

PRÁCTICA 6 CAPACIDAD CALORÍFICA DE UN SÓLIDO

1.- INTRODUCCIÓN:

1.1 Modelo de Debye

Llamamos **capacidad calorífica** de un sólido al calor necesario para elevar en un grado la temperatura de una determinada cantidad de material (se mide en Joule/°C o J/K):

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad [6.1]$$

Es frecuente utilizar la **capacidad calorífica molar** (J/°C mol o J/ K mol), en la que la cantidad de materia considerada es un mol, mientras que en la definición de **calor específico** se suprime la dependencia con la masa total involucrada (J/ °C kg o J/ K kg).

La capacidad calorífica de cada material depende de la existencia en dicho material de mecanismos de acumulación de energía, a través de la excitación de vibraciones de los átomos o de la excitación de electrones a los niveles superiores de energía. En la mayor parte de los sólidos (con excepción de los metales a muy baja temperatura) la capacidad calorífica está determinada esencialmente por la energía que puede acumular el sólido en forma de vibraciones de los átomos que lo componen, en torno a sus posiciones de equilibrio.

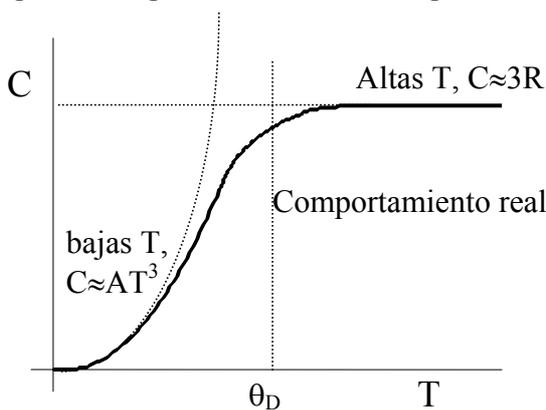


Figura 6.1

En la teoría clásica de los calores específicos, la energía media a una temperatura dada se calcula teniendo en cuenta todas las energías posibles y calculando el valor promedio mediante la estadística de Boltzmann. Al hacer el cálculo de la energía media se llega a la conclusión de que, a cada grado de libertad de las partículas del sistema le corresponde una energía media $k_B T/2$ (este es el llamado principio de equipartición de la energía). Así, en los gases monoatómicos, donde cada partícula tiene tres grados de libertad, la energía media por partícula sería $3k_B T/2$. La energía interna por mol sería:

$$U(T) = N_A \frac{3}{2} k_B T \quad [6.2]$$

donde N_A es el número de Avogadro, y, en consecuencia, la capacidad calorífica molar sería $C=(3/2)k_B N_A$. En un sólido, si se consideran las vibraciones independientes de los átomos, todos con la misma frecuencia y considerando tres grados de libertad, se obtiene una energía molar promedio de valor $3N_A k_B T$, de la que se deduce un calor específico molar de $3N_A k_B=3R$. En 1819 Dulong y Petit descubrieron que la mayor parte de los sólidos presentaban una capacidad calorífica molar a temperatura ambiente de aproximadamente 25 J/mol K. Dicho valor coincidía con el predicho por el modelo anterior, lo cual supuso un triunfo de la teoría cinética clásica. Sin embargo, pronto se observaron desviaciones a temperaturas más bajas, y se constató que dicha constante constituía en realidad un límite superior: por debajo de cierta temperatura característica de cada sólido, llamada temperatura de Debye (θ_D), la capacidad calorífica disminuye y tiende a cero proporcionalmente al cubo de la temperatura para las temperaturas próximas a cero, como muestra la figura 6.1.

Según del modelo de Debye (1912), el origen de este comportamiento hay que buscarlo tanto en la estadística cuántica, a la que obedece la excitación de las vibraciones de un sólido, como en el hecho de que dichas vibraciones, como hemos visto en la práctica correspondiente, se distribuyen en modos (acústicos y ópticos). En la aproximación de Debye se considera válida la relación de

dispersión $\omega = v_s k$, con v_s la velocidad del sonido constante. Como se ha visto en una práctica anterior, esta relación es válida para valores pequeños de ω (correspondientes a valores pequeños de k , es decir, longitudes de onda muy largas). Las ondas acústicas que pueden propagarse en un sólido en todas las direcciones del espacio, serán las que tengan un valor de k contenidos en una esfera de radio k_{MAX} . El número de ondas posibles con valores de k comprendidos entre k y $k+dk$ será proporcional al volumen comprendido entre las esferas de radio k y $k+dk$. Si llamamos g a la constante de proporcionalidad, dicho número será:

$$dN = g4\pi k^2 dk = \frac{4\pi g}{v_s^3} \omega^2 d\omega \quad [6.3]$$

Teniendo en cuenta que la excitación de las vibraciones obedece a la estadística de Bose-Einstein, podemos calcular la energía total asociada a la excitación de ondas elásticas en un sólido, para ello, multiplicaremos la energía asociada a una onda de frecuencia ω ($\hbar\omega$) por el número de fonones excitados a una temperatura dada, $n(\omega)$, y por el número total de ondas posibles con frecuencia comprendida entre ω y $\omega+d\omega$, e integraremos entre cero y la frecuencia máxima:

$$U(T) = \frac{4\pi g}{v_s^3} \int_0^{\omega_{MAX}} \frac{(\hbar\omega) \omega^2 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} = \frac{4\pi g \hbar}{v_s^3} \int_0^{\omega_{MAX}} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad [6.4]$$

Hagamos el cambio de variable $u = \hbar \omega/k_B T$, y pongamos todo en función de u :

$$\omega = \frac{k_B T}{\hbar} u \quad d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} du \quad [6.5]$$

Al sustituir en la expresión de $U(T)$, obtenemos:

$$U(T) = \frac{4\pi g k_B^4}{v_s^3 \hbar^3} T^4 \int_0^{u_M} \frac{u^3 du}{e^u - 1} \quad [6.6a]$$

donde el límite de la integral en la variable u será $u_M = \hbar \omega_M/k_B T = \theta_D / T$, siendo θ_D la temperatura de Debye. El volumen de la esfera de radio k_M es $4\pi k_M^3/3$, y dicha cantidad multiplicada por g resulta ser número total de modos, que también se puede escribir como 3 (grados de libertad) por el número de átomos N . Teniendo en cuenta además la definición de la temperatura de Debye, la expresión anterior también se puede escribir de la siguiente forma:

$$U(T) = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{u_M} \frac{u^3 du}{e^u - 1} \quad [6.6b]$$

En el rango de bajas temperaturas, $k_B T \ll \hbar \omega_{MAX}$ ($T \ll \theta$) y, por tanto, u_M es muy grande y se puede considerar infinito, de manera que la integral no depende de la temperatura y vale $\pi^4/15$:

$$U(T) = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{\pi^4}{15} \quad [6.7]$$

y, por tanto, la capacidad calorífica será (para capacidad calorífica molar, $N=N_A$):

$$\boxed{C(T) = \frac{dU(T)}{dT} = \frac{12\pi^4 k_B N}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = AT^3} \quad [6.8]$$

que se corresponde con el resultado experimental.

En el rango de altas temperaturas, $k_B T \gg \hbar \omega_{MAX}$ ($T \gg \theta$) y por tanto u_M es mucho menor que 1 en todo el rango de integración, por lo que podemos desarrollar la exponencial $e^u = 1 + u$, de manera que el denominador de la integral vale u y el integrando queda igual a u^2 . Al hacer la integral obtenemos:

$$U(T) = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{u_M} \frac{u^3 du}{e^u - 1} = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{u_M} u^2 du = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \frac{u_M^3}{3} \quad [6.9]$$

y, sustituyendo el valor de u_M ,

$$U(T) = 3Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 = 3Nk_B T \quad [6.10]$$

Por lo que la capacidad calorífica será constante y coincide con el valor clásico de Dulong y Petit (considerando la capacidad molar $N=N_A$):

$$C = \frac{dU(T)}{dT} = 3N_A k_B = 3R \quad [6.11]$$

De manera que este modelo es capaz de explicar el comportamiento de la capacidad calorífica de los sólidos tanto a bajas como a altas temperaturas (figura 6.1).

1.2 Medida del calor específico

Si suministramos al sólido de capacidad calorífica C una potencia W , y suponemos que el sólido emite calor proporcionalmente a la diferencia de temperatura, con una constante de proporcionalidad K , la ecuación diferencial que determina el calentamiento sería:

$$C \left. \frac{d(\Delta T)}{dt} \right|_{cal} = W - K\Delta T \quad [6.12]$$

Si el calor específico fuese constante, la temperatura en función del tiempo vendría dada por:

$$\Delta T(t) = \frac{W}{K} \left(1 - e^{-\frac{K}{C}t}\right) \quad [6.13]$$

Por otra parte, una vez alcanzada la temperatura máxima, $\Delta T_M = W/K$, si se deja de suministrar energía al sólido, las ecuaciones serían:

$$C \left. \frac{d(\Delta T)}{dt} \right|_{enf} = -K\Delta T \quad \Delta T(t) = \frac{W}{K} e^{-\frac{K}{C}t} \quad [6.14]$$

A partir de la temperatura máxima y de la constante de tiempo podríamos determinar tanto C como K . Si el calor específico no es constante, conocidas las curvas de calentamiento y enfriamiento, se puede calcular el calor específico a partir de ellas. Si llamamos $m_C = d(\Delta T)/dt|_{cal}$ y $m_E = d(\Delta T)/dt|_{enf}$ a las pendientes de las curvas de calentamiento y enfriamiento a una temperatura dada, es fácil ver, restando ambas ecuaciones diferenciales, que la capacidad calorífica a esa temperatura vendrá dada por:

$$C(\Delta T) = \frac{W}{m_C - m_E} = \frac{W}{m_C + |m_E|} \quad [6.15]$$

2. MATERIAL DISPONIBLE

- a) Las muestras son cilindros huecos en los que se introduce una resistencia de calentamiento. Un termopar de cromel-alumel se encuentra en contacto térmico con la muestra para la medida del calentamiento. Hay una muestra de Aluminio (4 g), otra de bronce (13g) y una de grafito (3.9 g). La resistencia de calentamiento está en serie con una resistencia de R ohmios. R se puede calcular a partir de la corriente y de V_R .
- b) Un milivoltímetro o lock-in para medir la tensión suministrada por el termopar (factor 100 de amplificación en el rango de 10 mV) o un termopar con amplificador (factor 130).
- c) Una fuente de alimentación
- d) Un ordenador con tarjeta de adquisición de datos.

3. MEDIDAS A REALIZAR

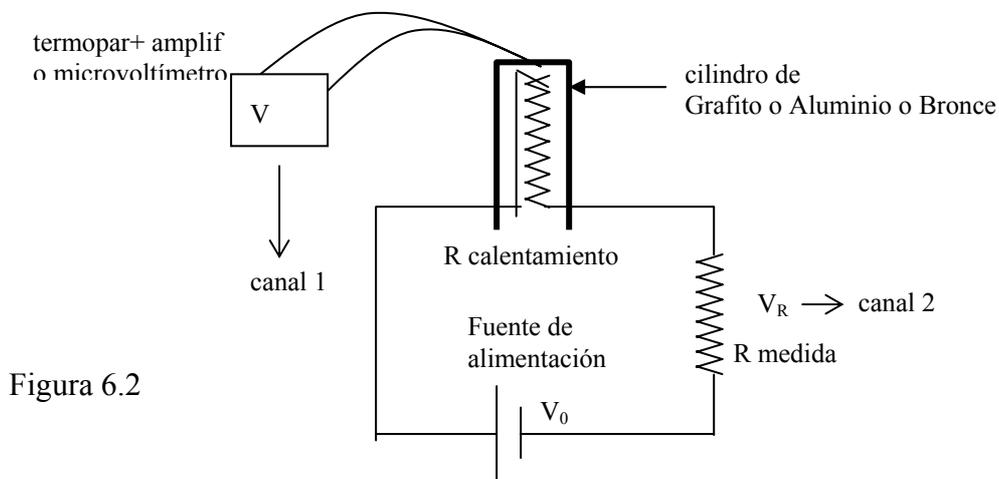
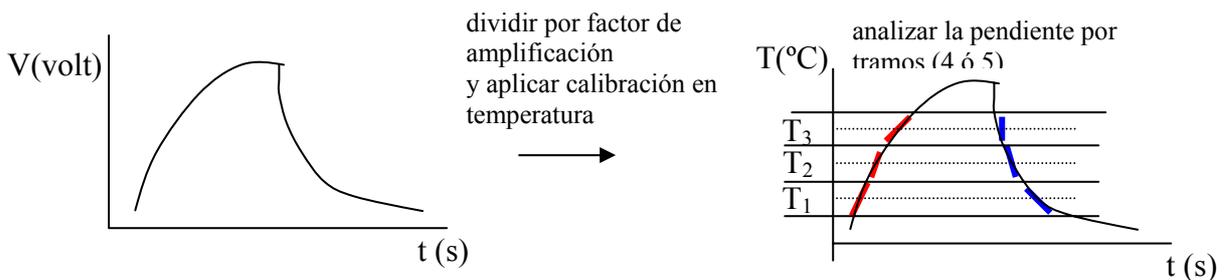


Figura 6.2

Utilizando el programa de adquisición "Registrador gráfico", registrar y guardar varias curvas de calentamiento y enfriamiento para diferentes valores de la tensión aplicada (tiempo de adquisición de unos 880 segundos). Introducir un factor de multiplicación para ver la gráfica en el tamaño adecuado (éste no afecta a los datos que quedan registrados en el fichero).

La potencia suministrada en cada instante se puede calcular a partir de la tensión aplicada (V_0) y la tensión en la resistencia de medida (V_R). Como la corriente es $I=V_R/R$ y la diferencia de potencial en la resistencia de calentamiento es $V_C=V_0 - V_R$, la potencia será $W= (V_0 - V_R)I$. NO SUPERAR NUNCA LOS 5 W DE POTENCIA. La temperatura se obtiene directamente de la señal medida por el canal 1 (se encuentra almacenada en volt), corregida con el factor de amplificación del milivoltímetro (130). Utilizar las tablas o gráficas de calibración del termopar para transformar los valores de tensión (en mV) en temperatura.



De la curva en temperatura se obtendrá, por derivación gráfica a tramos, la pendiente dT/dt , tanto de calentamiento como de enfriamiento.

A partir de las pendientes de las curvas de calentamiento y enfriamiento para la temperatura representativa de cada tramo, se obtiene la capacidad calorífica, según el método descrito en el apartado 1.2.

4. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

- 4.1 Representa las curvas de calentamiento-enfriamiento de cada material, agrupando todas las que se obtienen para las distintas potencias de calentamiento en una misma gráfica, si es posible, y manteniendo los mismos valores en los ejes de forma que la comparación sea inmediata. Señala los tramos para los que se han realizado los ajustes lineales.
- 4.2 Calcula los valores del calor específico y compáralos con los tabulados para el grafito, bronce y aluminio. Calcula también la capacidad calorífica molar.
- 4.3 Compara la dependencia de la capacidad calorífica obtenida con la esperada según el modelo de Debye (figura 6.1). Puede ser útil representar la capacidad calorífica molar frente a T ó T/Θ y situar sobre dicha curva los valores experimentales, verificando en que medida se acercan al valor de Dulong y Petit ($3R$) y observando si la temperatura de Debye del material es consistente con dicho valor.