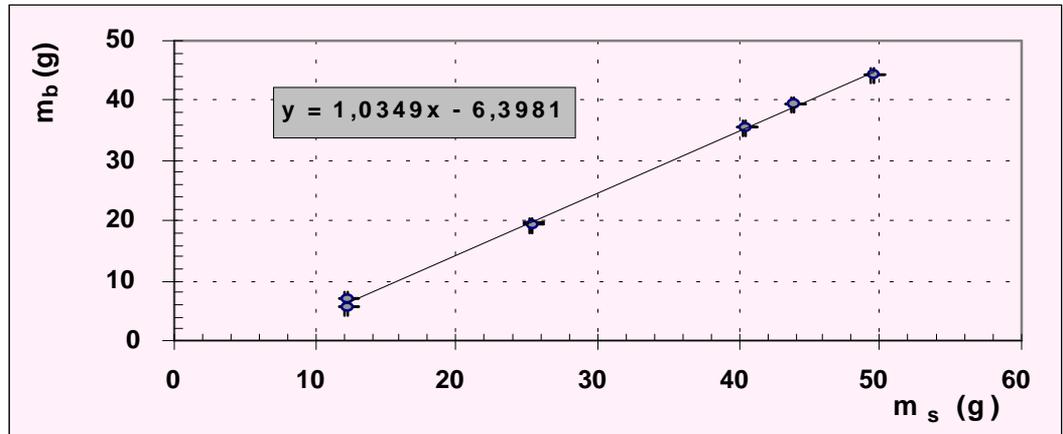


Figura 1: Representación gráfica para la calibración del sensor en relación a la medición de la masa.

- Se verificó que el sensor fuese sensible a la pérdida de masa que sufría el LN_2 al vaporizarse en contacto con el medio ambiente.
- Se determinó la masa de una muestra sólida de hierro y manteniéndola suspendida de un hilo se la sumergió completamente en el LN_2 . Este proceso se realizó lo más rápidamente posible pero tratando de evitar el salpicado de líquido que conllevaría una pérdida extra de masa no debida a la vaporización. Se cuidó de que en todo momento la muestra estuviese completamente cubierta por el LN_2 sin que tocase las paredes o el fondo del recipiente.
- Continuamente se registró la variación de masa del LN_2 respecto al tiempo, tanto antes como después de haber introducido la muestra.
- Este procedimiento se repitió con muestras de otros sólidos como cobre y plomo. La *Figura 2* muestra la representación gráfica de los datos obtenidos con la muestra de hierro. En cada gráfico pueden observarse tres secciones diferenciadas con las letras A, B y C. En la primera, A, la pérdida de masa es debida a la interacción del LN_2 con el medio. En la sección B se introduce el metal, por lo cual, la pérdida de masa se debe a la interacción con el medio y con el metal de los cuales absorbe calor. Luego, en la sección C, se ha alcanzado el equilibrio térmico entre los dos cuerpos y la pérdida de masa es producida nuevamente por la interacción con el medio.

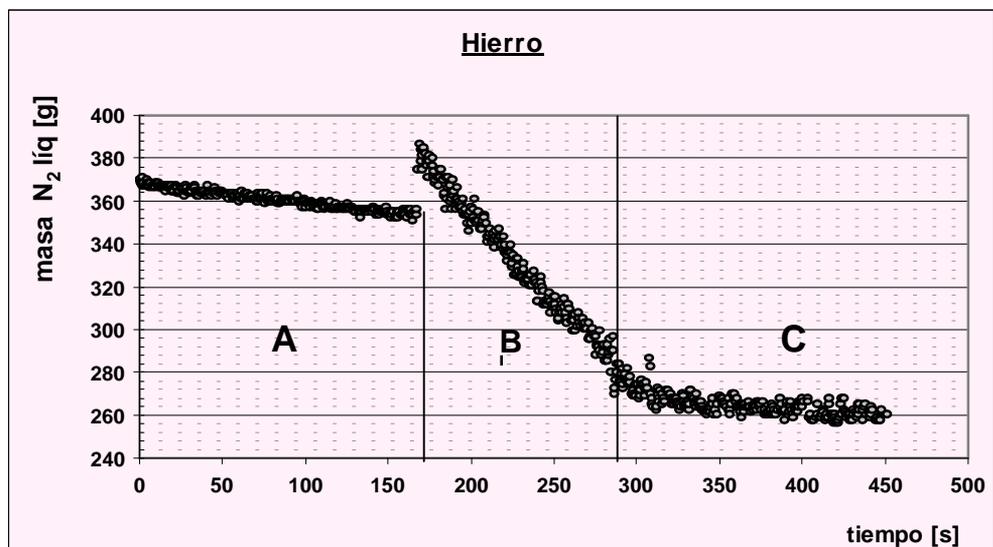


Figura 2 Se observa la pérdida de masa del nitrógeno en función del tiempo.

Debido a la diferencia de temperatura existente entre el LN₂ y el medio ambiente, se produce constantemente un flujo de energía en el cual, el LN₂ recibe calor del medio, provocando esto su vaporización del mismo y, por consiguiente, la disminución constante de su masa.

Cuando se introduce el metal en el recipiente que contiene al líquido, debido a que el sólido se encuentra a mayor temperatura con respecto al LN₂, comienza a “cederle” más calor que el absorbido del aire por ser mayor la diferencia de temperatura, incrementándose así su velocidad de vaporización, y, por tanto, la tasa con la cual disminuye de masa.

Cuando el metal alcanza la temperatura del LN₂, es decir, se llega al equilibrio térmico, el sistema continúa evolucionando con la vaporización del nitrógeno debida a la interacción con el medio.

- Para analizar la pérdida de masa del LN₂ en función del tiempo y de las modificaciones que se realizan al sistema es necesario analizar la *Figura 2*. En la misma se observa un incremento en la masa del nitrógeno en el momento en que se introduce el metal. Sin embargo, no se agrega LN₂ durante el experimento. La altura del “pico” observado se debe a la masa asociada a la fuerza de reacción realizada por la muestra sobre el nitrógeno en respuesta al empuje que éste realiza sobre aquélla a partir del momento en que se lo sumerge.

Teniendo en cuenta esto, se calculó en cada caso el empuje mediante la siguiente fórmula:

$$E = \frac{\rho_{LN_2} * m_{met} * g}{\delta_{met}}$$

donde g es la aceleración de la gravedad, ρ_{LN_2} es la densidad del nitrógeno líquido 808,5 g / litro, ρ_{met} es la densidad del metal introducido, y m_{met} es su masa. Luego se halló la masa asociada a E en gramos dividiendo por la aceleración de la gravedad y se la restó a cada uno de los puntos graficados a partir del momento en que se sumergió el sólido. El resultado obtenido se muestra en la *Figura 3* para el caso del hierro.

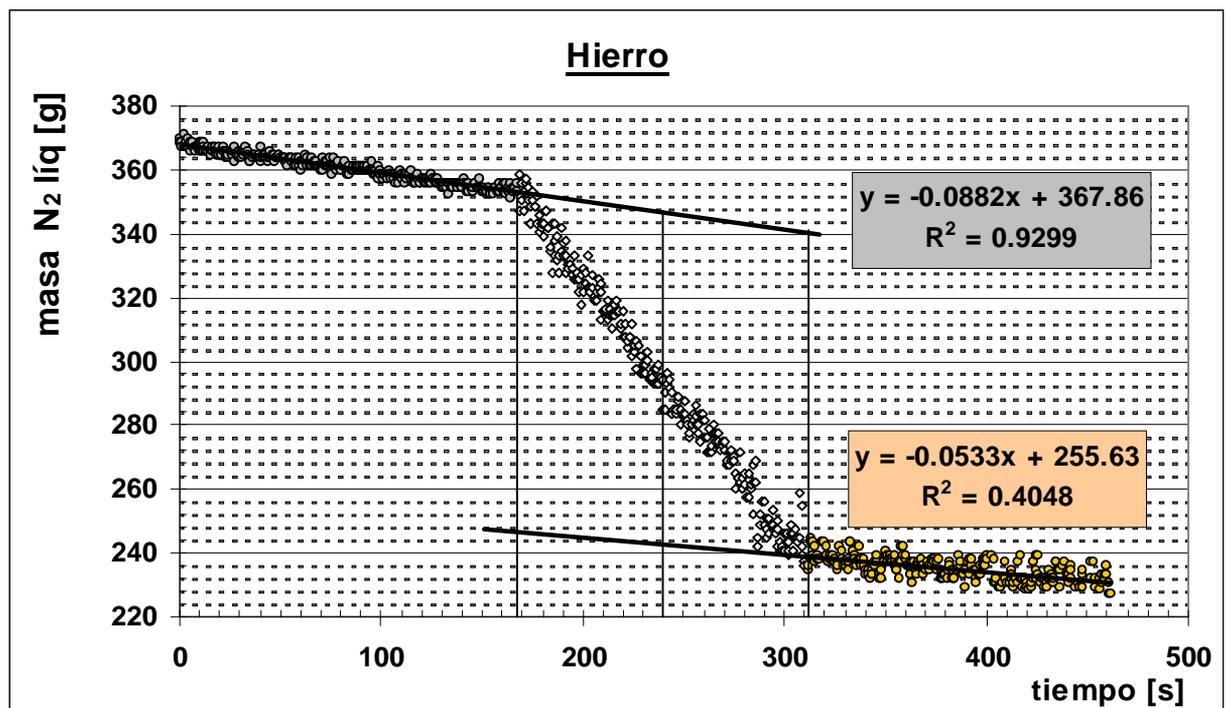


Figura 3. Pérdida de masa del nitrógeno en función del tiempo eliminando el efecto del empuje.

- Para calcular la pérdida de masa del LN₂ desde que se introduce en él la muestra metálica hasta que el sistema LN₂ - metal alcanza el equilibrio térmico, se procedió de la siguiente forma: se extrapoló con una recta hacia delante los puntos correspondientes a las mediciones de la sección A de la *Figura 2* y con una recta hacia atrás los valores correspondientes a la sección C de la misma figura. Luego se calculó la distancia entre dichas rectas en el punto medio correspondiente a la sección B.

El cambio de energía calórica involucrado en la sección B puede obtenerse de dos maneras distintas: en forma experimental y mediante un cálculo numérico fundamentado en la teoría cuántica desarrollada por Debye.

En el primer caso se manejan variables macroscópicas aplicándose la fórmula

$$\Delta E = -\Delta m_{LN_2} L_v \quad (4)$$

donde ΔE es el calor absorbido por el LN₂, Δm_{ln_2} es su cambio de masa y L_v es el calor de vaporización del LN₂ (197.7 J/g).

En el segundo caso, podemos hallar una expresión para la pérdida de energía ($\Delta E'$) del metal introducido, a partir de la ecuación (1) presentada en la introducción, donde la energía final corresponde al estado en el cual el sólido se encuentra en equilibrio a la temperatura de vaporización del nitrógeno líquido (77 K) y la energía inicial al estado en el cual es sumergido encontrándose en ese momento a temperatura ambiente, como pierde energía escribimos $\Delta E' = E'_{inicial} - E'_{final}$:

$$\Delta E' = 3nRT_{amb} F\left(\frac{\Theta}{T_{amb}}\right) - 3nRT_{N2liq} F\left(\frac{\Theta}{T_{N2}}\right) \quad (5)$$

n es el número de moles de la muestra del metal (masa / peso molecular), R es la constante universal de los gases y F es la función definida en la ecuación (2). La misma se resuelve por medio de una integración numérica utilizando el software "Mathemática 2.2" para Windows. La variable es en este caso el límite superior de la integral por lo cual se tomaron distintos valores de Θ obteniéndose así los valores de la función $F(\Theta/T)$ de cada término de la ecuación (5). La representación gráfica de dicha ecuación para el caso del hierro se muestra en la *Figura 4*.

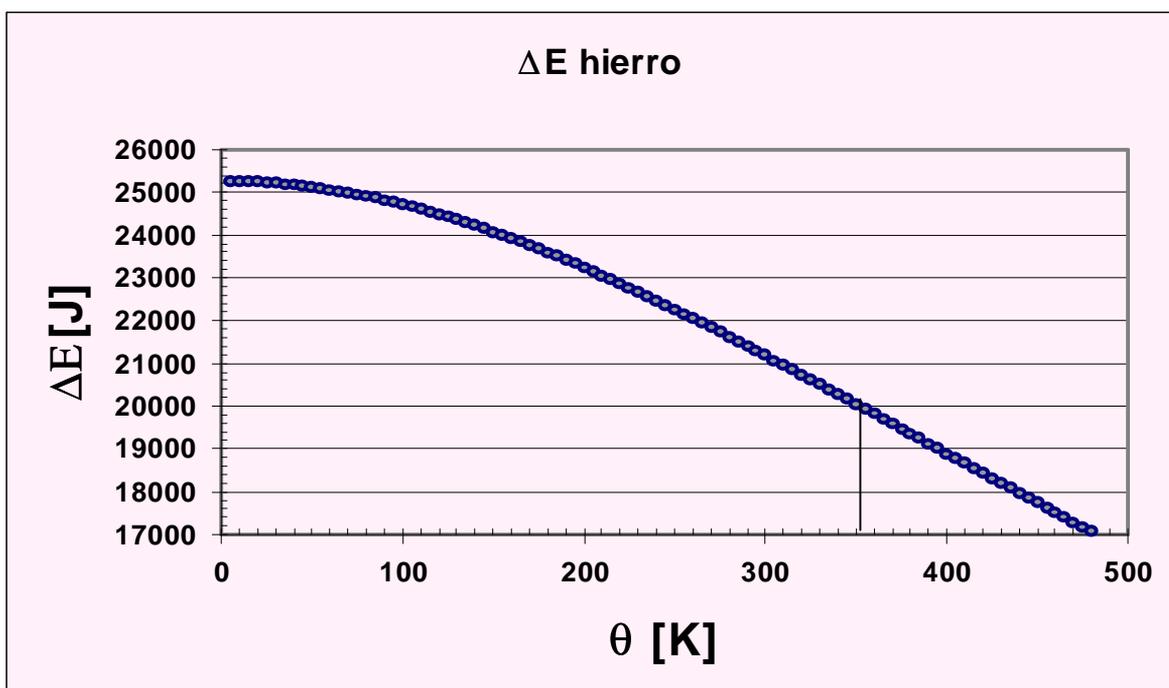


Figura 4. Variación de la energía cedida por el sólido en función de la temperatura de Debye.

En la figura anterior se muestra una línea vertical que señala sobre el eje de las abscisas la temperatura de Debye en la cual se verifica la igualdad miembro a miembro entre las ecuaciones (4) y (5) suponiendo la conservación de la energía en el sentido de que todo el calor cedido por el metal fue absorbido por el LN₂:

$$|\Delta E| = |\Delta E'|$$

De este modo queda determinada, en forma experimental, la temperatura de Debye característica del tipo de sustancia introducida. La siguiente tabla resume los resultados obtenidos con las diferentes muestras utilizadas. En ella se pueden confrontar los resultados obtenidos experimentalmente con los ya tabulados.

Sustancia	Θ experimental (K)	Θ de referencia (K)	$\Delta\Theta$ exp (K)
Cobre	265	339	20
Hierro	350	355	20
Plomo	350	96,3	20

Representación gráfica del calor específico en función de la temperatura

Tomando nuevamente el caso del hierro, representamos gráficamente en un mismo sistema de ejes (ver *Figura 6*) la variación del calor específico con la temperatura, según la temperatura de Debye tomada como referencia (curva llamada “teórica”) y la calculada recientemente (curva llamada “real”).

La representación se realizó en base a la ecuación (3) donde la integral que en ella figura se resolvió numéricamente mediante “Mathematica 2.2”.

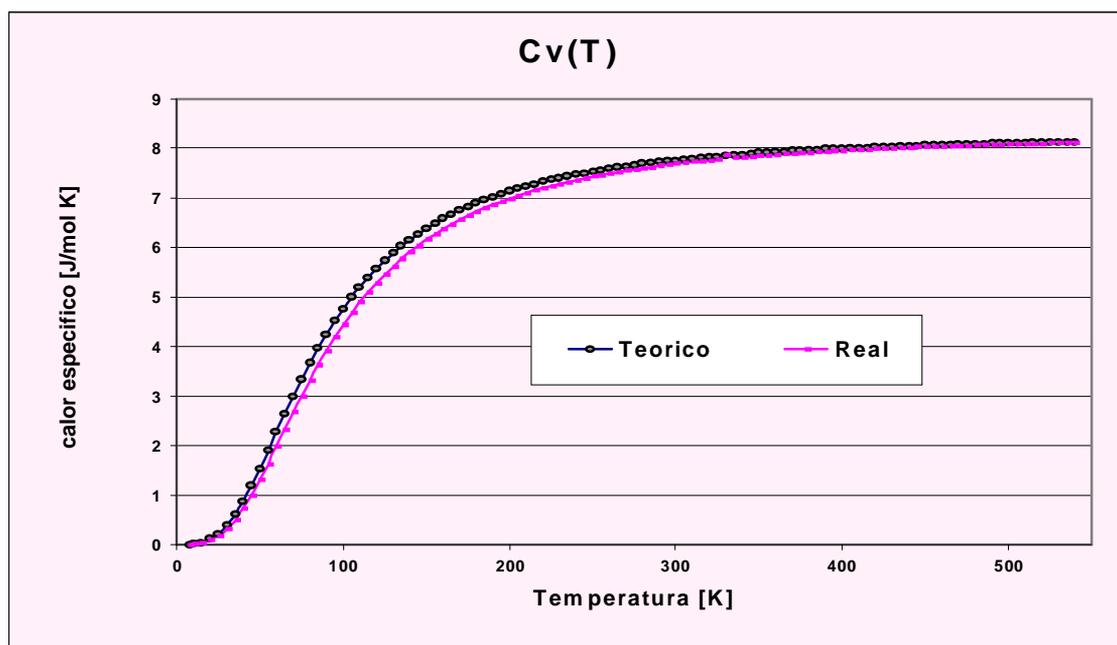


Figura 6: Dependencia del calor específico a volumen constante con la temperatura en el caso del hierro.

Conclusiones

- Respecto a las temperaturas de Debye medidas, sólo el valor hallado para el caso del hierro se encuentra dentro del margen de error establecido. La discrepancia en las restantes muestras puede deberse a errores de tipo accidental (salpicado de nitrógeno líquido al momento de sumergir o durante su vaporización, cubrimiento parcial de la muestra por el líquido debido a movimientos involuntarios al suspender a aquélla manualmente de un hilo, etc.), a la falta de pureza de la muestra utilizada, o a la disipación de energía donde no valdría la igualdad $|\Delta E| = |\Delta E'|$
- Respecto a la representación gráfica del calor específico en función de la temperatura, se observa que la curva experimental ajusta a la teórica considerablemente, comprobándose que a altas temperaturas (temperatura ambiente en adelante) el calor específico tiende a un valor estable, aunque en ninguno de los dos casos concuerda con el predicho por la ley de Dulong y Petit. Se presume un error de cálculo que debe ser revisado.
- Respecto al trabajo en general, concluimos que si bien los efectos cuánticos se manifiestan en este caso a bajas temperaturas, no fue necesario trabajar con temperaturas extremadamente bajas (cercanas a 0 K) para detectarlos. Asimismo, este experimento revela que, midiendo variables macroscópicas como temperatura, masa y tiempo, puede obtenerse información a nivel microscópico del sólido involucrado como por ejemplo la temperatura de Debye que conduce a la frecuencia de corte de la red cristalina, propiedad que depende del material y de su estructura atómica.

Bibliografía

- C. G. Deacon, J. R. Bruyn y J. P. Whitehead. "A simple method of determining Debye temperatures", *Am. J Phys.* **60** (5), May 1992
- R. Eisberg y R. Resnick, *Física cuántica*, Ed. Limusa, 1991.