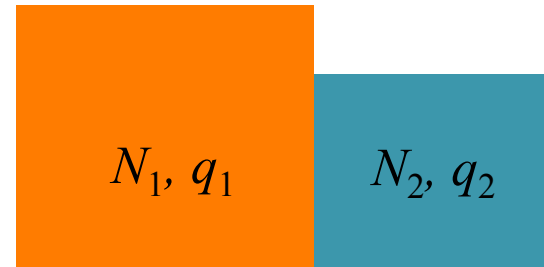
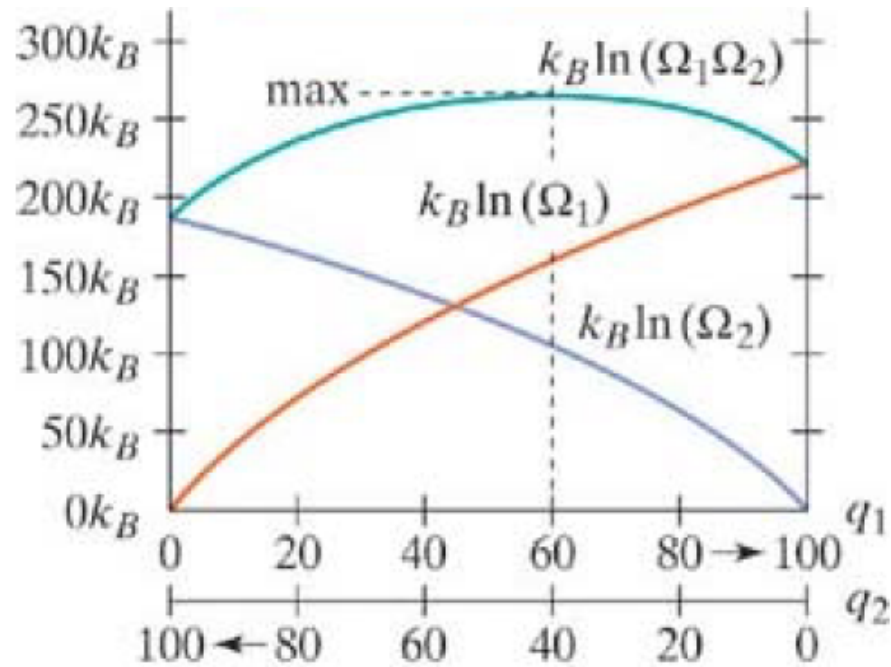




4300259 – Termodinámica

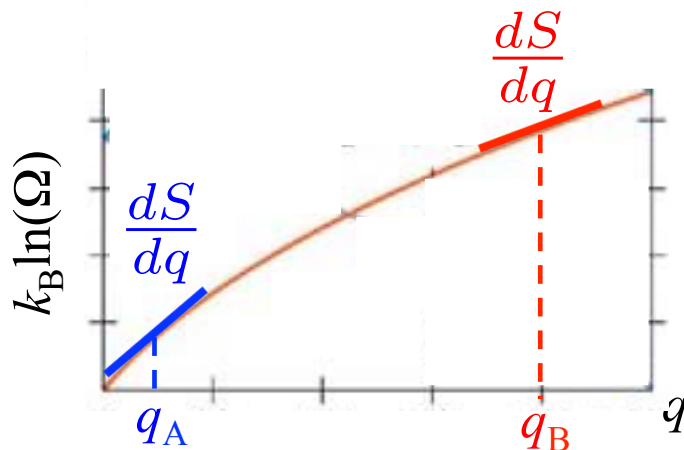
Calor Específico – II

Sólidos de Einstein em Contato Térmico



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

(macroestado de máxima entropia)

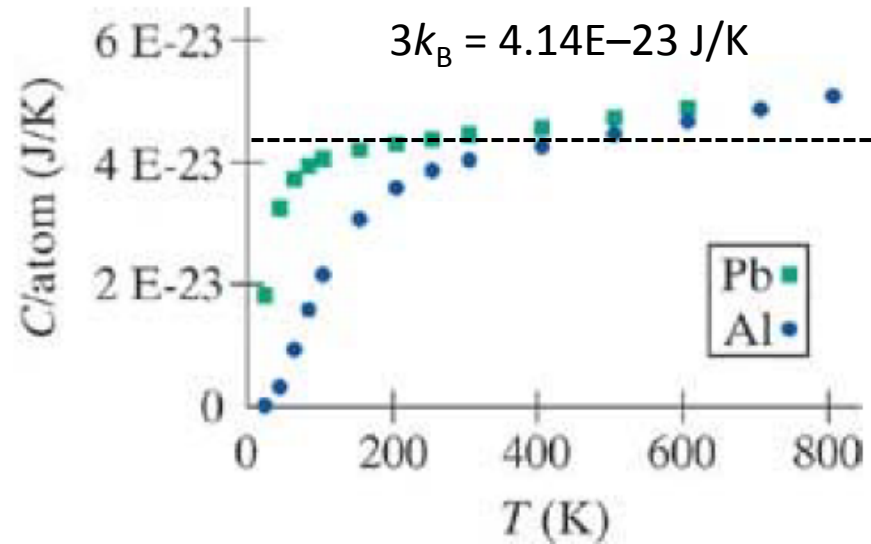
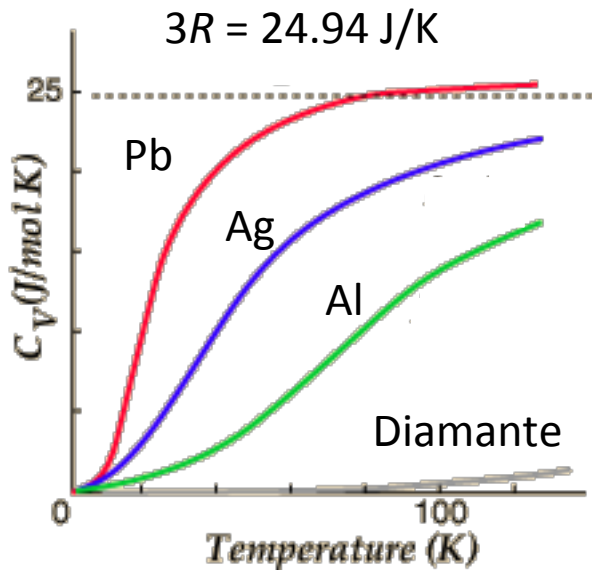


$$\left. \frac{dS}{dq} \right|_{q_A} > \left. \frac{dS}{dq} \right|_{q_B} \Rightarrow T_A < T_B$$

(o inverso da temperatura, T^{-1} , corresponde à inclinação da curva S vs U)

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, $C_V(T)$.

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_{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

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

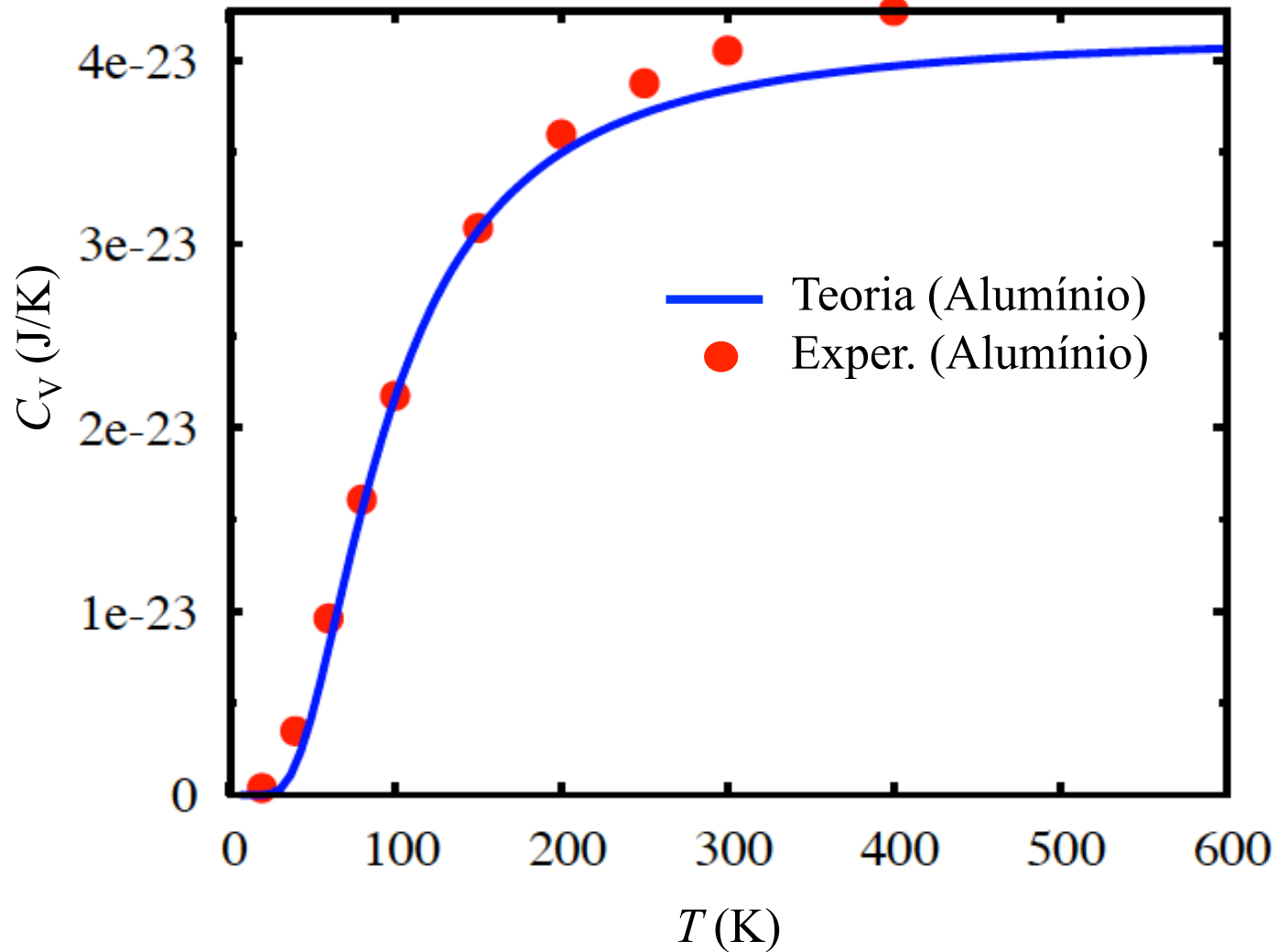
– Substituindo $U = q\hbar\omega_0$ e $N = 3N_{\text{at}}$ na expressão acima, e escrevendo a energia interna em função da temperatura:

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

– 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):

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

Calor Específico e Quantização da Energia

– No limite de altas temperaturas, o quantum de energia se torna desprezível frente a $k_B T$, que caracteriza a energia média por partícula. Sendo a quantização da energia nesse sentido pouco importante, a sistema se aproxima do comportamento clássico (Teorema de Equipartição):

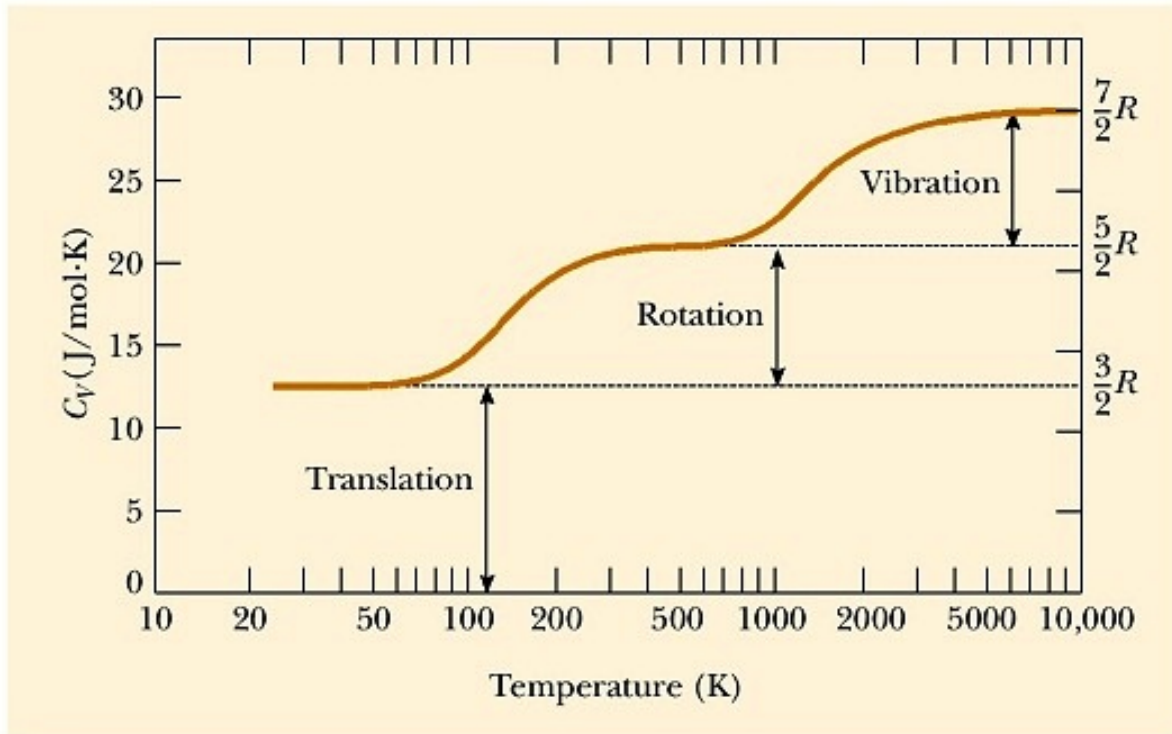
$$\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \ll 1 \implies C_V \approx 3k_B$$

– Recordando o gás ideal, observamos que os quanta ($\Delta\varepsilon$) para os movimentos translacional, rotacional e vibracional são diferentes, valendo, tipicamente, a relação:

$$\Delta\varepsilon_{\text{trans}} \ll \ll \Delta\varepsilon_{\text{rot}} \ll \Delta\varepsilon_{\text{vib}}$$

– Assim, o limite de “altas temperaturas” é atingido primeiro para o movimento translacional ($\Delta\varepsilon_{\text{trans}}/k_B T \ll 1$), depois para o rotacional ($\Delta\varepsilon_{\text{rot}}/k_B T \ll 1$) e só então para o vibracional ($\Delta\varepsilon_{\text{vib}}/k_B T \ll 1$).

Calor Específico: H₂



– Para a molécula de H₂:

$$\Delta\epsilon_{\text{trans}} \sim 10^{-44} \text{ J}$$

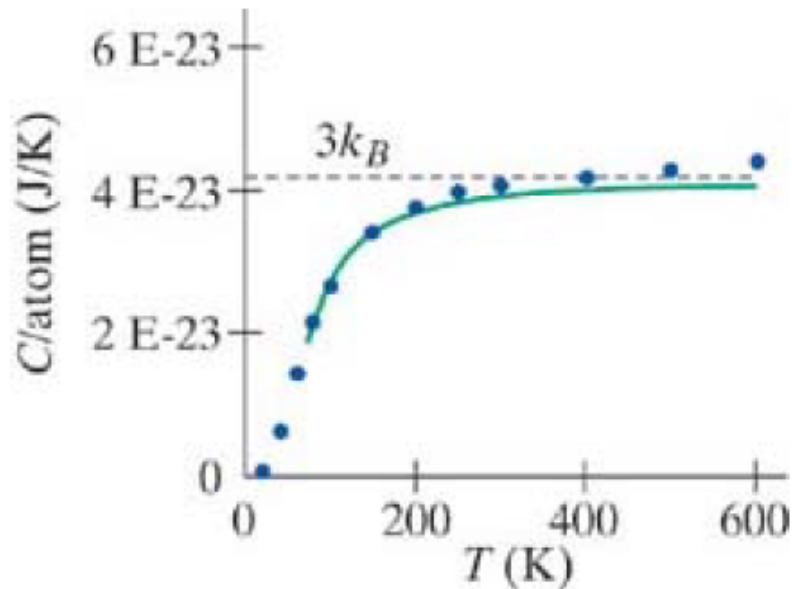
$$\Delta\epsilon_{\text{rot}} \sim 1.209 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\Delta\epsilon_{\text{vib}} = \hbar\omega_0 = 8.742 \times 10^{-20} \text{ J}$$

– Observe também que em temperatura ambiente (300K), temos

$$k_B T = 4.143 \times 10^{-21} \text{ J}$$

Na figura abaixo, obtida para o cobre (Cu), a linha corresponde ao calor específico de um “bloco” nanoscópico, mostrando bom acordo com os dados experimentais. No exercício a seguir, entenderemos como construir a curva. Ao invés de tomar o limite macroscópico, iremos considerar variações discretas na entropia e energia interna.



Exercício: No modelo de Einstein para o alumínio, é razoável adotar o quantum de energia $\hbar\omega_0 = 3.980 \times 10^{-21}$ J. A tabela abaixo mostra, para um sistema nanoscópico com 35 átomos, o número de microestados (Ω) em função do número de quanta (q). Dado: $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ J/K.

q	Ω	$S(\text{J/K})$	$U(\text{J})$	$T(\text{K})$	$U(\text{J})$	$C_V(\text{J/K})$
9	5.970e12					
10	6.806e13					
11	7.115e14					

Dicas: (i) Preencha as colunas S , U (primeira) e T como no exercício da última aula. Para a temperatura, utilize diferenças finitas centrais tanto para os pontos médios entre $q = 9,10$ e $q = 10,11$, quanto para $q = 10$. (ii) Na segunda coluna de U , interpole a energia interna nos pontos médios entre $q = 9,10$ e $q = 10,11$. (iii) Para estimar o calor específico por átomo, explore também os pontos médios.

		3	4	5	6	7
q	Ω	$S(\text{J/K})$	$U(\text{J})$	$T(\text{K})$	$U(\text{J})$	$C_V(\text{J/K})$
9	5.970e12	4.062e-22	3.582e-20			
				118.5	3.781e-20	
10	6.806e13	4.398e-22	3.980e-20	120.6		2.645e-23
				122.8	4.179e-20	
11	7.115e14	4.722e-22	4.378e-20			

Coluna 3: $S = k_B \ln(\Omega)$

Coluna 4: $U = q\hbar\omega_0$

Coluna 5: $T = \frac{\Delta U}{\Delta S}$

Coluna 6: $U = \frac{1}{2}[U(q+1) + U(q)]$

Coluna 7: $C_V = \frac{1}{N_{\text{at}}} \frac{\Delta U}{\Delta T}$

(equivalente a interpolar a função $U = \hbar\omega_0 q$ no centro do intervalo)

Em um diagrama $C_V(T)$, semelhante ao mostrado no slide anterior ao exercício, lançaríamos o ponto destacado em vermelho. Perceba que $C_V = 2.65\text{e-}23 \text{ J/K} < 3k_B$ em torno de 120 K.