

Notas sobre el Calor específico de los sólidos

Dra. M. Leticia Rubio Puzzo *

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), UNLP, CONICET, La Plata, Argentina.

Resumen

En estas notas se introduce un análisis detallado de la contribución al calor específico de una sustancia que realizan las vibraciones de la red en un sólido cristalino. Para explicar la dependencia con la temperatura del calor específico se describen tres diferentes modelos: el Modelo clásico o Ley de Dulong y Petit, el Modelo de Einstein y el Modelo de Debye. Se estudia la validez de cada uno de estos modelos en los distintos rangos de temperatura.

I. Introducción

El calor específico molar de un material a temperatura T es la energía necesaria para elevar un grado la temperatura de un mol de dicho material. Si vemos detenidamente esta definición podremos observar que efectivamente existe una relación directa entre la densidad de energía interna de un material (que depende de las propiedades microscópicas del mismo) y la temperatura de éste. Debido a esta relación directa, el calor específico —fácilmente medible en un laboratorio— puede emplearse para estudiar esa estructura microscópica.

La explicación del comportamiento a bajas temperaturas del calor específico de los sólidos fue uno de los primeros éxitos de la cuántica (1907-1912). En cualquier material, la contribución a su energía interna viene dada por una contribución electrónica y una contribución de las vibraciones de la red, conocidas como *fonones*. La contribución electrónica es, generalmente, despreciable frente a la fonónica; más aun si se trata de *sólidos no metálicos*. Por lo tanto, para calcular el valor y la dependencia con la temperatura del calor específico y más concretamente el calor específico de una red cristalina, es necesario calcular la energía asociada con cada modo de vibración.

Para 1819, Dulong y Petit [1] habían encontrado que el calor específico de un sólido (a temperatura ambiente) era similar para distintos materiales, y aproximadamente igual a $6\text{cal/mol}^\circ\text{K}$. Es decir, la cantidad de energía necesaria por molécula para aumentar la temperatura del sólido una determinada cantidad, parecía ser más o menos la misma, independiente del elemento químico de que estuviera compuesto. Sin embargo, experimentos

posteriores mostraron que a medida que se disminuía la temperatura, los calores específicos variaban y de hecho, tendían a cero cuando disminuía la temperatura y cerca del cero absoluto (0°K), el calor específico variaba como T^3 , hecho que desde luego no podía ser explicado clásicamente.

El objetivo de estas notas —pensadas para que puedan ser comprendidas por alumnos del ciclo básico de la Licenciatura en Física— es explicar los cálculos básicos que permiten determinar la dependencia con la temperatura del calor específico en un sólido cristalino.

II. Teoría Clásica del Calor Específico - Ley de Dulong y Petit

El **calor específico molar** -a volumen constante (C_V) se define como la variación de la energía interna por mol de una sustancia (U) con la temperatura, es decir

$$C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V \quad (1)$$

De acuerdo a la teoría clásica, un sólido puede ser considerado como un sistema de osciladores independientes. En un mol de un dado cristal, existen N_A (número de Avogrado) átomos. Cada átomo lleva a cabo oscilaciones armónico-simples entorno a su posición de equilibrio en la red, en tres dimensiones; de modo que un mol del sólido tendrá $3N_A$ grados de libertad (el “3” proviene de las dimensiones espaciales (x, y, z)). Por el principio de equipartición de la energía, a cada grado de libertad se le asigna una energía total promedio kT , de modo que la energía interna total del sólido es:

$$U^{\text{Classic}} = 3N_A kT = 3RT \quad (2)$$

donde R es la constante universal de los gases. De esta manera, el calor específico a volumen constante queda

$$\begin{aligned} C_V^{\text{Classic}} &= \frac{dU^{\text{Classic}}}{dT} = 3R \\ &= 24,94\text{J/mol}^\circ\text{K} = 6\text{cal/mol}^\circ\text{K} \end{aligned} \quad (3)$$

Este resultado es conocido como **Ley de Dulong y Petit** [1]. Como ya fue mencionado, a temperatura ambiente el calor específico cumple con esta ley perfectamente, pero cuando la temperatura cae, esta ley deja de ser válida.

*email address: lrubio@inifta.unlp.edu.ar

III. El modelo de Einstein del Calor Específico

Einstein fue quien vio que el factor kT de la equipartición clásica tenía que ser sustituido por otro factor que tomara en cuenta la cuantificación de la energía de un oscilador armónico simple, muy parecido al modo en que Planck atacó el problema de la radiación de un cuerpo negro. En sus trabajos de 1907 [2,3], Einstein publicó su teoría para el calor específico conocida como **Modelo de Einstein**. Esencialmente, continuaba con la representación del sólido como un conjunto de N_A osciladores armónicos independientes, todos con una misma frecuencia fundamental (ν_E , llamada *Frecuencia de Einstein*) pero sustituyó el factor kT por el resultado obtenido por Planck cuando utilizó la distribución de Boltzmann para la radiación del cuerpo negro. De esta manera, la energía interna para los $3N_A$ osciladores puede escribirse como

$$U^{Einst} = \frac{3N_A h \nu_E}{e^{h\nu_E/kT} - 1}. \quad (4)$$

A partir de esta expresión, calculó el calor específico como

$$\begin{aligned} C_V^{Einst} &= \frac{dU^{Einst}}{dT} \\ &= 3N_A k \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu_E/kT}}{(e^{h\nu_E/kT} - 1)^2} \\ &= 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{T_E/T}}{(e^{T_E/T} - 1)^2} \end{aligned} \quad (5)$$

donde $T_E = h\nu_E/k$ es conocida como *Temperatura de Einstein* y está asociada a la frecuencia de oscilación de Einstein ν_E . Para el Cobre, por ejemplo, $T_E = 267,77^\circ K$.

En el límite $T \rightarrow \infty$, haciendo la aproximación $e^x \approx 1 + x$, la expresión (6) se reduce a la Ley de Dulong y Petit (**Verificar que esto es cierto**), mientras que para $T \rightarrow 0$, se tiene

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V^{Einst} = 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T}. \quad (6)$$

Es decir, que el Modelo de Einstein predice un decaimiento exponencial para el calor específico a bajas temperaturas. Esto, como fue mencionado, no coincide con las observaciones experimentales, donde se observa una dependencia del tipo T^3 . Por otra parte, a pesar de que todas las sustancias presentan curvas de C_V en función de T de la misma forma, según este modelo, se hace necesario escoger una frecuencia característica ν_E (o una temperatura T_E) diferente para cada sustancia con el fin de obtener correspondencia con los resultados experimentales.

IV. El modelo de Debye del Calor Específico

Unos años más tarde, Peter Debye [4] propuso, de modo simple y general, un nuevo modelo que mejora los resultados de Einstein y reproduce con buen éxito los resultados experimentales. La idea básica del **Modelo de Debye** es suponer que los osciladores en cuestión —que representan a átomos— no vibran independientemente, sino que están fuertemente acoplados.

Debye supuso al sólido como un cuerpo tridimensional elástico y continuo, cuyas vibraciones eran longitudinales —análogas a las sonoras en un medio material— que debían tener nodos en los extremos. Para el número de modos con frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$ utilizó una fórmula análoga a la utilizada para el número de ondas estacionarias $N(\nu)d\nu$ en una cavidad en un intervalo de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$, es decir que

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \implies N(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{v^3} \nu^2 d\nu \quad (7)$$

donde se ha reemplazado la velocidad de la luz por v , la velocidad de las ondas elásticas, y $8 \rightarrow 4$ porque se trata de ondas longitudinales que no tiene polarización, como las transversales de la luz. V es el volumen del sólido.

En lugar de multiplicar $3N_A$ por la fórmula de Planck, como hizo Einstein, Debye pesó cada frecuencia por $N(\nu)$ e integró sobre las frecuencias hasta un valor máximo ν_D^1 que fijó por la condición

$$\int_0^{\nu_D} N(\nu)d\nu = 3N_A \quad (8)$$

De esta manera, sustituyendo la expresión para $N(\nu)$ dada por (7) en (8) se obtiene

$$\frac{4\pi V}{3v^3} \nu_D^3 = 3N_A \quad (9)$$

de donde queda

$$\nu_D = v \left(\frac{9N_A}{4\pi V} \right)^{1/3} \quad (10)$$

Si cada modo es tratado como un oscilador unidimensional de energía promedio ε dada por la cuantificación de Plank y la distribución de Boltzmann,

$$\varepsilon(\nu) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (11)$$

entonces, la energía elástica total del sólido será

$$\begin{aligned} U^{Debye} &= \int_0^{\nu_D} \varepsilon(\nu) N(\nu) d\nu \\ &= \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \frac{4\pi V}{v^3} \nu^2 d\nu. \end{aligned} \quad (12)$$

¹Los osciladores tienen una frecuencia de corte, o máxima, ν_D ya que las longitudes de onda menores a la distancia interatómica no tienen sentido físico.

Haciendo un cambio de variables y llamando $x = h\nu/kT$, de forma que $x_D = h\nu_D/kT$, la expresión anterior puede reescribirse de la forma:

$$U^{Debye} = \frac{4\pi Vh}{v^3} \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (13)$$

y, como $\frac{4\pi V}{v^3} = \frac{9N_A}{v_D^3}$ (eq. 9),

$$U^{Debye} = 9N_A k \frac{T^4}{T_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (14)$$

Como x es una magnitud adimensional, $h\nu_D/k$ tiene unidades de temperatura y generalmente se conoce como *Temperatura de Debye* $T_D = x_D T$. De esta manera, la energía interna en el Modelo de Debye queda, finalmente

$$U^{Debye} = 9R \frac{T^4}{T_D^3} \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (15)$$

Para calcular el calor específico, hay que derivar la expresión anterior respecto a T . Para hacer esto, cabe recordar que

$$\frac{d}{dy} \int_0^y g(x) dx = g(y) \left(\frac{dy}{dx} \right) \quad (16)$$

de esta manera, es fácil ver que

$$\begin{aligned} C_V^{Debye} &= \frac{dU^{Debye}}{dT} \\ &= 9R \left[4 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{T_D}{T} \frac{1}{e^{T_D/T} - 1} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

En el límite $T \rightarrow 0$, se tiene que $(T_D/T) \rightarrow \infty$ y

$$\frac{T_D}{T} \frac{1}{e^{T_D/T} - 1} \rightarrow 0 \quad \text{para } T \rightarrow 0 \quad (18)$$

entonces

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V^{Debye} = 9R \left[4 \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (19)$$

y como

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (20)$$

queda finalmente

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V^{Debye} = \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (21)$$

Como puede verse se obtiene la dependencia del calor específico observada experimentalmente a bajas temperaturas ($C_V \sim T^3$). El modelo de Debye tiene un buen comportamiento a bajas temperaturas, ya que en este límite sólo están excitados los fonones de baja frecuencia.

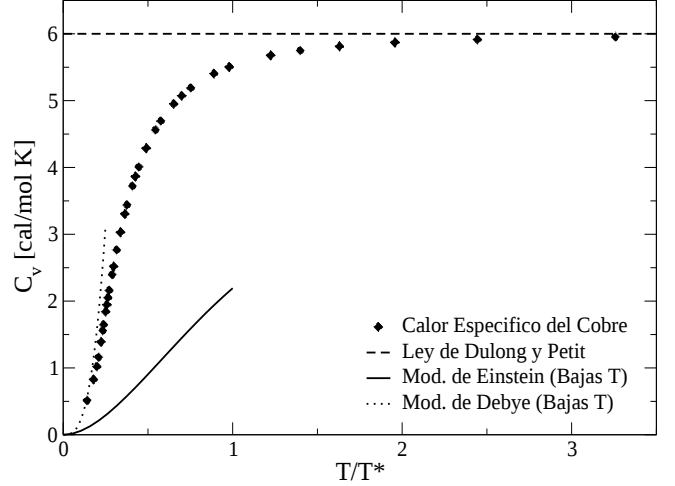


Figura 1: Comparación de los resultados obtenidos para la dependencia con la temperatura del calor específico para la Ley de Dulong y Petit, el Modelo de Einstein y el Modelo de Debye para el Cobre. T^* representa a la Temperatura de Einstein (T_E) y la Temperatura de Debye (T_D), en los dos últimos casos.

Por otra parte, si $T = T_D$,

$$\begin{aligned} C_V^{Debye}(T_D) &= 9R \left[4 \int_0^1 \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{1}{e^1 - 1} \right] \\ &= 2,856R = 5,67 \text{ cal/mol } ^\circ K \end{aligned} \quad (22)$$

con lo cual, se puede definir la Temperatura de Debye, como el punto para el cual el calor específico vale $5,67 \text{ cal/mol } ^\circ K$. Para el Hierro $T_D = 455^\circ K$, el Aluminio, $T_D = 420^\circ K$ y para la Plata $T_D = 215^\circ K$.

Finalmente, resta saber si este modelo reproduce la Ley de Dulong y Petit, válida para altas temperaturas. Para esto, hay que tener en cuenta que si $T \rightarrow \infty$ el límite superior en la integral (15) se hace 0, con lo cual es una buena aproximación evaluar la misma sólo para valores pequeños del integrando. Aproximando $x^3/(e^x - 1)$ por x^2 y reemplazando en (15), se obtiene

$$\lim_{T \rightarrow \infty} U^{Debye} = 3R \frac{T^4}{T_D^3} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 = 3RT \quad (23)$$

Derivando esta expresión respecto de T , se obtiene finalmente la expresión para el calor específico $C_V = 3R$, la Ley de Dulong y Petit.

La Figura 1 muestra la comparación entre los diferentes modelos descriptos en estas notas en el caso del Cobre.

Sin embargo, todos los modelos que se han descripto son aproximaciones. De hecho, el Modelo de Debye presenta errores, sobre todo a altas temperaturas, y estas

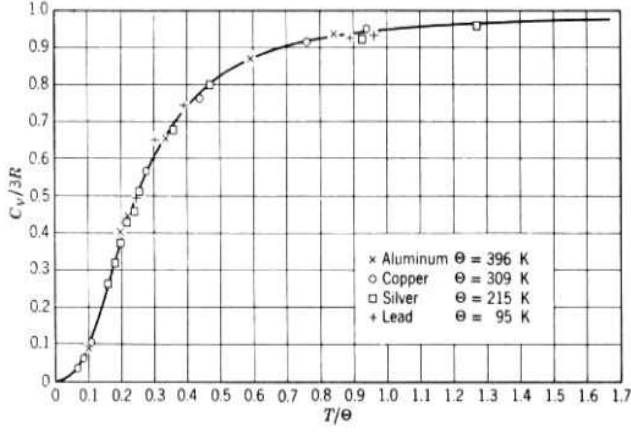


Figura 2: Calor específico para el Modelo de Debye (curva llena) y puntos medidos experimentalmente para distintos materiales como aluminio, cobre, plata y plomo. La escala en el eje x contiene la Temperatura de Debye (Θ) y ha sido ajustada para lograr un óptimo ajuste de los datos.

fallas se deben a que no se emplea una densidad de estados realista. La densidad de estados juega un rol determinante en el cálculo de la curva de calor específico. Un modelo más real debe, necesariamente, contener detalles de la estructura cristalina, la relación de constantes de fuerza o cociente de masas en redes diatómicas, etc. Más allá de esto, en muchos casos, el Modelo de Debye es suficiente para describir la dependencia con la temperatura de C_V . La Figura 2 muestra resultados experimentales para el calor específico de distintos materiales, en función de T/T_D , y la curva de C_V propuesta por el Modelo de Debye.

V. Conclusiones

Hemos hecho un recuento histórico de los distintos modelos que se fueron desarrollando para describir la dependencia con la temperatura del Calor Específico en una red cristalina. Como hemos visto, fue necesario incluir conceptos de la cuántica para lograr construir un modelo que logre describir el comportamiento a bajas temperaturas de C_V . Sin embargo, estos modelos, que son muy utilizados ya que permiten simplificar el cálculo y obtener expresiones analíticas de la dependencia del calor específico con la temperatura, son meras aproximaciones y un cálculo preciso del calor específico requiere computar un espectro realista de frecuencias de vibración de fonones. Esto sólo puede hacerse con ayuda de cálculo computacional.

Referencias

- [1] Petit, A.-T., Dulong P.-L., “*Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur*” (*Estudios sobre algunos puntos importantes de la teoría del Calor*), Annales de Chimie et de Physique **10** (1819) 395. (en francés)
- [2] Einstein, A., “*Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme*” (*La teoría de Planck de la radiación y la teoría del Calor Específico*), Annalen der Physik **22** (1907) 180. (en alemán)
- [3] Einstein, A., “*Berichtigung zu meiner Arbeit: 'Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme'*” (*Corrección al artículo previo*), Annalen der Physik **22** (1907) 800. (en alemán)
- [4] Debye P., “*Zur Theorie der spezifischen Wäerme*” (*Sobre la teoría del calor específico*), Annalen der Physik **39** (4) (1912) 789. (en alemán)