



4302401 – Mecânica Estatística

Ensemble Canônico: Calores Específicos

Referências: Reif, Secs. 7.1, 7.2, 7.5, 7.6, 7.7
Salinas: Cap. 6

Teorema de Equipartição

$$E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = bp_i^2 + E'(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_f)$$

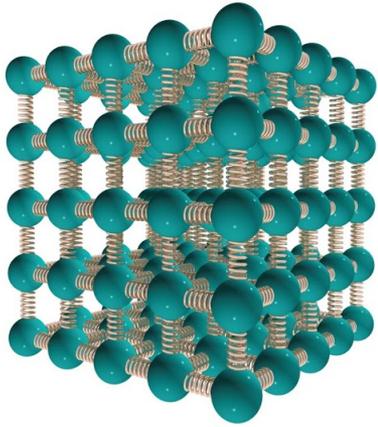
$$\bar{E} = b\overline{p_i^2} + \bar{E}' = \frac{1}{2}k_B T + \bar{E}' \quad (\text{o mesmo vale para termos do tipo } bq_i^2)$$

– **Calor Específico a Volume Constante:** Vamos admitir que a energia de um sistema com N partículas e f graus de liberdade possa ser escrito na forma abaixo, onde b_i são constantes e ζ_i representa uma coordenada ou momento generalizado (q_i ou p_i). Havendo f_q termos quadráticos ($f_q \leq f$):

$$E = \sum_{i=1}^{f_q} b_i \zeta_i^2 + E' \implies \bar{E} = \frac{f_q}{2} k_B T + \bar{E}'$$

– É imediato concluir que:

$$c_V = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{f_q}{N} \frac{k_B}{2} + \left(\frac{\partial \bar{u}'}{\partial T} \right)_V$$



– **Sistema de Osciladores Clássicos:**
 Considerando um oscilador em contato com o reservatório formado pelos demais osciladores:

$$Z_1 = \frac{1}{h_0} \frac{2\pi}{\omega\beta}$$

$$\epsilon = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2$$

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2$$

$$\bar{\epsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

$$\bar{E} = N\bar{\epsilon} = Nk_B T = 3N_{\text{at}} k_B T$$

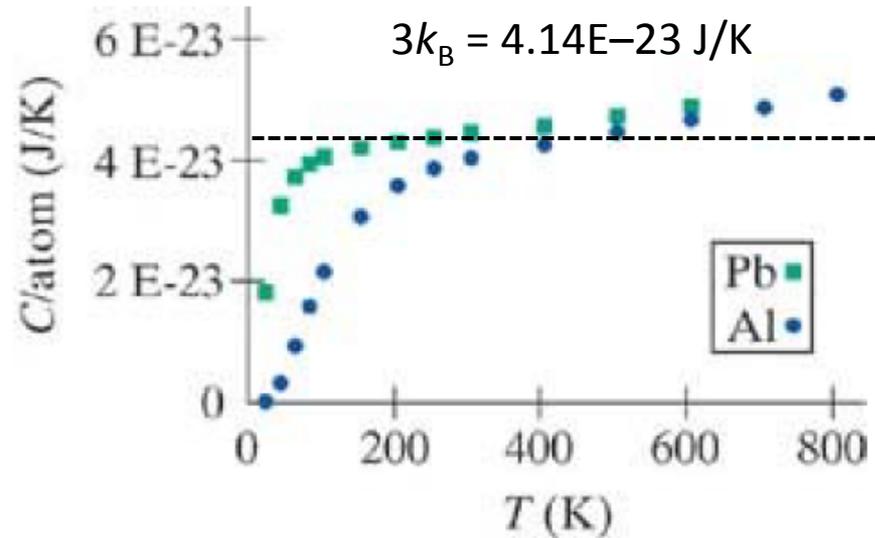
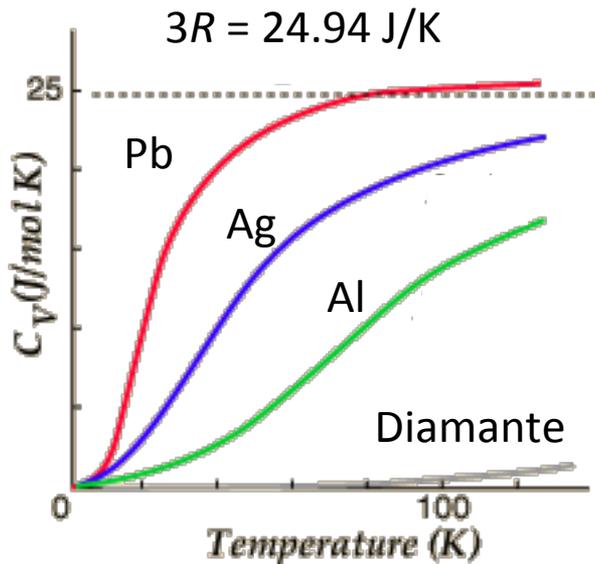
– Portanto, o calor específico a volume constante será ($N = 3N_{\text{at}}$):

$$c_V = \underbrace{\frac{1}{N_{\text{at}}} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V}_{\text{por átomo}} = 3k_B$$

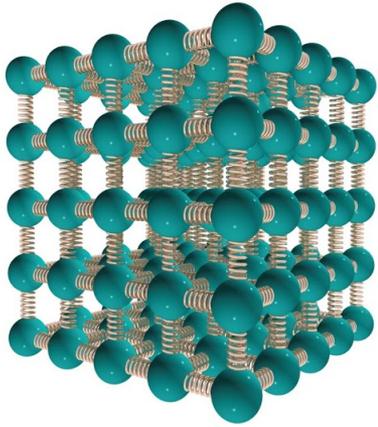
$$C_V = \underbrace{\frac{1}{n} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V}_{\text{por mol}} = 3 \frac{N_{\text{at}}}{n} k_B = 3R$$

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^{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, $C_V(T)$.



– **Sistema de Osciladores Quânticos:** Vamos retomar sólido de Einstein (proposto em 1907), com $N = 3N_{\text{at}}$ osciladores, tomando um deles como sistema em contato com o reservatório composto pelos demais osciladores:

$$\epsilon_n = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + n\right) \quad Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_n} = \frac{e^{-\beta\frac{1}{2}\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$\bar{\epsilon} = -\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right] = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right]$$

$$\bar{E} = N\bar{\epsilon} = N\hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right] \quad \text{Limite de alta temperatura:}$$

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1 \implies \bar{E} \approx Nk_B T = 3N_{\text{at}}k_B T$$

– Calor específico a volume constante (por átomo):

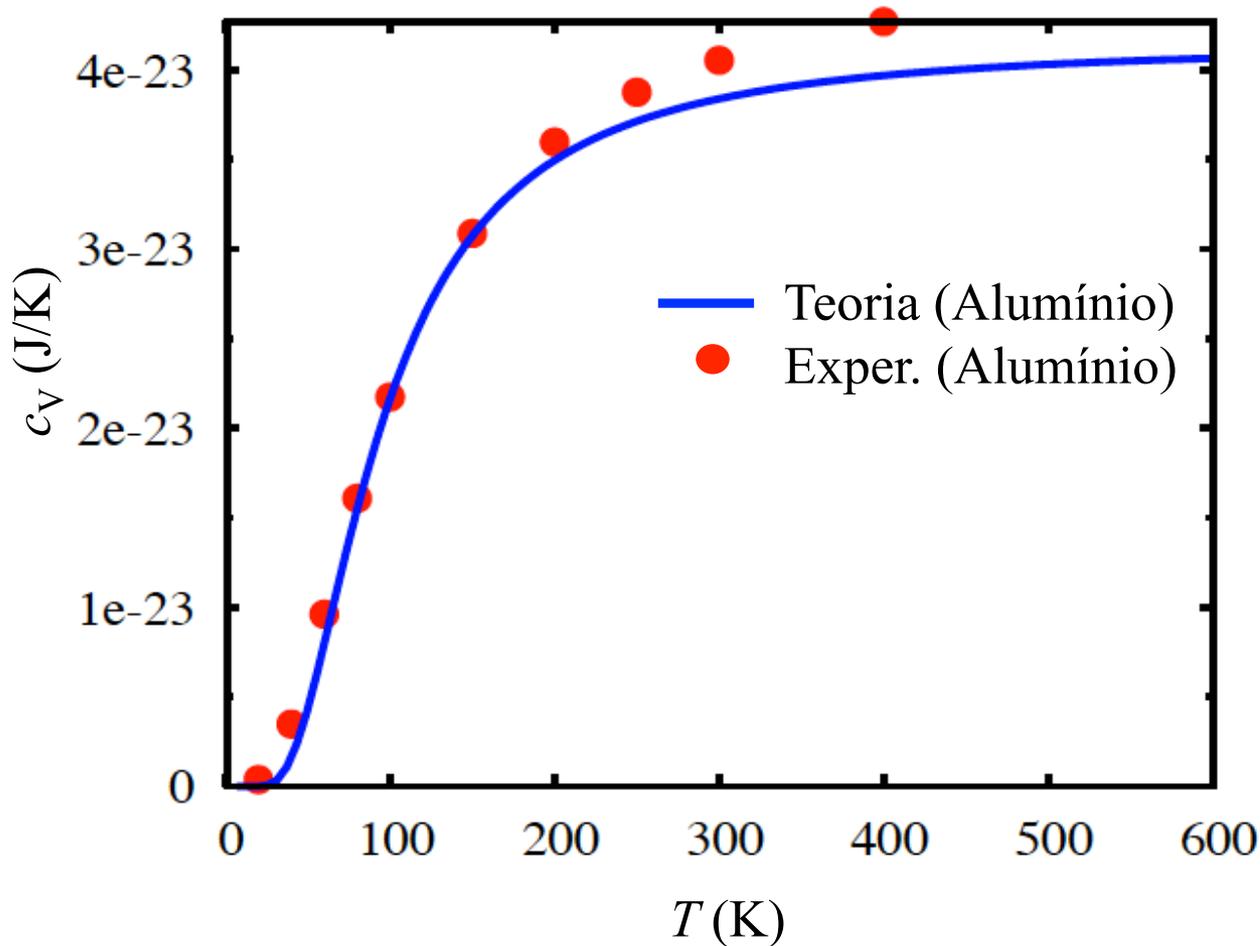
$$c_V = \frac{1}{N_{\text{at}}} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{N}{N_{\text{at}}} \hbar\omega \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right]$$
$$= -3 \frac{\hbar\omega}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right]$$

$$c_V = 3k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (\text{por átomo})$$

$$C_V = N_A c_V = 3R \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \quad (\text{por mol})$$

É usual definir a temperatura de Einstein (Θ_E),
característica de cada material: $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \equiv \frac{\Theta_E}{T}$

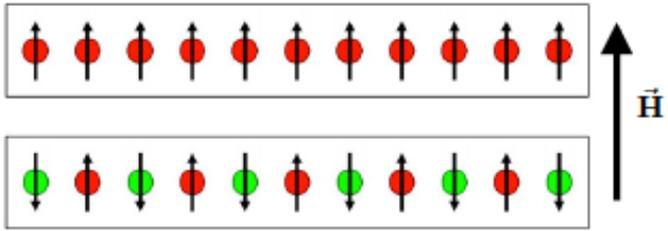
$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1 \implies c_V \approx 3k_B = 4.143 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$



– No limite de alta temperatura, obtemos o resultado clássico (previsão do Teorema de Equipartição).

– Perceba que $3k_B$ é o limite “universal” do modelo de Einstein (não vale apenas para o alumínio)

No modelo de Einstein, o quantum de energia (ou Θ_E) pode ser ajustado aos dados experimentais, sendo uma característica de cada material.



– **Paramagneto Ideal:** A energia média de um sítio, entendido como sistema em contato térmico com um reservatório de spins, foi anteriormente obtida na forma:

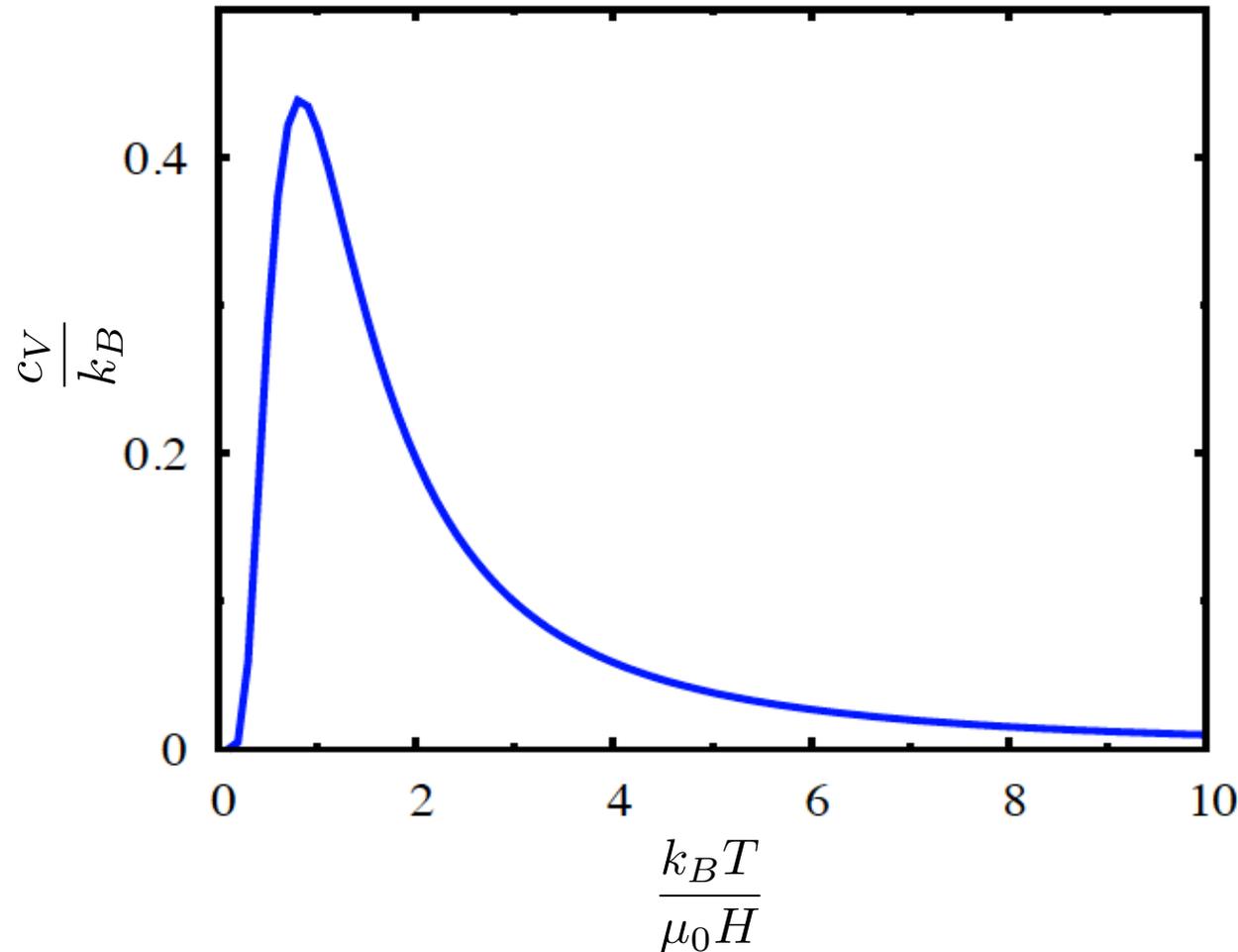
$$Z_1 = \exp(+\beta\mu_0 H) + \exp(-\beta\mu_0 H)$$

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln(Z_1)}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = -\mu_0 H \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{k_B T}\right)$$

O calor específico a volume constante (por sítio) será:

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{1}{N} \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \right)_V = \frac{\mu_0 H}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \tanh(\beta\mu_0 H) \\ &= k_B \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right)^2 \operatorname{sech}^2 \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{\mu_0 H}{k_B T} \ll 1 \implies c_V \approx 0 \quad \frac{\mu_0 H}{k_B T} \gg 1 \implies c_V \approx 0$$



– O limite de alta temperatura **não** deve ser interpretado nos termos do Teorema de Equipartição, pois o spin não tem análogo clássico (não pode ser expresso em termos de coordenadas e momentos generalizados na Mecânica Clássica).

O pico em torno de $k_B T = \mu_0 T$ é chamado *efeito Schottky* ou *anomalia de Schottky* (c_V decresce com a temperatura).

– Em geral, a contribuição de um dado grau de liberdade para o calor específico depende da razão $\Delta\epsilon/k_B T$, onde $\Delta\epsilon$ é o quantum de energia desse grau de liberdade (que pode ser constante ou não). *Grosseiramente*, $k_B T$ caracteriza a energia média por grau de liberdade, de forma que:

$$\frac{\Delta\epsilon}{k_B T} \gtrsim 1 \quad \text{quantização relevante}$$

$$\frac{\Delta\epsilon}{k_B T} \ll 1 \quad \text{quantização irrelevante}$$

– Em geral, o calor específico a volume constante deve *crescer*, desde zero ao limite clássico, em função da temperatura (Teorema de Equipartição, no caso dos termos quadráticos na Hamiltoniana clássica). Denotando por $(\Delta\epsilon)_{\max}$ o maior quantum de energia, dentre todos os graus de liberdade do sistema:

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_V(T) = 0$$

$$\frac{(\Delta\epsilon)_{\max}}{k_B T} \ll 1 \implies c_V(T) \approx c_V^{\text{classico}}$$

– O efeito Schottky é anômalo na medida em que $c_V(T)$ decresce a partir de uma dada temperatura. Porém, cabe observar que:

1) Como o spin não tem análogo clássico (não pode ser expresso em termos de coordenadas e momento generalizados), não há limite clássico bem definido para o paramagneto ideal.

2) A densidade de energia interna do paramagneto tende a um valor máximo ($u = 0$) para temperaturas altas, de forma que o calor específico tende a zero:

$$\frac{\mu_0 H}{k_B T} \ll 1 \implies u(T) \approx -\frac{(\mu_0 H)^2}{k_B T} \implies c_V = k_B \left(\frac{\mu_0 H}{k_B T} \right)^2 \approx 0$$