Capacidad calorífica y modelo de Debye

L. Ardila,^{1, a)} J. Florez,^{1, b)} and J. Mendez^{c)}
Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

Resumen

Se calculó el calor específico de varios metales a temperatura ambiente usando un montaje basado en un calorimetro y agua a diferentes temperaturas, a partir de esto se comprobó la validez de la primera ley de la termodinámica en el experimento realizado. Se observó el intercambio de calor entre el nitrógeno líquido y varios metales, lo cual permitió estudiar la variación del calor específico respecto de la temperatura. Se aplicó el modelo de Debye para ajustar los datos experimentales, y se calculó la temperatura de Debye para los metales utilizados; tal cálculo se contrasto con los valores provistos en la literatura⁵.

Palabras clave: Primera ley de la termodinámica, calor especifico, calorimetro, temperatura de Debye

I. INTRODUCCIÓN

A. Capacidad calorífica

La capacidad calorífica es una propiedad que cuantifica la habilidad de un material para absorber calor, esta se define como el cociente entre la transferencia de calor Q y el cambio de temperatura $T_i - T_f$.

$$C = \frac{Q}{T_i - T_f} \tag{A.1}$$

Esta propiedad se puede medir de dos formas, manteniendo constante el volumen o bien la presión externa. Existe una propiedad intensiva que depende de las mismas variables que la capacidad calorífica que da cuenta de la habilidad de un cuerpo para almacenar calor, se define como el cociente entre la capacidad calorífica y la masa del cuerpo, esta propiedad se denomina calor específico.

$$c = \frac{C}{m} \tag{A.2}$$

El calor transferido o absorbido por un cuerpo puede ser determinado a partir del calor específico y la masa asociada al cuerpo durante un cambio de temperatura:

$$\Delta Q = c \cdot m \left(T_f - T_i \right) \tag{A.3}$$

De esta relación y a partir de la ley zero de la termodinámica es posible comprobar la conservación de la energía. Cuando dos cuerpos a diferentes temperatura se juntan, el de mayor temperatura transfiere calor al de menor hasta que ambos alcanza el equilibrio térmico, es decir, hasta cuando ambos adquieren la misma temperatura, a partir de este razonamiento, el calor que cede uno de los cuerpos es absorbido por el otro, esto es $\Delta Q_1 = -\Delta Q_2$. Al juntar

dos cuerpos con masas, temperaturas y calores específicos m_1 , m_2 , T_1 , T_2 y c_1 , c_2 se debe cumplir la relación que satisface la conservación de la energía:

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) = m_2 c_2 (T_2 - T_f)$$
 (A.4)

La transferencia de calor también puede ser expresada en términos del calor latente de vaporización, y la masa evaporada durante esa transferencia de calor:

$$\Delta Q = \Delta m * L \tag{A.5}$$

Un sólido puede entenderse como un sistema de muchos osciladores acoplados cuya principal forma de asimilación de energía es a partir del incremento de la energía vibracional de los átomos, estos átomos oscilan a muy alta frecuencia con pequeñas amplitudes, por el acoplamiento de estos átomos se producen ondas de alta frecuencia que viajan por el sólido, es en virtud de este fenómeno que la energía interna puede ser descrita a partir de los modos de oscilación del conjunto, esto implica adicionalmente que la energía está cuantizada, es decir, que sólo ciertos valores de energía son permitidos.

A bajas temperaturas la capacidad calorífica ya no se comporta de forma constante con la temperatura debido a que las ondas en la red presentan una habilidad para incrementar su energía promedio con el aumento de la temperatura, debido a esto la capacidad calorífica es una constante que depende de la temperatura $C=AT^3$. En este modelo existe una temperatura denominada temperatura de Debye T_D , a partir de la cual la capacidad calorífica se vuelve independiente de la temperatura hasta aproximarse a un valor de 3R, donde R es la constante de los gases, es decir, la energía requerida para producir un cambio en la temperatura es constante.

Peter Debye estudió el problema considerando a los átomos como osciladores armónicos cuánticos, como resultado describió la energía interna y la capacidad calorífica como función de la temperatura del sólido:

$$U = 9N\kappa \frac{T^4}{T_D^3} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$
 (A.6)

a) lfardilap@unal.edu.co.

b) jsflorezj@unal.edu.co.

c) jocmendezca@unal.edu.co

$$C_v = 9N\kappa \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$
 (A.7)

B. Masa equivalente

La masa equivalente M_{equi} corresponde a las masas y respectivos calores específicos del recipiente, el agitador y demás cosas en el calorímetro, y está dada por:

$$M_{equi} = \frac{c_{recp} m_{recp} + c_{xx} m_{xx} + c_{agit} m_{agit}}{c_{agua}}$$
 (B.1)

Usando dos cantidades de agua distintas m_1 y m_2 a temperaturas distintas T_1 y T_2 , y considerando el calorímetro junto a la masa m_1 y el hecho de que luego de un cierto tiempo el sistema alcanza un equilibrio a una temperatura final T_f , se tiene:

$$Q = c_{agua}(m_1 + M_{equi})(T_f - T_1) = c_{agua}m_2(T_2 - T_f)$$
(B.2)

Finalmente se puede determinar el valor de masa equivalente con la siguiente formula:

$$M_{equi} = m_2 \frac{(T_2 - T_f)}{(T_f - T_1)} - m_1$$
 (B.3)

II. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

A. Capacidad calorífica

Este experimento consiste de dos partes, la primera consiste en determinar la conservación de la energía y la segunda consiste en determinar la capacidad calorífica del cobre del hierro y del aluminio.

Para la primera parte se llena un calorímetro con agua hasta un tercio de su capacidad total, luego esta agua se enfría agregando unos hielos, se mide la masa del conjunto calorímetro-agua. En un beaker se deposita una cantidad de agua enseguida, al sistema beaker-agua se le mide la masa y luego se calienta agua hasta alcanzar una temperatura mayor que la del agua del calorímetro. Se mide la temperatura del agua en el calorímetro y la del agua del beaker, posteriormente ambas se mezclan y se agitan un poco, finalmente cuando se llega al equilibrio térmico se mide la temperatura.

Para la segunda parte del experimento inicialmente se mide la masa de los metales, el calorímetro y el beaker luego se agrega agua fría (agua con algunos hielos) hasta un nivel tal que al sumergir una pieza metálica esta quede totalmente cubierta por agua, enseguida a este

sistema se le mide su masa, luego en un beaker se pone a hervir un cantidad de agua tal que de igual forma al sumergir el metal quede totalmente cubierto. Preparada el agua en el calorímetro se mide su masa y luego se sumergen los metales en el agua del beaker, cuando el metal alcanza el equilibrio termodinámico con el agua del beaker este se saca y se mide su temperatura y la temperatura del agua del calorímetro, enseguida se sumerge en el calorímetro. Cuando el sistema alcanza el equilibrio térmico se mide la temperatura.

B. Modelo de Debye

Para este experimento se emplean 6 diferentes metales plomo, aluminio, Cobre, bronce, zinc y estaño, además de ello se emplea nitrógeno líquido, una gramera, un recipiente de poliestireno y una cámara de video.

Inicialmente se deposita nitrógeno líquido en el recipiente hasta un nivel tal que al sumergir una pieza metálica quede totalmente cubierta, luego el recipiente se coloca sobre la gramera junto con el metal a un lado. Comienza a filmarse el sistema (para determinar la evolución de la masa con el tiempo) y pasados dos minutos se sumerge la pieza metálica. Cuando se llega al equilibrio termodinámico, se filma el sistema por dos minutos mas, este procedimiento se repite para los seis metales. Finalmente de los videos obtenidos, se recopilan los valores de la masa cada 10 segundos.

III. RESULTADO Y ANÁLISIS

A. Conservación de la Energía

Usando la ecuación B.3 se registraron las masas equivalentes para distintas masas y temperaturas en la tabla I.

						Masa equi
	$\pm 0.1gr$	$\pm 1^{\circ}C$	$\pm 0.1gr$	$\pm 1^{\circ}C$	$\pm 1^{\circ}C$	$\pm 0.1gr$
_	108	6	80	42	19	33.54
_	118.2	7	106.8	72	34	32.11
Ī	120.7	7	74.9	56	24	20.23

TABLA I. Masas equivalentes para distintas masas y temperaturas.

Con estos valores nos acercamos al valor encontrado en practicas anteriores el cual fue de $23\pm0.2gr$. Así mismo en la tabla II se registraron los intercambios de calor en cada procedimiento.

Masa equi $\pm 0,\!1gr$	ΔQ_{frio} J	$\Delta Q_{caliente} J$
33.54	5877.14	7702.24
32.11	13359.20	16988.46
22.23	8589.25	10033.01

TABLA II. Intercambio de calor en cada procedimiento.

Se observa que el intercambio de calor de la temperatura fría es menor que el de la caliente y esto se debe a que en estos datos no se está tomando el calor que absorbe el calorimetro. Por otro lado el valor de masa equivalente en agua del calorimetro se realiza de tal manera que corrija esta aparente violación de la conservación de la energía.

B. Determinación del Calor Específico de un Solido

Los calores específicos para los metales se registraron en la tabla III.

Metal	Calor específico	Calor específico		
	$J \cdot gr^{-1} \cdot K^{-1} \pm 0.05$	$Cal \cdot gr^{-1} \cdot K^{-1} \pm 0.05$		
Estaño	0.7116	0.1700		
Cinc	0.5065	0.1211		
Aluminio	1.3133	0.3139		

TABLA III. Calor específico para muestras metálicas.

Como medida aclaratoria se debe tener en cuenta que el procedimiento para determinar estos calores específicos no era es mas adecuado, porque:

- Al desplazar la pieza metálica del agua hirviendo al agua fría en el calorimetro se perdía mucha energía.
- Las temperaturas que se medían en el metal variaban si se medían en la superficie o en algún orificio interno que tenían algunas piezas.

Por estas razones se presentan grandes discrepancias entre el valor registrado en tablas al obtenido por nosotros. El resultado mas cercano que tuvimos fue el del aluminio, para el cual se encuentra en la literatura un calor específico de $0,897J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$ y por lo tanto se encuentra un error del 46,41 %. Para el cinc se encuentra en la literatura un valor de $0,39J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$ y para el cual se encuentra un error de 29,86 %. Finalmente y el mas descabellado fue el Estaño para el cual el error es mayor al $100\,\%$ pues el valor encontrado en la teoría es de $0,228J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$.

C. Modelo de Debye

En este experimento se pretende determinar la capacidad calorífica a baja temperatura para los metales (plomo, cobre, estaño, Bronce, zinc y aluminio) a partir de la vaporización del nitrógeno líquido producida por el intercambio de calor. Para este propósito Se grafica la variación de la masa del nitrógeno como función

del tiempo cuando los metales son sumergidos en el nitrógeno.

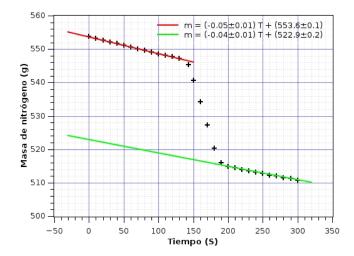


Figura 1. Masa del nitrógeno como función del tiempo, al sumergir una pieza de plomo a una temperatura inicial de $T_0=[292\pm1]\mathrm{K}$ y con una masa de $[229.1\pm0.1]\mathrm{g}$.

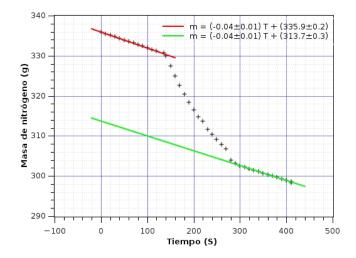


Figura 2. Masa del nitrógeno como función del tiempo, al sumergir una pieza de cobre a una temperatura inicial de $T_0=[290\pm1]\mathrm{K}$ y con una masa de $[63.3\pm0.1]\mathrm{g}$.

En las figuras 1,2,3,4,5 y 6 se observa que inicialmente el nitrógeno se vaporiza constantemente debido a que el ambiente le cede energía, luego de un tiempo (cerca de 2 minutos) el metal se sumerge, cediendo calor al nitrógeno y de esta manera evaporándolo mas rápidamente, transcurrido un tiempo el sistema nitrógeno-metal alcanza el equilibrio termodinámico y en ese instante el nitrógeno vuelve a evaporarse con la misma rapidez con la que se evaporaba al comienzo.

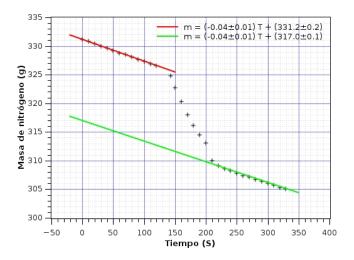


Figura 3. Masa del nitrógeno como función del tiempo, al sumergir una pieza de estaño a una temperatura inicial de $T_0=[295\pm1]{\rm K}$ y con una masa de $[62.8\pm0.1]{\rm g}$.

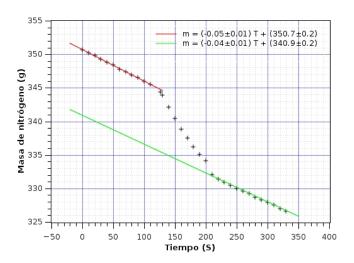


Figura 4. Masa del nitrógeno como función del tiempo, al sumergir una pieza de bronce a una temperatura inicial de $T_0=[291\pm1]{\rm K}$ y con una masa de $[26.4\pm0.1]{\rm g}$.

A partir de estas gráficas se determina la masa de nitrógeno evaporada por el metal (Δm) que se obtiene de la diferencia de los interceptos de las dos regresiones que se muestran en cada figura, además con la ecuación A.3 se determina la cantidad de calor cedido en el proceso.

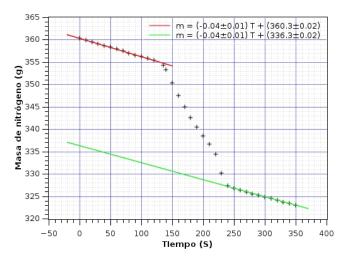


Figura 5. Masa del nitrógeno como función del tiempo, al sumergir una pieza de zinc a una temperatura inicial de $T_0=[292\pm1]\mathrm{K}$ y con una masa de $[64.4\pm0.1]\mathrm{g}$.

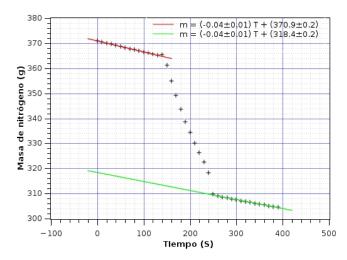


Figura 6. Masa del nitrógeno como función del tiempo, al sumergir una pieza de aluminio a una temperatura inicial de T_0 =[291±1]K y con una masa de [66.5 ± 0.1]g.

TABLA IV. Masa evaporada y calor transferido por los metales

Metal	$\Delta m [g]$	$\Delta Q [J]$
Plomo	30.7	6109.3
Cobre	22.2	4417.8
Estaño	14.2	2825.8
Bronce	9.8	1950.2
Zinc	24.0	4776.0
Aluminio	52.5	10447.5

A partir de la ecuación A.6 se obtiene para cada metal la siguiente relación:

$$\Delta Q = 9N\kappa \left[\frac{Tf^4}{T_D^3} \int_0^{\frac{T_D}{T_f}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{Ti^4}{T_D^3} \int_0^{\frac{T_D}{T_i}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right]$$
(C.1)

Se integra numéricamente la ecuación C.1 para obtener la temperatura de Debye de cada sólido, utilizando esta temperatura se integra numéricamente la ecuación A.7 para obtener el calor específico de cada metal a las temperaturas $T_f = 292k^o$, $T_i = 77^o$. Se puede observar que las temperaturas de Debye calculadas son consistentemente menores que las reportadas en la literatura; no se pudo calcular la temperatura de Debye del plomo, ya que el calor cedido por el pedazo de plomo es mayor que el cálculo realizado para cualquier temperatura de Debye numéricamente relevante $(T_D > 10^{-9})$.

Tal desface se debe a que el modelo de Debye no tiene en cuenta la contribución de fonones de alta energía, cuya densidad aumenta junto con la complejidad de la red cristalina. Además, el modelo de Debye ignora la energía almacenada en los enlaces electrónicos del material, y los cambios de energía de los electrones dentro de los átomos; la contribución de los factores mencionados aumenta con la complejidad de la estructura atómica del elemento utilizado.

TABLA V. Temperatura de Debye y calor específico

Metal	$T_D \pm 1K^o$	$c(292) \pm 0.01$	$c(77) \pm 0.01$	$T_D Teo$	c(292) Teo
Pb	NA	NA	NA	105	0.160
Cu	302	0.37	0.20	343	0.385
Sn	91	0.21	0.19	200	0.21
Bronce	109	0.35	0.32	326	0.435
Zn	220	0.37	0.26	327	0.39
Al	347	0.86	0.40	428	0.900

El modelo teórico de Debye no coincide con los datos obtenidos para el plomo, ya que se no se pudo obtener una predicción para la temperatura de Debye; tal desface se puede deber a la energía que no tiene en cuenta el modelo de Debye pero que es cedida por el plomo al cambiar su temperatura. Es por esto que la temperatura de Debye obtenida para todos los metales usados es consistentemente menor que la reportada en la literatura.

TABLA VI. Error porcentual

Metal	$T_D \ Error \%$	$c(292)\ Error\ \%$
Pb	NA	NA
Cu	12%	4 %
Sn	54%	1 %
Bronce	67%	19%
Zn	33 %	5 %
Al	19%	4%

El error porcentual del calor específico calculado a partir de la temperatura de Debye calculada es mucho menor que el error porcentual de la temperatura de Debye, ya que la temperatura de Debye fue calculada para coincidir con los datos experimentales. Al encontrar una temperatura de Debye menor que la registrada en la literatura⁵ se puede dar cuenta de un mayor cambio en la energía interna del sólido, que aquel predicho por la teoría.

IV. CONCLUSIONES

- Se comprueba la conservación de la energía mediante los intercambios de calor entre dos sistemas que inicialmente se encontraban a diferentes temperaturas.
- El método implementado para calcular los calores específicos no es para nada preciso y da pie a que exista mucho error sistemático, por lo tanto no se puedo llegar a una buena comprobación de los calores específicos de las piezas metálicas de prueba.
- El modelo de Debye no predice con precisión el comportamiento de la capacidad calorífica de un objeto en el rango de temperaturas tenido en cuenta en el experimento (77 − 292 K°). Por lo tanto, la temperatura de Debye encontrada no coincide con la provista en la literatura.
- El modelo de Debye se ajustó para dar cuenta de la rata de cambio de calor durante el experimento, por lo tanto, la temperatura de Debye calculada permite encontrar un valor para el calor específico de cada sólido bastante cercano al real ($Error \% \approx 5\%$).

REFERENCIAS

¹ Pasco scientific, MECHANICAL EQUIVALENT OF HEAT, Instruction Manual and Experiment Guide for the PASCO scientific Model TD-8551A, 1990 PASCO scientific

² Julio E Rodriguez L, Equivalente mecanico del calor, Guias de laboratorio, Universidad Nacional de Colombia

³ Julio E Rodriguez L, Equivalente electrico del calor, Guias de laboratorio, Universidad Nacional de Colombia

⁴http://arxiv.org/pdf/physics/0703001.pdf

⁵ M. M. SHUKLA and N. T. PADIAL, A Calculation of the Debye Characteristic Temperature of Cubic Crystals, Revista Brasileira de Física, Vol. 3, N."1, 1973