



# 4300259 – Termodinâmica

## Temperatura e Calor Específico

# Temperatura

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V}$$

– Sólido de Einstein: ( $V = \text{constante}$ ):  $\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{dS}{dU}$

– Sólido de Einstein Macroscópico ( $N, q \gg \gg 1$ ):  $T = \frac{\hbar\omega_0}{k_B} \frac{1}{\ln\left[1 + \frac{N}{q}\right]}$

– Sólido de Einstein Macroscópico: equilíbrio térmico e limite de altas temperaturas ( $q \gg N$ )

$$T_1 = T_2 \Rightarrow \frac{U_1}{N_1} = \frac{U_2}{N_2} \qquad T \approx \frac{1}{k_B} \frac{q\hbar\omega_0}{N} = \frac{1}{k_B} \frac{U}{N}$$

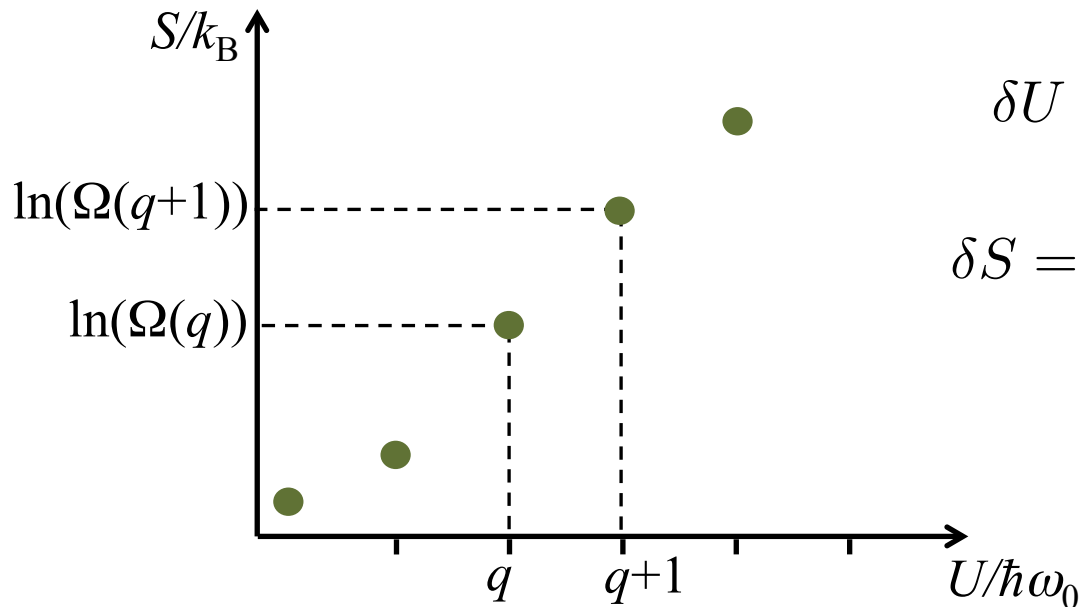
# Sólido de Einstein

- A menor variação de energia interna do sólido de Einstein é  $\delta U = \hbar\omega_0$ , onde  $\delta q = 1$ . No limite macroscópico, é razoável tomar  $\delta U \approx dU$ .
- Para sólidos nanoscópicos, poderemos aproximar derivadas por diferenças finitas relacionadas a  $\delta q = 1$ :

$$\frac{1}{T} \approx \frac{\delta S}{\delta U} \implies T \approx \frac{\delta U}{\delta S}$$

$$\delta U = U(q+1) - U(q) = \hbar\omega_0$$

$$\delta S = k_B \ln(\Omega(q+1)) - k_B \ln(\Omega(q))$$



# Sólidos de Einstein em Contato Térmico

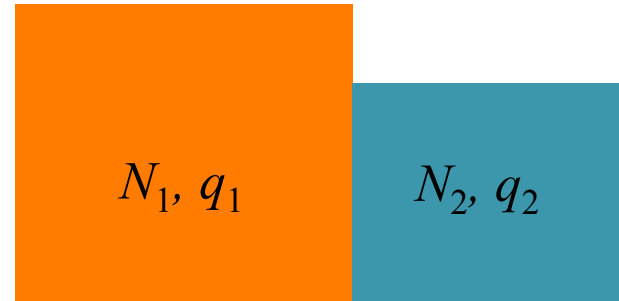
– Admitindo que o sistema seja suficientemente grande para tomar derivadas, poderemos considerar as temperaturas de dois blocos em contato:

– Temperatura do bloco A:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{dS_1}{dU_1}$$

– Temperatura do bloco B:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{dS_2}{dU_2}$$



– Sendo  $q = q_1 + q_2 = \text{constante}$  a energia (número de quanta) do sistema formado pelos dois blocos, será interessante notar que:

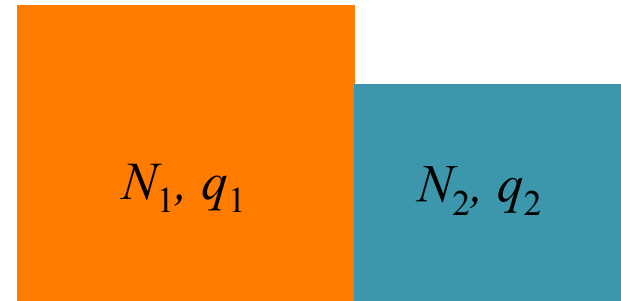
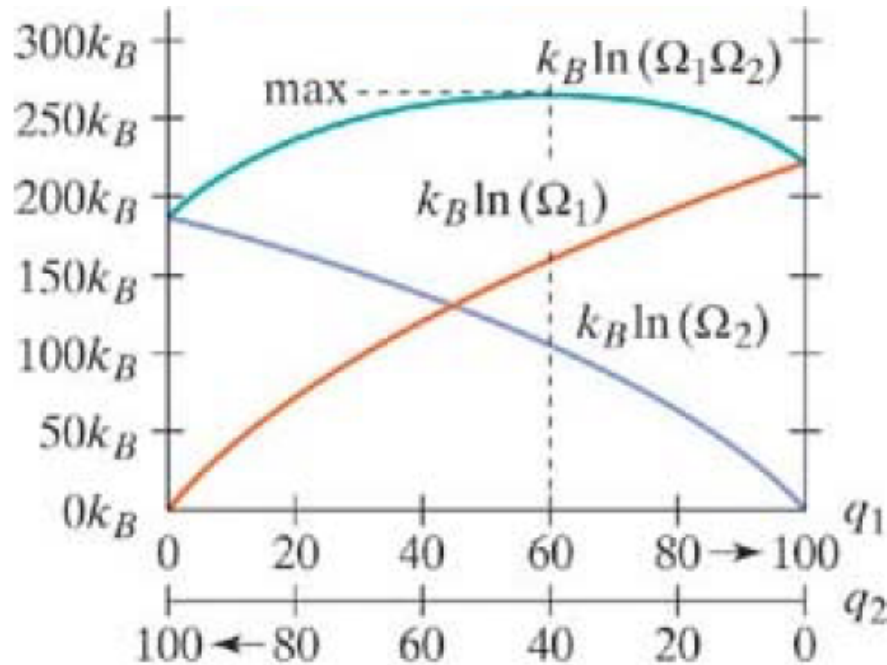
$$\frac{1}{T_2} = \frac{dS_2}{dU_2} = \frac{dS_2}{dq_2} \frac{dq_2}{dU_2} = \frac{1}{\hbar\omega_0} \frac{dS_2}{dq_2}$$

$$\frac{dS_2}{dq_2} = \frac{dS_2}{dq_1} \frac{dq_1}{dq_2} = \frac{dS_2}{dq_1} \frac{d(q - q_2)}{dq_2} = -\frac{dS_2}{dq_1}$$

Portanto:

$$\frac{1}{T_2} = -\frac{1}{\hbar\omega_0} \frac{dS_2}{dq_1}$$

## Sólidos de Einstein em Contato Térmico

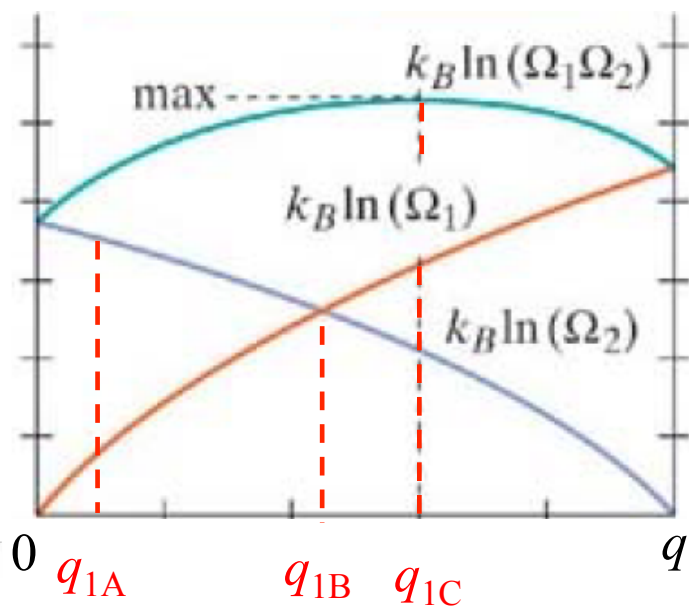


– No macroestado mais provável, a entropia do sistema é máxima:

$$\frac{dS}{dq_1} = 0 \Rightarrow \frac{1}{\hbar\omega_0} \frac{dS_1}{dq_1} + \frac{1}{\hbar\omega_0} \frac{dS_2}{dq_1} = 0 \Rightarrow \frac{dS_1}{dq_1} - \frac{dS_2}{dq_2} = 0$$

$$\boxed{\frac{dS}{dq_1} = 0 \Rightarrow \frac{dS_1}{q_1} = \frac{dS_2}{dq_2} \Rightarrow T_1 = T_2}$$

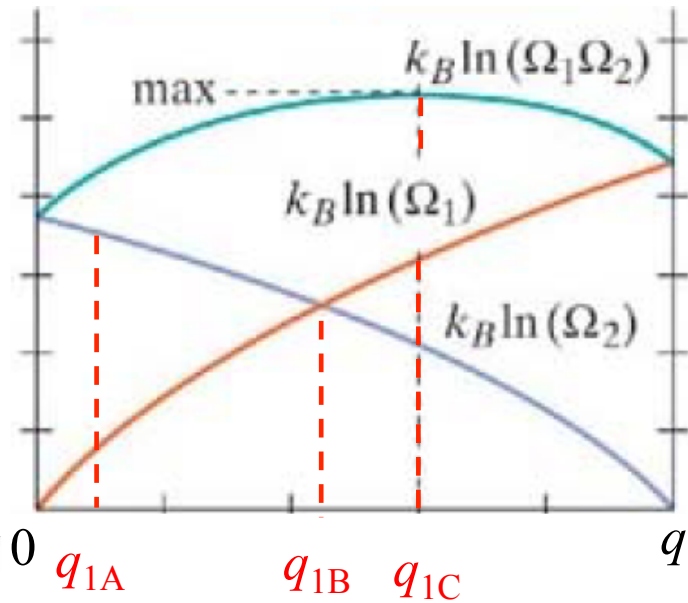
– **Exercício:** Os números de osciladores dos blocos 1 e 2 não são conhecidos, mas as curvas das entropias  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S = S_1 + S_2$  são mostradas no gráfico abaixo em função do número de quanta no bloco 1 ( $q_1$ ), variando no intervalo  $0 < q_1 < q$ . Quais das afirmações abaixo são verdadeiras?



Em  $q_1 = q_{1A}$ , notamos que a curva laranja tem maior inclinação, em módulo, que a curva azul. Portanto,  $T_1 < T_2$ .

Em  $q_1 = q_{1B}$ , as temperaturas dos blocos são iguais.

Em  $q_1 = q_{1C}$ , as temperaturas dos blocos são iguais.



Em  $q_1 = q_{1A}$ , a inclinação da curva laranja é maior que a da curva azul (em módulo). Portanto:

$$\frac{dS_1}{dU_1} > -\frac{dS_2}{dU_1} = \frac{dS_2}{dU_2} \Rightarrow$$

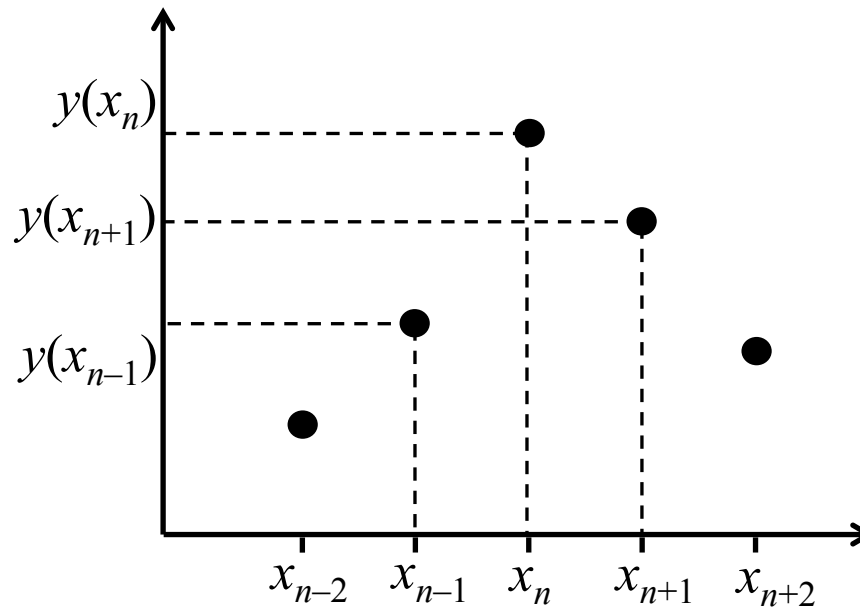
$$\Rightarrow \frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_1 < T_2$$

Em  $q_1 = q_{1B}$ , as entropias dos blocos são iguais, mas em geral isso não têm relação com as temperaturas. Estas se tornam iguais em  $dS/dq_1 = 0$  ( $q_{1C}$ ).

OBS: Uma outra maneira de concluir que  $T_1 < T_2$  em  $q_1 = q_{1A}$  é perceber que o máximo da entropia do sistema ( $dS/dq_1$ ), que corresponde a  $T_1 = T_2$ , ocorre à direita de  $q_{1A}$ , isto é,  $q_{1C} > q_{1A}$ .

## Diferenças Finitas Centrais

– A figura abaixo mostra uma função  $y(x)$  conhecida sobre uma rede de pontos igualmente espaçados,  $x_{n+1} - x_n = \Delta x = \text{constante}$ .



– A seguir indicaremos uma maneira simples e precisa de estimar, numericamente, a derivada  $dy/dx$  no ponto  $x = x_n$ .



## Diferenças Finitas Centrais

– Diferenças Finitas podem ser tomadas à direita, à esquerda, ou mesmo centrais. Os erros indicados abaixo podem ser rigorosamente demonstrados.

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x_n} = \frac{f(x_{n+1}) - f(x_n)}{\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x)$$

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x_n} = \frac{f(x_n) - f(x_{n-1}))}{\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x)$$

$$\left. \frac{df}{dx} \right|_{x_n} = \frac{f(x_{n+1}) - f(x_{n-1}))}{2\Delta x} + \mathcal{O}((\Delta x)^2)$$

– Para  $\Delta x \rightarrow 0$ , as diferenças finitas centrais são bem mais precisas!

**Exercício:** No modelo de Einstein para o tungstênio (W) é razoável adotar a constante elástica  $k_e = 360 \text{ N/m}$ . A massa molar desse metal é 185 g.

São dadas as constantes universais:

$$\hbar = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ Js}, N_A = 6.0221 \times 10^{23}, k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}.$$

(a) Calcule o quantum de energia do tungstênio.

(b) Preencha os espaços em branco (não os sombreados) da tabela abaixo.

| $q$ | $\Omega$ | $U(\text{J})$ | $S(\text{J/K})$ | $\delta U(\text{J})$ | $\delta S(\text{J/K})$ | $T(\text{K})$ |
|-----|----------|---------------|-----------------|----------------------|------------------------|---------------|
| 20  | 4.91e26  |               |                 |                      |                        |               |
|     |          |               |                 |                      |                        |               |
| 21  | 4.44e27  |               |                 |                      |                        |               |
|     |          |               |                 |                      |                        |               |
| 22  | 3.85e28  |               |                 |                      |                        |               |

(c) Estime também a temperatura  $q = 21$ .

(a)  $\hbar\omega_0 = [k_e/m]^{1/2} = 3.610 \times 10^{-21}$  J. (b) A coluna da energia interna deve ser preenchida com  $U = q\hbar\omega_0$ , enquanto a da entropia, com  $S = k_B \ln(\Omega)$ . As variações  $\delta U$  e  $\delta S$  nos pontos médios, podem ser obtidas dos valores correspondentes a  $q = 20$  e  $21$ , e também  $q = 21$  e  $22$ . Assim, as temperaturas (nos pontos médios) podem ser obtidas por diferenças centrais:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{S(q=21) - S(q=20)}{U(q=21) - U(q=20)} \quad \frac{1}{T_3} = \frac{S(q=22) - S(q=21)}{U(q=22) - U(q=21)}$$

| $q$ | $\Omega$ | $U(\text{J})$ | $S(\text{J/K})$ | $\delta U(\text{J})$ | $\delta S(\text{J/K})$ | $T(\text{K})$ |
|-----|----------|---------------|-----------------|----------------------|------------------------|---------------|
| 20  | 4.91e26  | 7.220e-20     | 8.486e-22       |                      |                        |               |
|     |          |               |                 | 3.610e-21            | 0.304e-22              | 118.8         |
| 21  | 4.44e27  | 7.581e-20     | 8.790e-22       |                      |                        |               |
|     |          |               |                 | 3.610e-21            | 0.298e-22              | 121.1         |
| 22  | 3.85e28  | 7.942e-20     | 9.088e-22       |                      |                        |               |

$T_1$

$T_2$

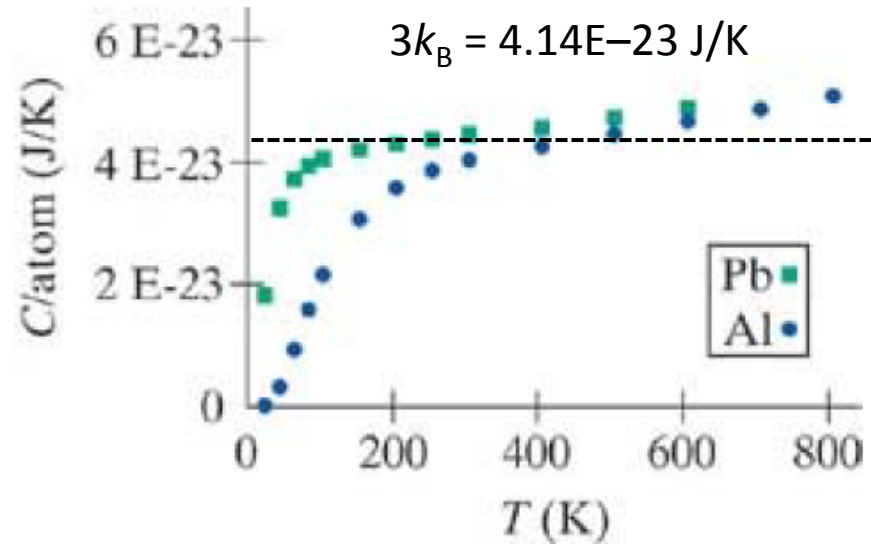
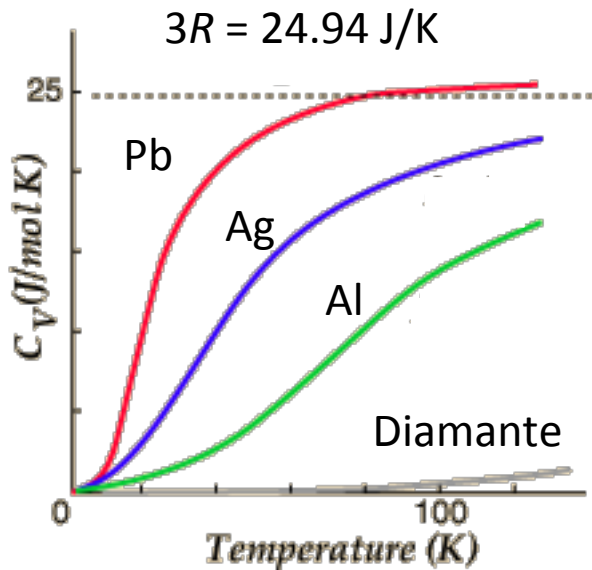
$T_3$

(c) Poderemos utilizar as linhas  $q = 20$  e  $q = 22$ :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{S(q=22) - S(q=20)}{U(q=22) - U(q=20)} \Rightarrow T_2 = 119.9 \text{ K}$$

# Calor Específico: Lei de Dulong-Petit (1819)

Em linguagem moderna, a Lei de Dulong-Petit afirma que, para diversos materiais (sólidos), o calor específico molar ( $C_V^{\text{mol}}$ ), em temperaturas suficientemente altas, se aproxima de  $3R = 24.942 \text{ J/K}$  (ou  $3k_B = 4.142 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  por átomo).



O Teorema de Equipartição (Maxwell, 1859; Boltzmann, 1876) constitui a previsão da Física Clássica, claramente incapaz de descrever a dependência em relação à temperatura,  $C_V(T)$ .

## Calor Específico: Teorema de Equipartição

– A energia de um átomo no Modelo de Einstein, corresponde à energia de um oscilador tridimensional:

$$\epsilon = \left[ \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2 \right] + \left[ \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2y^2 \right] + \left[ \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}m\omega_0^2z^2 \right]$$

– De acordo com o Teorema de Equipartição, a energia interna ( $U$ ) e o calor específico a volume constante de um sólido com  $N_{\text{at}}$  átomos serão:

$$U = N_{\text{at}} \left( 6 \times \frac{1}{2}k_B T \right) = 3N_{\text{at}}k_B T \quad (\text{energia interna})$$

$$C_V = \frac{1}{N_{\text{at}}} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{N_{\text{at}}} \frac{dU}{dT} = \frac{1}{N_{\text{at}}} 3N_{\text{at}}k_B = 3k_B \quad (\text{por átomo})$$

$$C_V^{\text{mol}} = N_A C_V = 3N_A k_B = 3R \quad (\text{por mol})$$

– O Teorema de Equipartição prevê calores específicos *independentes da temperatura*, que concordam com os dados experimentais (Dulong-Petit) apenas em *altas temperaturas*.

# Calor Específico: Sólido de Einstein Macroscópico

$$T = \frac{\hbar\omega_0}{k_B} \frac{1}{\ln\left[1 + \frac{N}{q}\right]}$$

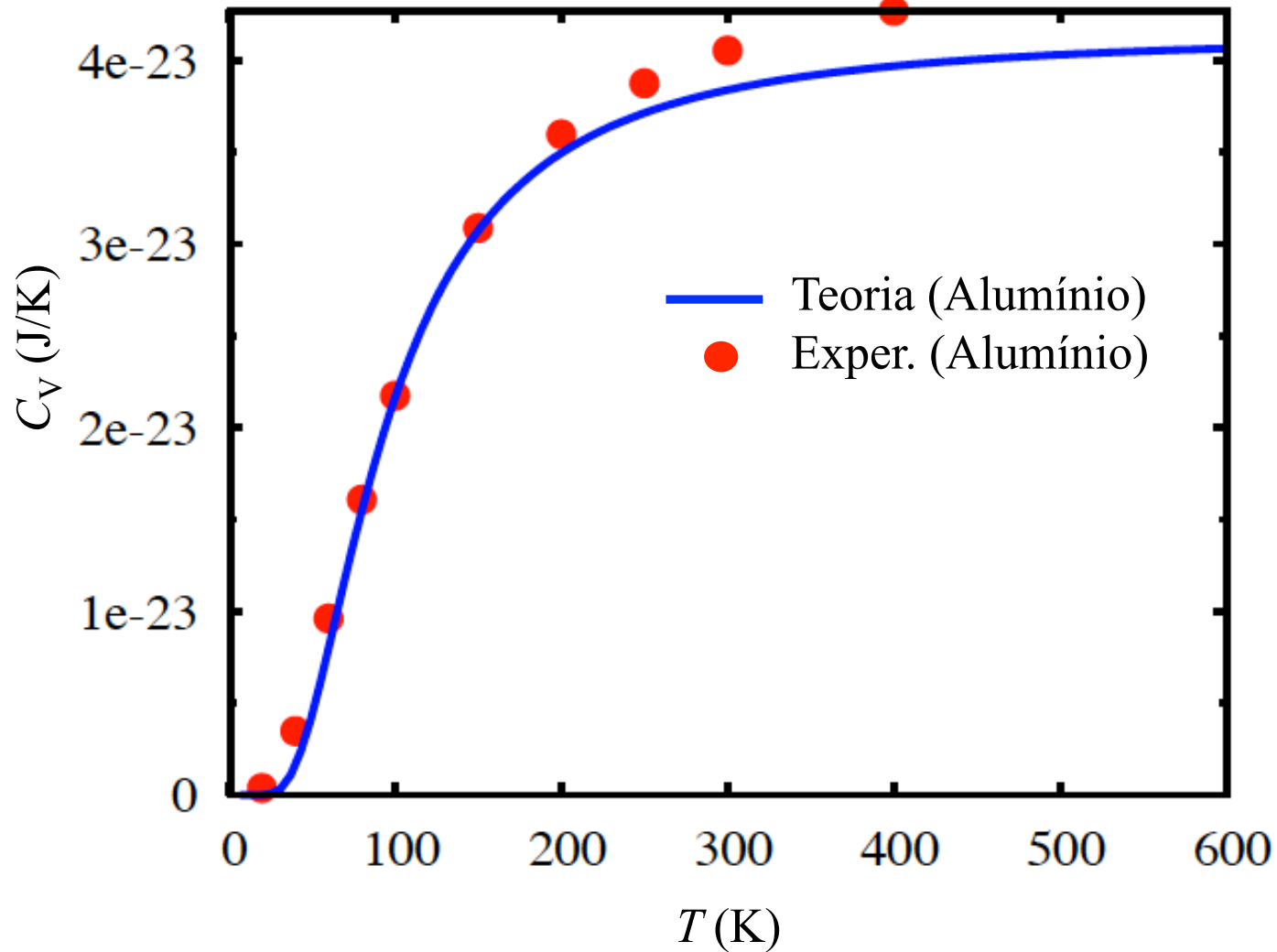
– Substituindo  $U = q\hbar\omega_0$  e  $N = 3N_{\text{at}}$  na expressão acima, e escrevendo a energia interna em função da temperatura:

$$U(T) = \frac{N\hbar\omega_0}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1} = \frac{3N_{\text{at}}\hbar\omega_0}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1}$$

– O calor específico (por átomo) segue imediatamente:

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{1}{N_{\text{at}}} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= 3\hbar\omega_0 \left( -\frac{\hbar\omega_0}{k_B T^2} \right) \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) \frac{(-1)}{\left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \\ &= 3 \frac{(\hbar\omega_0)^2}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)}{\left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \end{aligned}$$

$$C_V = 3 \frac{(\hbar\omega_0)^2}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1\right]^2}$$



# Calor Específico: Sólido de Einstein Macroscópico

$$U(T) = \frac{N\hbar\omega_0}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1} = \frac{3N_{\text{at}}\hbar\omega_0}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1}$$

– Limite de altas temperaturas:

$$\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \ll 1 \implies \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) \approx 1 + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T}$$

– Energia interna (compare com o Teorema de Equipartição):

$$U(T) \approx \frac{3N_{\text{at}}\hbar\omega_0}{\left[\left(1 + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1\right]} = 3N_{\text{at}}k_B T$$

– Calor específico a volume constante por átomo (compare com o Teorema de Equipartição):

$$C_V = \frac{1}{N_{\text{at}}} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \approx \frac{1}{N_{\text{at}}} \frac{d}{dT}(3N_{\text{at}}k_B T) = 3k_B$$