

Determinación de la Temperatura de Debye

M. Eugenia Capoulat.- Alejandra D. Romero.
Laboratorio de Física 5 – Dto. de Física – FCEyN – U.B.A. – 2005.

Resumen: En esta experiencia determinamos la temperatura de Debye de varios metales simples mediante un método sencillo y un dispositivo experimental accesible. Propiedades como la rigidez y la masa atómica de un sólido están estrechamente relacionadas con su temperatura de Debye. Desde este punto de vista, analizamos cualitativamente y de modo comparativo, las temperaturas de Debye obtenidas para muestras de Pb, Bi, Zn, Cu, Al y Fe.

I. Introducción:

La Capacidad Calorífica de un cuerpo se define como el cociente entre la cantidad de calor cedida al cuerpo durante cierta transformación sobre la variación de temperatura. Esta magnitud depende de la masa del cuerpo, su composición química, su estado termodinámico y el tipo de transformación a la que fue sometido el cuerpo. A temperatura ambiente, la capacidad calorífica de muchos metales simples (99% de pureza) es aproximadamente igual es:

$$3R \approx 6\text{cal} / \text{k.mol}$$

La explicación de este fenómeno fue dada por Dulong y Petit. Esta se basa en la equipartición de la energía, considerando un sistema de N_a átomos que vibran libremente lo que forma un sistema con $3N_a$ grados de libertad. La energía total es:

$$U = 6N_a \left(\frac{1}{2} k_B T \right) = 3RT \quad (1.1)$$

donde el seis es el producto de los grados de libertad de un átomo (3) por las contribuciones de energía potencial y cinética (2) y $\frac{1}{2} k_B T$ es la energía asociada a cada grado de libertad y forma de energía.

La capacidad calorífica puede obtenerse derivando la energía total respecto de la temperatura dando como resultado $3R$.

¿Pero qué sucede a bajas temperaturas?

Estudios posteriores mostraron desviaciones de los valores experimentales de la capacidad calorífica. La ley de Dulong-Petit es un límite superior y a bajas temperaturas C_V decae como T^3 , verificando la tercera ley de la termodinámica.

En 1912 Petrus Debye propuso una teoría donde se trataba a un sólido como un medio clásico homogéneo y excitable mediante ondas estacionarias.

A partir de la Mecánica Cuántica sabemos que la energía de un sólido está cuantizada y los cuantos de dicha energía son los fonones, en analogía con los fotones del campo electromagnético.

Si consideramos que el potencial que modela las oscilaciones en la red es armónico tenemos, para un sistema con $3N$ grados de libertad, que la energía de cada nivel está dada por:

$$E_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (1.2)$$

donde el subíndice i corresponde al modo de oscilación i -ésimo.

Si ahora pensamos al sólido como un continuo elástico de volumen V , tenemos una distribución $g(\omega)d\omega$ que representa el número de modos cuya frecuencia está entre ω y $d\omega$.

$$g(\omega)d\omega = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 c_s^3} d\omega \quad (1.3)$$

En esta expresión c_s es la velocidad del sonido¹ en el sólido considerando a este como un medio homogéneo.

Como sabemos el número total de modos es $3N$ por lo tanto podemos calcular la frecuencia máxima como:

$$3N = \int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega \quad (1.4)$$

Lo que da como resultado:

$$\omega_m = c_s \left(\frac{6N\pi^2}{V} \right)^{1/3} \quad (1.5)$$

La ecuación (1.5) es la denominada frecuencia de Debye.

La expresión de la energía se puede obtener a partir de la siguiente integral:

$$\frac{U}{N} = \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \omega^2 d\omega \quad (1.6)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ podemos entonces definir la temperatura de Debye como:

¹ $c_s = 340 \text{ m/s}$ a temperatura ambiente en el aire, en un sólido la velocidad del sonido es mayor.

$$T_D = \frac{\hbar\omega_m}{k_B} \quad (1.7)$$

Entonces la capacidad calorífica en función de T/T_D :

$$C_V \left(\frac{T}{T_D} \right) = 3R \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T/T_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (1.8)$$

La ecuación (1.8) es la expresión de Debye para la capacidad calorífica de un sólido. Notar que solo depende de la temperatura de Debye y no de las propiedades características del sólido lo que le da un carácter universal.

II. Procedimiento Experimental:

El dispositivo experimental consiste en una balanza de masa de precisión 0.1g, un termo metálico conteniendo nitrógeno líquido (LN_2) y varias muestras de metales simples, dispuestos como muestra la figura 1.

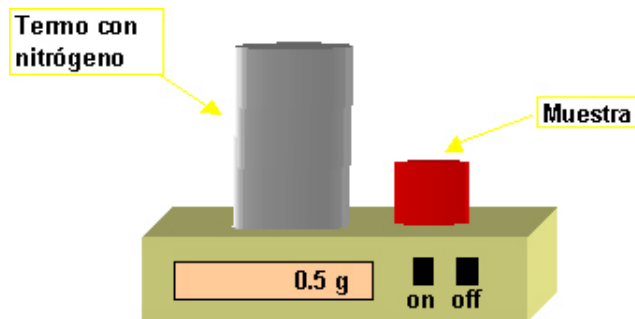


Figura 1: Dispositivo experimental utilizado.

Medimos la variación de la masa de LN_2 en función del tiempo debido a la evaporación del mismo. Luego colocamos la muestra dentro del recipiente y seguimos tomando mediciones hasta que el sistema muestra- LN_2 lograra el equilibrio térmico.

Las muestras y sus masas respectivas se enuncian en la tabla 1 así también como la temperatura ambiente correspondiente.

Muestra	Masa (g)	T_A (K)
Fe	152.2	301.0
Al	98.1	300.3
Cu	306.9	300.7
Zn	127.7	300.0
Bi	108.7	300.1
Pb	377.6	300.5

Tabla1: Materiales utilizados para el experimento junto con su masa y la temperatura ambiente (T_A).

El error en la medición de la masa es de 0.1g.

La temperatura ambiente se midió con un termómetro que definía décimas de grado, por lo tanto el error es de 0.1°.

La cantidad de LN₂ dentro del termo debe ser la suficiente para que la muestra permanezca sumergida durante todo el proceso de medición.

Adquirimos los datos en forma manual anotando los valores de la masa en una computadora con un cronómetro asociado (MPLI)², el cual cuenta con un cronómetro propio, por aproximadamente 600 segundos.

Una vez introducidos los datos calculamos la pérdida de masa de LN₂ por evaporación debida a la presencia de la muestra.

Conociendo este dato podemos calcular cuanto calor absorbió el LN₂ mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta Q = \Delta m L_V \quad (2.1)$$

donde Δm es la masa evaporada y L_V el calor latente de vaporización del LN₂ (ver figura 2).

Al mismo tiempo la variación de masa está relacionada con el calor entregado por la muestra al variar su temperatura desde la temperatura ambiente (T_a) hasta la temperatura del LN₂ (77 K). Usando la expresión teórica (2.1) podemos expresar esta relación como:

$$L_V \Delta m = \frac{m_m}{M} \int_{T=77^{\circ}K}^{T_a} C_V(T, T_D) dT \quad (2.2)$$

Aquí m_m es la masa de la muestra

Resolvimos la ecuación (2.2) mediante un programa de integración numérica, que proporcionaba en forma directa la temperatura de Debye de cada material a partir de Δm , la diferencia de temperaturas y algunos datos específicos de cada material.

² Vernier Software

III. Análisis de los Resultados

Para todas las muestras, hemos observado que la curva de masa de LN_2 en función del tiempo, presenta básicamente cuatro regiones bien diferenciadas. Esto puede verse en la figura 2, que corresponde a la curva $m(t)$ obtenida para una muestra de Pb de 378.1 g. Inicialmente, el LN_2 contenido en el recipiente no se encuentra en contacto con la muestra de Pb (región A). En estas condiciones, el LN_2 se va evaporando muy lentamente - a razón de $(-8.24 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-5})\text{g/s}$ debido al calor que recibe a través de las paredes y la boca del recipiente que lo contiene. Luego, al introducir la muestra de plomo en el recipiente, se produce una transferencia de calor de la muestra al LN_2 , debido a la diferencia de temperaturas entre las dos componentes del sistema: el LN_2 se encuentra inicialmente a 77°K (temperatura de evaporación) y el Pb a temperatura ambiente, en este caso, 301.5°K. Esto produce que el LN_2 se evapore más rápidamente, con lo cual se obtiene un fuerte decaimiento en la masa de LN_2 contenido en el recipiente (región B). Al final del enfriamiento de la muestra, se produce una fuerte evaporación o “pulso de evaporación”, que cesa cuando el sistema finalmente llega al equilibrio (región C). Este fenómeno es el efecto Leidenfrost: al introducir el bloque de Pb en el LN_2 , la diferencia de temperaturas entre ambos muy grande, por lo cual se genera alrededor de la muestra una capa de gas que impide una buena transferencia de calor. Al reducirse la diferencia de temperatura –es decir, cerca del equilibrio térmico- la capa de gas desaparece y se produce el pulso de evaporación. Debido a este efecto en la región C, la pérdida de masa de LN_2 se produce más abruptamente que en la región B. Finalmente, la región D, muestra a la pérdida de masa de LN_2 luego de alcanzado el equilibrio térmico. El comportamiento que se observa es similar al de la región A, pero la evaporación se produce de manera más lenta, a razón de $(-5.7 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4})\text{g/s}$. Esto se debe a que luego de la fuerte evaporación por efecto Leidenfrost, las paredes del recipiente se enfrían y el calor que se transfiere del ambiente a través de la boca del recipiente es absorbido por las paredes. Es de esperar, entonces, que la velocidad de evaporación, luego de dejar al sistema evolucionar suficiente tiempo, coincida con la obtenida en la región A.

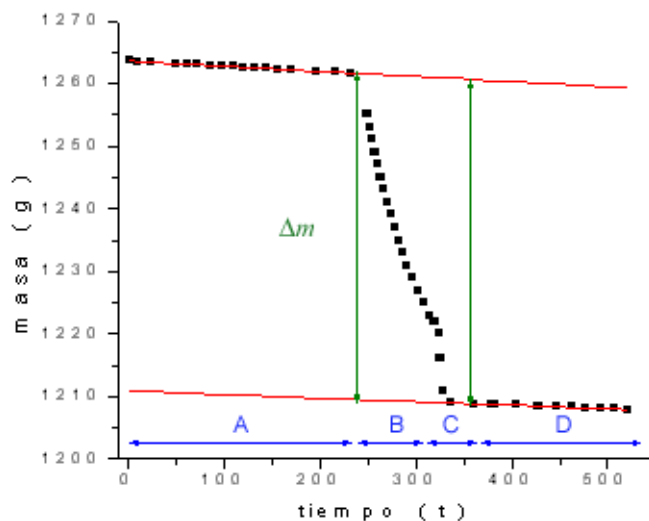


Figura 2: Curva $m(t)$ obtenida para una muestra de Pb de 378.1 g. La región A corresponde a la evaporación del LN_2 antes de introducir la muestra. En B se introduce la muestra en el recipiente con lo cual se acelera el proceso de evaporación. En C, nuevamente se acelera la evaporación debido al efecto Leidenfrost. En la región D ya se ha alcanzado el equilibrio térmico y se desacelera el proceso de evaporación. En verde, la masa de LN_2 evaporada debido al calor entregado por la muestra de Pb.

En las regiones A y C se observan regímenes lineales. Para determinar la masa Δm de LN_2 evaporada durante el contacto con las muestras, extrapolamos los datos de ambas rectas al tiempo que decae la masa. Teniendo en cuenta la masa de la muestra, la temperatura ambiente y Δm , resolvimos numéricamente la ecuación (2.2) con lo cual queda determinada la temperatura de Debye T_D . Para cada muestra, procedimos de igual manera, obteniendo los resultados que se exponen en la tabla 2.

Muestra	Masa (g)	Δm (g)	T_A (K)	T_D (K)	T_D^* (K)
Fe	152.2 ± 0.1	58 ± 1	301.0 ± 0.1	444 ± 30	420
Al	98.1 ± 0.1	89 ± 1	300.3 ± 0.1	425 ± 18	394
Zn	127.7 ± 0.1	50 ± 1	300.0 ± 0.1	224 ± 25	327
Cu	306.9 ± 0.1	118 ± 1	300.7 ± 0.1	279 ± 10	315
Bi	108.7 ± 0.1	15 ± 1	300.1 ± 0.1	62 ± 3	120
Pb	377.6 ± 0.1	60 ± 1	300.5 ± 0.1	62 ± 5	88

Tabla 2. Temperaturas de Debye T_D obtenidas para cada muestra junto con los valores tabulados T_D^* .^[1]

Salvo en el caso del Fe, los resultados se apartan de los valores tabulados; en especial en los materiales cuya temperatura de Debye es baja, como el Pb y el Bi. En cuanto a las muestras restantes, aunque los valores obtenidos no coinciden plenamente con los tabulados, las diferencias no son demasiado importantes si se tiene en cuenta que no hay un valor consensuado para la temperatura de Debye.

Mas allá de los valores numéricos, es útil analizar los resultados obtenidos desde el significado físico de temperatura de Debye. La temperatura de Debye está definida como:

$$T_D = \frac{h \cdot \nu_D}{k_b} \quad (3.1)$$

donde h es la constante de Plank, ν_D es la frecuencia de Debye y k_b es la constante de Boltzmann. La frecuencia de Debye es la máxima frecuencia de vibración del cristal, por lo tanto, es natural asociarla con la frecuencia de oscilación de un átomo de la red. Esta última, a su vez, está relacionada con la fuerza que liga a un átomo con sus vecinos y con su masa. Esto puede pensarse haciendo una analogía con la Ley de Hooke o el oscilador armónico simple, donde la frecuencia de oscilación de la partícula sometida a la fuerza elástica es:

$$\nu \propto \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.2)$$

donde k es la constante elástica y m la masa de la partícula. Se ve entonces, que cuando la interacción – dada por k – es más fuerte, la frecuencia de oscilación será mayor. También se ve que para partículas pesadas, la frecuencia de oscilación es menor. Trasladando éste razonamiento al caso de un átomo en una red, es de esperar que los materiales más blandos, es decir, aquellos en los que la interacción del átomo con sus vecinos es más débil, tengan una frecuencia de Debye – y por lo tanto una temperatura de Debye – menor que aquellos más rígidos. Del mismo modo, es de esperar que los de mayor masa atómica oscilen con una frecuencia menor que los más livianos, siendo también más baja su temperatura de Debye. La rigidez de un material está evaluada por su módulo de Young (E), que, para las muestras utilizadas, se ordenan en forma creciente de la siguiente manera:

$$Pb < Bi < Zn < Al < Cu < Fe$$

mientras que las masas atómicas μ se ordenan:

$$Bi \approx Pb > Zn > Cu > Fe > Al$$

Teniendo en cuenta el cociente E/μ para cada muestra, esperamos que las temperaturas de Debye se ordenen de la siguiente forma:

$$Pb < Bi < Cu \approx Zn < Al < Fe$$

Puede verse en la tabla 2 que los resultados obtenidos siguen el orden esperado.

Finalmente, consideramos útil tener en cuenta algunos aspectos del dispositivo experimental a fin de obtener resultados acertados en el caso de querer repetir esta

experiencia. En cuanto al recipiente que contiene el LN_2 , es recomendable utilizar el uno que sea lo más aislante posible, puede ser un termo de aluminio, como el que hemos utilizado, o bien un recipiente de poliuretano recubierto de algún aislante térmico, como la silicona. Esto permitirá reducir el efecto de condensación del vapor de agua en las paredes del recipiente así como también, permitirá hacer “más apreciable” la evaporación debido al contacto con la muestra frente a la que se debe al calor entregado por las paredes del recipiente. Recomendamos también utilizar muestras pesadas, de modo que la masa de la muestra sea mayor que la masa de LN_2 evaporada durante el contacto con la muestra. De lo contrario, es posible que la evaporación se deba más al calor intercambiado con las paredes del recipiente que al intercambio producido con la muestra. Estos efectos pueden resultar muy molestos al momento de determinar Δm , ya que pueden darnos una lectura errónea de la cantidad de masa de LN_2 evaporada durante el proceso.

V. Conclusiones

Hemos medido la temperatura de Debye de varias sustancias utilizando un método que consideramos destacable por su sencillez y practicidad: la experiencia es fácilmente realizable y repetible, y no requiere del uso de elementos sofisticados. Además, para temperaturas de Debye altas, el método resulta bastante eficiente. Sin embargo, para temperaturas bajas, como la del Pb, no podemos decir que el método sea obsoleto, ya que cualitativamente, puede dar una estimación aceptable de ordenes de magnitud.

VI. Referencias.

ⁱStatistical Mechanics 2nd ed- Kerson Huang ISBN: 0471815187, Wiley, N.Y.1987-04

^[1] Valores extraídos de: Ashcroft y Mermin, “*Solid State Physics*”, International Edition, Saunders College Publishing, (1976) pág. 461