

## CONFERENCIA IV



# TEORÍA DEL CÒS SÒLID MONOATÒMIC

## A. ENERGÍA LLIURE (DEBYE) <sup>(10)</sup>

1. Recordem que l'energia lliure de Helmholtz en tot sistema ve definida per

$$F=U-TS$$

verificant-se que

$$TdE-dU=d\mathfrak{S}$$

essent  $\mathfrak{C}$  el treball exterior.

Si prenem com a variables independents la T i una altra, el volum, p. e, tindrem, suposant el volum constant,

$$\frac{\delta F}{\delta T} dT = \left( \frac{\delta U}{\delta T} - T \frac{\delta S}{\delta T} \right) dT - SdT$$

o bé 
$$\frac{\delta F}{\delta T} dT = -d\mathfrak{S}_{(v=\text{const.})} - SdT$$

d'on 
$$\frac{\delta F}{\delta T} = -S.$$

Així, coneixent F en funció de T i  $v$ , es pot calcular desseguida l'entropia i fins l'energia interna, puix

$$U=F+TS=F-T \frac{\delta F}{\delta T}$$

Suposant ara, una transformació isotèrmica, tindrem

$$\frac{\delta F}{\delta v} dv = \frac{\delta U}{\delta v} dv - T \frac{\delta S}{\delta v} dv = -d\mathfrak{F}_{T=\text{const.}} = -p dv$$

d'on 
$$\frac{\delta F}{\delta v} = -p$$

ço que'ns dóna la pressió a què té lloc la transformació. Recordant que, segons la teoria dels quanta, l'entropia d'un electrón és:

$$S = Kl \cdot \sum_0^{\infty} e^{-\frac{n\epsilon}{KT}} + \frac{U}{T}$$

tindrem 
$$F = -KTl \cdot \sum e^{-\frac{n\epsilon}{KT}}$$

o bé 
$$F = KTl \cdot \left( 1 - e^{-\frac{\epsilon}{KT}} \right)$$

2. Si escalfem un còs sòlid es dilata, explicant-se això amb la hipotesi segons la qual les molècules vibren. Si les vibracions fossin simètriques respecte a la posició d'equilibri, el sòlid no podria augmentar de volum, puix les posicions mitjanes de les molècules foren sempre les mateixes. Això ens diu que en dites vibracions hi ha alguna complicació, p. e. que la força elàstica que actua sobre cada molècula no pot ésser funció senzillament linial de la distancia. Admetem que dita força és funció qualsevol d'aquesta, la suposarem desenrotllable y desenrotllada per la fórmula de Mac-Laurin i pendrem diversos termes, fins a les potències segona o tercera (p. e.). En aquesta suposició, la vibració és dissimètrica i per aquest motiu pot explicar-se perfectament la dilatació dels còssos. Així resulta que l'energía potencial

de la molècula és de la forma  $Kx^2 + K'x^3$  quan la força és funció quadràtica de  $x$ . Despreciant el terme en  $x^3$ , tenim el moviment harmònic. Ara bé, suposant petita la dissimetria, és fàcil veure que, *pel càlcul de l'energia*, pot pendre's amb molta aproximació sols el terme que correspon al moviment harmònic.

3. Suposem, ara, amb Debye que el còs sòlid és constituït per un nombre molt gran de ressonadors o electrons del tipus estudiat en la teoria dels quanta, i sigui  $N$  aqueix nombre. Suposarem que l'energia potencial d'oscil·lació dels mateixos *pel càlcul de l'energia* sigui funció quadràtica de llurs posicions relatives. Es pot demostrar (\*) que en cada oscil·lador la oscil·lació es compon de la suma de  $3N$  oscil·lacions. Introduïrem en lloc de les coordenades relatives dels oscil·ladors,  $3N$  noves coordenades que siguin funcions lineals de les antigues, de manera que l'energia potencial i la cinètica puguin expressar-se com a suma de quadrats. Si designem per  $q_1, q_2, q_3 \dots q_n$  aquestes noves coordenades, es tindrà

$$U = K_1 q_1^2 + K_2 q_2^2 + \dots + K_{3N} q_{3N}^2$$

i

$$\mathfrak{E} = q_1'^2 + q_2'^2 + \dots + q_{3N}'^2$$

i les equacions de Lagrange se convertiran en

$$\frac{d^2 q_n}{dt^2} + K_n q_n = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots, 3N.$$

Segons aquestes equacions diferencials cada coordenada té una freqüència pròpia  $\nu_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots, 3N$ ).

Considerem el sòlid en el zero absolut; els ressonadors estaran tots en la seva posició d'equilibri.

Quan el còs és escalfat, els àtoms se belluguen i co-

---

(\*) Vegi's la nota al final de la Conferència.

mencen a oscil·lar asimètricament al voltant de posicions *variables amb la temperatura* per causa de la qual variabilitat el còs se dilata.

*Les freqüències d'aquests moviments vibratoris són funcions de la dilatació  $\Delta$  del còs.*

Al escalfar el còs li comuniquem energia que's troba en els moviments dels àtoms, però en virtut de la dilatació, si la pressió exterior no és nul·la, *executa a l'ensem un treball*. La sola existència de la pressió o tensió exterior, independentment de tota elevació de temperatura, representa ja una certa energia potencial acumulada en el còs. En el zero absolut, quan els àtoms són en repòs, l'existència d'una tensió  $p$  que dilata el còs d'una quantitat  $\Delta_0$  representa la acumulació d'una quantitat d'energia  $\mathcal{E}_0$  que es pot evaluar de la manera següent. El treball extern necessari per la dilatació  $\Delta_0$  és  $p \frac{\Delta_0}{2}$  ja que la pressió comença per ésser 0 i acaba per ésser  $p$ , per tant podem suposar aproximadament que la variació de volum té lloc a la pressió  $\frac{p}{2}$ . Introduint el coeficient de compresibilitat a 0° absolut,  $\kappa_0 = \frac{\Delta_0}{pV_0}$  essent  $V_0$  el volum inicial, resultarà

$$\mathcal{E}_0 = \frac{\Delta_0^2}{2V_0\kappa_0}$$

Quan el còs es dilata escalfant-se, i és sotmès a la tensió  $p$  a la fi de la dilatació  $\Delta$ , cal tenir compte, al calcular l'energia  $\mathcal{E}$ , de les dues energies, la calorífica i la purament mecànica. Quant a aquesta última, val, com ja hem dit,

$$\frac{\Delta^2}{2V_0\kappa_0}$$

Queda la part d'energia purament calorífica deguda a les vibracions, que es pot considerar com la suma de les energies corresponents a cada una de les coordenades oscil·lants calculades segons la teoria dels quanta. Així l'energia lliure corresponent a la coordenada  $q_n$ , de freqüència  $\nu_n$ , serà, tenint present que  $\epsilon = h\nu$ ,

$$F_\nu = KT l. \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_n}{KT}} \right)$$

L'energia lliure corresponent al moviment vibratori, serà, doncs,

$$KT \sum_{n=0}^{n=3N} l. \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_n}{KT}} \right)$$

en la qual  $\nu_n$  és funció de  $\Delta$ , puix ja s'ha quedat que segons la dilatació varien les vibracions atòmiques. L'energia lliure total serà,

$$F = \frac{\Delta^2}{2V_0 \kappa_0} + KT \sum_{n=1}^{n=3N} l. \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_n}{KT}} \right)$$

Aquesta fórmula es pot simplificar, puix com que  $N$  és molt gran, i del càlcul resulta que el nombre de oscil·lacions de freqüència inferior a  $\nu$ , essent  $\nu_{\max}$  la corresponent a la freqüència màxima, és  $Z = \frac{3N\nu^3}{\nu_{\max}^3}$ , el nombre de oscil·lacions de freqüència compresa entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$ , serà  $dZ = \frac{9N\nu^2}{\nu_{\max}^3} d\nu$  i la  $\Sigma$  anterior es podrà convertir en un integral. Així tindrem

$$F = \frac{\Delta^2}{2\kappa_0 V_0} + \frac{9NKT}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \nu^2 l. \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{KT}} \right) \nu d\nu.$$

Posem, per simplificar,  $\theta_1 = \frac{h\nu_{\max}}{K}$  quantitat homogè-

nia amb una temperatura, i que anomenarem temperatura crítica. Aquesta quantitat depèn essencialment de la energia calorífica o vibratoria per figurar  $v_{\max}$  en ella.

Debye relaciona  $v_{\max}$  amb  $\Delta$  per la fórmula empírica

$$\theta_i = \theta_o \left( 1 - a \frac{\Delta}{V_o} + \frac{6}{2} \frac{\Delta^2}{V_o^2} \right)$$

en què l'índex  $o$  fa referència al zero absolut. La bondat d'aquesta fórmula no té altra comprovació que l'acord dels fets amb les conseqüències que d'ella poden lògicament deduir-se. Les constants  $\theta_o$ ,  $a$  i  $b$  són característiques de la substància.

## B. EQUACIONS D'ESTAT

Segons les fórmules aduïdes en començar aquesta conferència, l'energia interna  $U$  serà, posant  $\frac{h\nu}{KT} = \xi$ ,  $x = \frac{\theta_i}{T}$ ,

$$U = \frac{\Delta^2}{2 \kappa_o V_o} + 9NK\theta_i \left\{ \frac{1}{x} l. (1 - e^{-x}) - \frac{3}{x^4} \int_0^x \xi^2 l. (1 - e^{-\xi}) d\xi \right\}$$

Aquesta equació té la forma

$$U = f(\Delta, T)$$

és a dir, és l'equació calòrica d'estat.

El valor de la pressió serà

$$\begin{aligned} p &= - \frac{\delta F}{\delta \Delta} = - \frac{\Delta}{\kappa_o V_o} - 9NK \frac{d\theta_i}{d\Delta} \left\{ \frac{1}{x} l. (1 - e^{-x}) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{3}{x^4} \int_0^x \xi^2 l. (1 - e^{-\xi}) d\xi \right\} \\ &= - \frac{\Delta}{\kappa_o V_o} + \frac{1}{V_o} \left( a - b \frac{\Delta}{V_o} \right) 9NK\theta_o \left( \frac{T}{\theta_i} \right)^4 \int_0^{\frac{\theta_i}{T}} \frac{\xi^3 d\xi}{e\xi - 1} \end{aligned}$$



Aquesta és la equació ordinària d'estat,

Escrivint  $\frac{\theta_0}{T} = x_0$  i desenrotllant U i  $p$  segones potències de  $\frac{\Delta}{V_0}$ , es troba

$$\begin{aligned}
 U = & \frac{9NKT}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} + 9NKTa \frac{\Delta}{V_0} \left\{ \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \right\} \\
 & + 9NKT \frac{\Delta^2}{V_0^2} \left\{ \frac{V_0}{18 x_0 NKT} - \frac{a^2}{2} \frac{x_0^2 e^{x_0}}{(e^{x_0} - 1)^2} - \frac{3a^2 - b}{2} \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \right. \\
 & \quad \left. + \frac{12a^2 - 3b}{2} \frac{1}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \right. \\
 & \quad \left. pV_0 = a \frac{9NKT}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \right. \\
 & \left. - \frac{\Delta}{V_0} \left\{ \frac{V_0}{x_0} - (4a^2 - b) \frac{9NKT}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} + a^2 9NKT \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \right\} \right.
 \end{aligned}$$

Suposem que el còs es dilata a la pressió atmosfèrica. En aquest cas,  $p=0$  i la última equació dóna la dilatació en funció de la temperatura. En primera aproximació per a temperatures baixes, més senzillament,

$$\frac{\Delta}{V_0} = a \frac{x_0}{V_0} \frac{9NKT}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \quad a x_0 = \frac{U_0}{V_0}.$$

Aquesta fórmula confirma la llei de Grüneisen: *el coeficient de dilatació,  $\left(\frac{d\Delta}{dT}\right)$ , és proporcional a la calor específica  $\frac{\delta U}{\delta T}$ .*

El valor d'aquesta, és, en general, segons el valor de U,

$$c_v = 3NK \left[ \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right].$$

El valor de N3K és 5,955, representant-lo per  $c_\infty$  per correspondre a  $T = \infty$ , tindrem

$$\frac{c_v}{c_\infty} = \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}.$$

Aquesta fórmula indica que *la calor específica de còssos sòlits monoatòmics és una funció universal de  $x$  o sigui de  $\frac{T}{\theta_r}$* , és a dir, per tots els dits còssos és la mateixa.

Per a temperatures baixes, és a dir, valors grossos de  $x$ , és pot substituir  $x$  per  $\infty$  en el límit de la integral, la qual desenrotllada en serie i calculada dóna la fórmula

$$\frac{c_v}{c_\infty} = 77,938 \frac{T^3}{\theta_r^3}$$

és a dir, *a temperatures baixes, la calor específica dels còssos sòlits monoatòmics és proporcional al cube de la temperatura absoluta*. Aquesta llei, fins quantitativament, s'acorda amb els resultats experimentals molt més que les lleis que s'havien donat previament.

El valor de  $U$ , per a temperatures baixes és proporcional a la quarta potencia de  $T$ .

Si a un còs se li aplica una pressió uniforme en tots sentits  $p$ , l'augment de volum és com ja hem dit

$$\Delta = -V_0 \kappa_0 p.$$

Comparant amb el valor trobat de  $\Delta$  resulta que el moviment calorífic donaria lloc a una pressió dirigida a fora igual a

$$a \frac{U_0}{V_0}.$$

Les fórmules anteriors permeten el càlcul de la compressibilitat a una temperatura qualsevol segons la fórmula

$$\frac{1}{\kappa} = -V \frac{dp}{dV} = -(V_0 + \Delta) \frac{dp}{d\Delta}$$

A molt baixes temperatures, resulta

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_0} \frac{3\pi^4}{5} \frac{NK\theta_0}{V_0} (4a^2 - a - b) \frac{T^4}{\theta_0^4}.$$

El factor  $4a^2 - a - b$  és positiu, per la qual cosa resulta de la fórmula que la compressibilitat augmenta al créixer la temperatura.

Existeix una relació directa entre  $\theta_r$  i les constants elàstiques, puix  $\theta_r$  depèn de  $\nu_{\text{màx}}$ , i aquest freqüència màxima de l'espectre de les vibracions depèn així mateix de l'elasticitat del còs sòlid, de manera que  $\nu_{\text{màx}}$  es pot calcular en funció de la densitat, compressibilitat i constant de Poisson  $\sigma$  (relació de la contracció transversal a l'allargament). Resulta d'això una comprovació de la teoria, ja que els valors de  $\theta_r$  es poden calcular adés valent-se de la fórmula de les calors específiques substituint-hi els resultats numèrics de  $c$  i  $T$  que dona la experimentació, adés calculantse a partir dels valors de les constants elàstiques. Els dos valors de  $\theta_r$  aixís calculats ofereixen realment molta semblança.

## NOTA

### *Sobre l'espectre de les vibracions atòmiques d'un còs sòlid i sobre la densitat de dit espectre*

Per resoldre aquest problema, Debye suposa el còs de naturalesa continua, en troba les vibracions propies, que per ésser contínues seràn infinitas i en pren les  $3N$  de més baixa freqüència. Realment el procediment és sols aproximat i les fórmules donades en la conferència no es poden considerar vàlides per a altes temperatures en què les ondes engendrades siguin comparables a les distàncies entre dos àtoms. Debye considera no obstant justificat son artifici per l'acord que obté amb la experimentació.

El problema queda referit a un problema d'Elasticitat en el qual no entrarem aquí (\*). Sols direm que per fer el càlcul, Debye suposa el còs esfèric amb les condicions límits de ésser nuls els moviments en la superfície. Les equacions ordinaries de l'elasticitat dinàmica en el cas de moviments periòdics porten a equacions a derivades parcials respecte les coordenades que han de ésser resoltes tenint en compte les condicions als límits, les quals determinen les freqüències de l'espectre de vibracions propies, com en una corda vibrant.

Un cop trobat l'espectre, o siguin les diverses freqüències, defineix Debye el grau de llibertat com la meitat del nombre de constants que son necessaries per a definir un estat determinat d'oscil·lació en què les freqüències siguin totes inferiors a un cert límit. Aquest és el número que resulta proporcional a  $\nu^3$ .

---

(\*) Vegi's Debye *Annalen der Physik*, 1909, volum 30 i 1912, volum 39.

## TAULA DE CONSTANTS ATÒMIQUES

Valor de la constant de Avogadro o nombre d'àtoms continguts en la molècula-gram (16 gr. d'oxigen, 18 gr. d'aigua, etc.).

- a) Deduit del moviment brownià,  $68,5 \times 10^{22}$ .
- b) Deduit de la teoria de la difusió de Einstein,  $69 \times 10^{22}$ .
- c) Deduit de observacions de opalescència en el veinatge de punt crític,  $75 \times 10^{22}$ .

Altres mesures a Radioactivitat, Radiació i Electricitat porten a valors del mateix ordre. Els més exactes són els deduits de mesures radioactives i del estudi del moviment directe de partícules materials carregades de un número sencer d'electrons, les quals porten a valors més petits que'ls anteriors compresos entre 57 a  $65 \times 10^{22}$ .

Massa d'un àtom de hidrogen  $1,64 \times 10^{-24}$  gr.

(La de una molècula de qualsevol substància s'obté multiplicant el número anterior pel pes molecular.)

### Diàmetre molecular.

|                |                         |
|----------------|-------------------------|
| Ehlem .....    | $33 \times 10^{-9}$ cm. |
| Argon .....    | 25                      |
| Clor .....     | 19                      |
| Heli .....     | 17                      |
| Aire .....     | 28                      |
| Oxigen .....   | 26                      |
| Nitrogen ..... | 28                      |
| Aigua .....    | 21                      |

### Velocitats mitjanes de les molècules.

|                         |                  |
|-------------------------|------------------|
| Per l'aire .....        | 485 m. per segon |
| » l'àcid carbònic ..... | 392              |
| » l'oxigen .....        | 461              |
| » l'hidrogen .....      | 1843             |
| » l'èter .....          | 302              |
| » l'aigua .....         | 614              |

### Camí lliure entre dos cops (a 0° i 760 mm. de pressió).

|                         |                                    |
|-------------------------|------------------------------------|
| Per l'aire .....        | 95 $\mu\mu$ (millonèssimes de mm.) |
| » l'àcid carbònic ..... | 66                                 |
| » l'oxigen .....        | 102                                |
| » l'hidrogen .....      | 180                                |
| » l'aigua .....         | 65                                 |

Distància entre dos plans successius  $d(100)$  de molècules en el cas de la sal  $CINa$   $2,80 \times 10^{-8}$  cm.

Els planos 110 i 111 disten respectivament  $\sqrt{2}$  i  $\frac{\sqrt{3}}{2}$  vegades més.

Quantum elemental d'electricitat:

$$e = 1,59 \times 10^{-19} \text{ coulombs}$$

$$= 4,77 \times 10^{-10} \text{ unitats electrostàtiques C. G. S.}$$

$$= 1,59 \times 10^{-20} \text{ » electromagnètiques »}$$

Càrrega transmesa per equivalent  $96540$  coulombs.

Relació de la càrrega elèctrica a la massa material:  $\frac{e}{m_0}$ :

Raigs  $\alpha$  .....  $5 \times 10^8$  unitats E. M., C. G. S. (Es casi la mitat del valor que correspon al transport d'electricitat positiva per l'hidrogen electrolític.)

Raigs  $\beta$  .....  $1,75 \times 10^7$  unitats E. M., C. G. S. (Reduït a la velocitat zero.)

Raigs catòdics.  $1,75 \times 10^7$  unitats E. M., C. G. S. (Reduït, es a dir per raigs lents.)

Càrrega elèctrica.

Raigs  $\alpha$  .....  $3,0 \times 10^{-10}$  (Casi el doble de quantum).

Raigs  $\beta$  .....  $1,59 \times 10^{-20}$  (El quantum).

Raigs catòdics .....  $1,59 \times 10^{-20}$

En els raigs  $\beta$  o catòdics la dependència entre  $\frac{e}{m}$  i la velocitat  $v = \varphi \times 3 \times 10^{10}$  cm., seg. és

$$\frac{e}{m} = \frac{e}{m_0} \sqrt{1 - \varphi^2}$$

$m_0$  correspon a  $\varphi = 0$ .

Nombre de partícules  $\alpha$  emeses per 1 gr. de radi pur:  $34 \times 10^{10}$ .

Magnetó gram  $1123,5$  unitats C. G. S.!

Magnetó gram elemental o magnetó  $16,4 \times 10^{-22}$  C. G. S.

Nombre de magnetons de l'àtom de ferro: 1.

» » » » » níquel: 3.

Constant de Boltzmann  $K = 1,47 \times 10^{-16}$  erg.

Constant de Planck  $h = 6,55 \times 10^{-27}$  erg-segón.

(Paschen i Gerlach admeten el valor  $7,10 \times 10^{-27}$  per a la constant de Planck).

# BIBLIOGRAFÍA

## LLIBRES

- 1 DALTON. — *Grundlagen der Atomtheorie; Ostwalds Klassiker*, Leipzig, 1889.
- 2 NERNST. — *Traité de Chimie Générale*, Paris, 1911.
- 3 BOLTZMANN. — *Vorlesungen über Gastheorie*, Leipzig, 1896 i 1898.
- 4 JEANS. — *The dynamical Theory of gases*, Cambridge, 1904.
- 5 BOLTZMANN i NABL. — *Kinetische Theorie der Materie: Enciclopedia Teubner*, tomo V<sub>1</sub>, Leipzig, 1907.
- 6 GIBBS. — *Elementary principles in Statistical Mechanics*, New-York, 1902.
- 7 EHRENFEST, (C. i T.) — *Begriffliche Grundlagen der Statistischen Auffassung in der Mechanik: Enciclopedia Teubner*, tomo IV<sub>2</sub>, Leipzig, 1912.
- 8 PLANCK. — *Vorlesungen über Wärmestrahlung*, Leipzig, 1913.
- 9 MAX PLANCK. — *Acht Vorlesungen über Theoretische Physik*, Leipzig, 1910.
- 10 PLANCK, DEBYE, NERNST, SMOLUCHOWSKY, SOMMERFELD, LORENTZ. — *Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität*, Leipzig, 1914.
- 11 JELLISSEK. — *Physikalische Chemie der Gasreaktionen*, Leipzig, 1913.
- 12 SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE. — *Les idées modernes sur la constitution de la matière*, Paris, 1913.
- 13 LORENTZ. — *Gesammelte Abhandlungen*, Leipzig, 1907.
- 14 BRAGG. — *X Rays and Crystal Structure*, Londres, 1915.