4300259 – Termoestatística

Temperatura

e

Equilíbrio Térmico

Temperatura

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

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

– Sólido de Einstein Macroscópico (N,q >>> 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 ($q >> N$)

$$T_1 = T_2 \Rightarrow \frac{U_1}{N_1} = \frac{U_2}{N_2}$$

(mesmo quantum)

$$T \approx \frac{1}{k_B}\frac{q\hbar\omega_0}{N} = \frac{1}{k_B}\frac{U}{N}$$

($q >> N$)

Sólido de Einstein

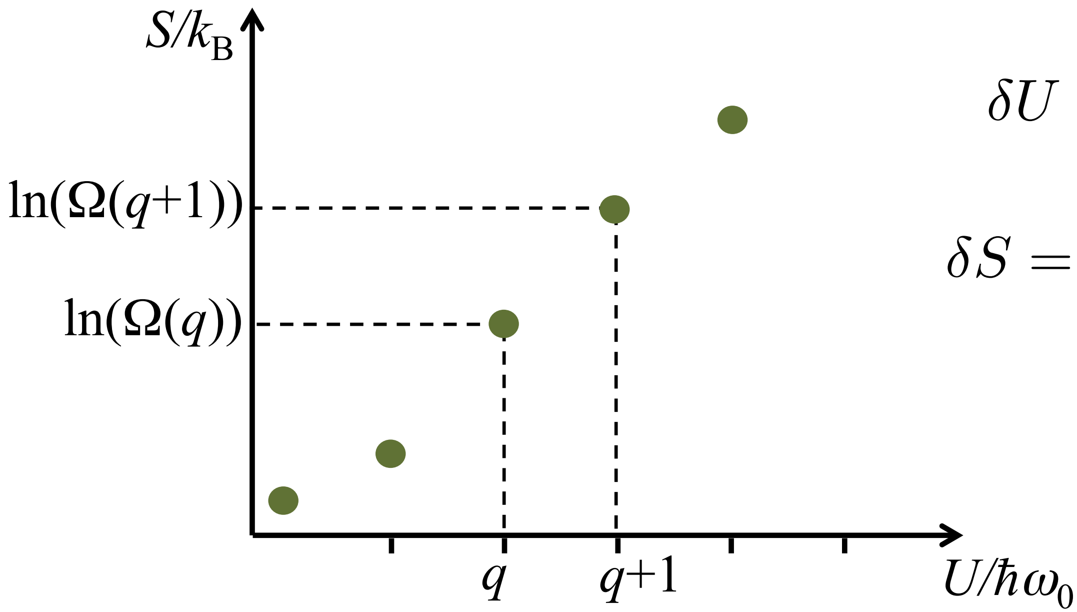
– A menor variação de energia interna do sólido de Einstein é $\delta U = \hbar\omega_0$, onde $\delta q = 1$. No limite macroscópico, é razoável tomar $\delta U \approx d$U.

– Para sólidos nanoscópicos, poderemos aproximar derivadas por diferenças finitas relacionadas a $\delta q = 1$:

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

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

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

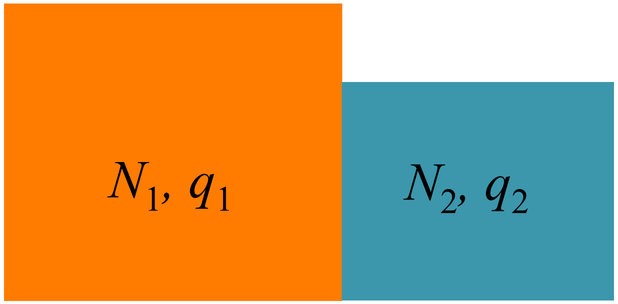


Sólidos de Einstein em Contato Térmico

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

– Temperatura do bloco 1:

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



– Temperatura do bloco 2:

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

– Sendo $q = q_1 + q_2 =$ *constante* a energia (número de quanta) do sistema formado pelos dois blocos, percebemos que, matematicamente, q_1 e q_2 (número de quanta em cada bloco) não são variáveis independentes.

$$q_1 = q - q_2 \implies \frac{dq_1}{dq_2} = \frac{dq}{dq_2} - \frac{dq_2}{dq_2} = -1$$

– Assim como na última aula, vamos utilizar a Regra da Cadeia para derivar a entropia em relação à energia interna:

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

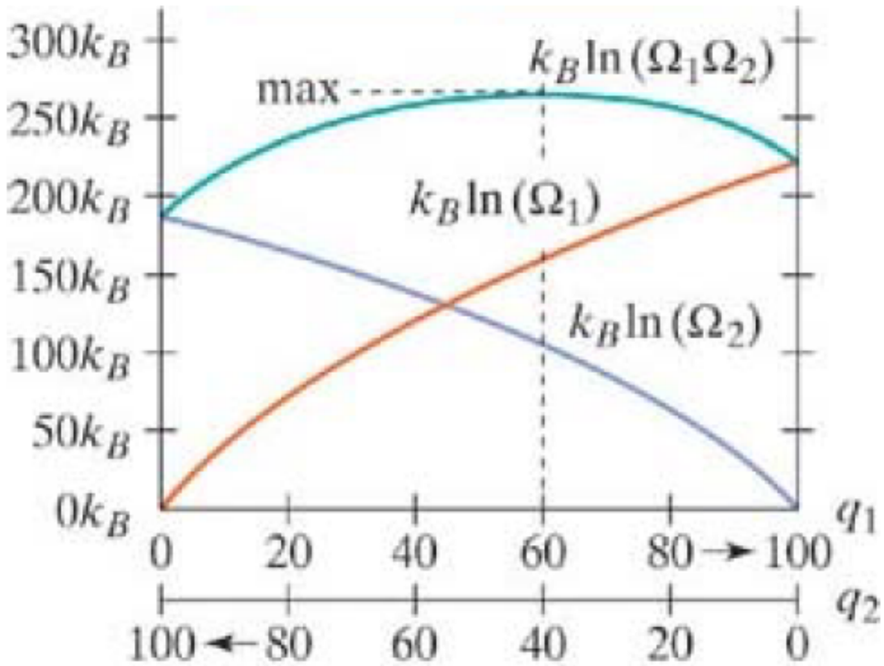
– Será útil, na discussão que segue, expressar a entropia do bloco 2 em relação ao número de quanta do bloco 1:

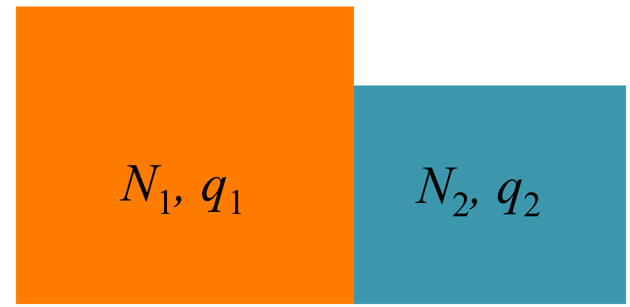
$$\frac{dS_2}{dq_2} = \frac{dS_2}{dq_1}\frac{dq_1}{dq_2} = -\frac{dS_2}{dq_1}$$

– Portanto:

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

Sólidos de Einstein em Contato Térmico





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

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

– Continuando:

$$\frac{dS_1}{dq_1} = \frac{dS_2}{dq_2} \Longrightarrow \frac{1}{\hbar\omega_0}\frac{dS_1}{dq_1} = \frac{1}{\hbar\omega_0}\frac{dS_2}{dq_2}$$

– Lembrando que $(dq_1/dU_1) = (dq_2/dU_2) = 1/(\hbar\omega_0)$:

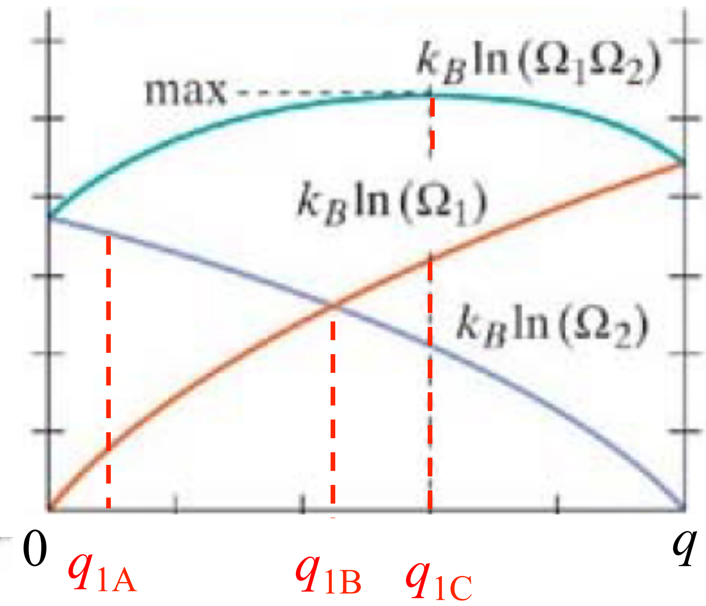
$$\frac{dS_1}{dq_1}\frac{1}{\hbar\omega_0} = \frac{dS_2}{dq_2}\frac{1}{\hbar\omega_0} \Longrightarrow \frac{dS_1}{dq_1}\frac{dq_1}{dU_1} = \frac{dS_2}{dq_2}\frac{dq_2}{dU_2}$$

$$\Longrightarrow \frac{dS_1}{dU_1} = \frac{dS_2}{dU_2}$$

$$\boxed{\frac{dS}{dq_1} = 0 \Longrightarrow T_1 = T_2}$$

– O máximo da entropia ($dS/dq_1 = 0$) corresponde ao equilíbrio térmico entre os blocos ($T_1 = T_2$).

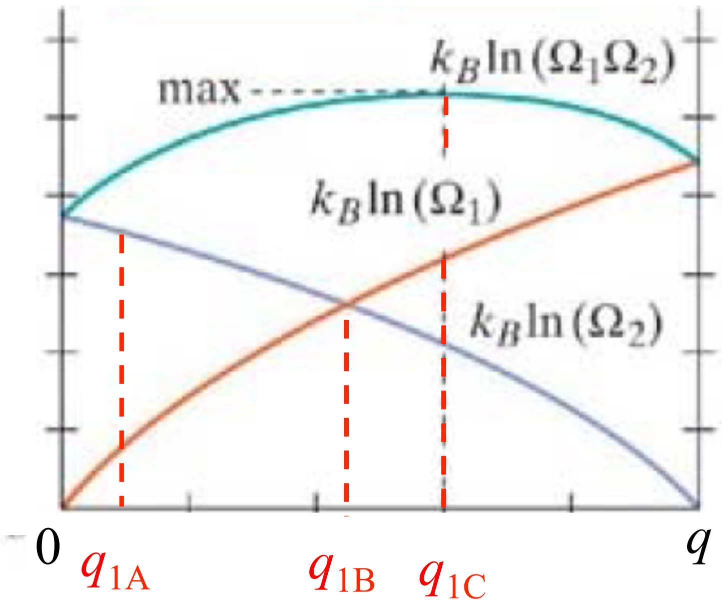
– **Exercício**: Os números de osciladores dos blocos 1 e 2 não são conhecidos, mas as curvas das entropias S_1, S_2 e $S = S_1 + S_2$ são mostradas no gráfico abaixo em função do número de quanta no bloco 1 (q_1), variando no intervalo $0 < q_1 < q$. Quais das afirmações abaixo são verdadeiras?



( ) 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:

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

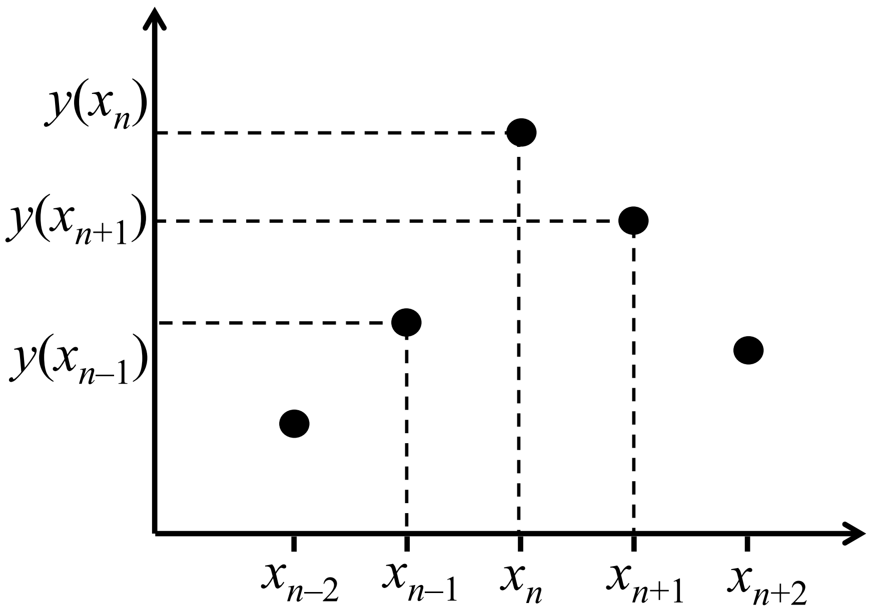
$$\Rightarrow \frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_1 < T_2$$

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, $x_{n+1} - x_n = \Delta x$ = 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.

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

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

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

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

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

São dadas as constantes universais:
$\hbar = 1.0546 \times 10^{-34}$ Js, $N_A = 6.0221 \times 10^{23}$, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ J/K.

(a) Calcule o quantum de energia do tungstênio.
(b) Preencha os espaços em branco (não os sombreados) da tabela abaixo.

q	Ω	U(J)	S(J/K)	δU (J)	δS(J/K)	T(K)
20	4.91e26					
21	4.44e27					
22	3.85e28					

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

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

(a) $\hbar\omega_0 = \hbar[k_e/m]^{1/2} = 3.610\times10^{-21}$ 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 δU e δS 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:

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

q	Ω	U(J)	S(J/K)	δU (J)	δS(J/K)	T(K)	
20	4.91e26	7.220e–20	8.486e–22				
				3.610e–21	0.304e–22	118.8	T_1
21	4.44e27	7.581e–20	8.790e–22				T_2
				3.610e–21	0.298–22	121.1	T_3
22	3.85e28	7.942e–20	9.088e–22				

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

$$\frac{1}{T_2} = \frac{S(q=22) - S(q=20)}{U(q=22) - U(q=20)} = \frac{S(q=22) - S(q=20)}{2\hbar\omega_0} \Rightarrow T_2 = 119.9\,\mathrm{K}$$