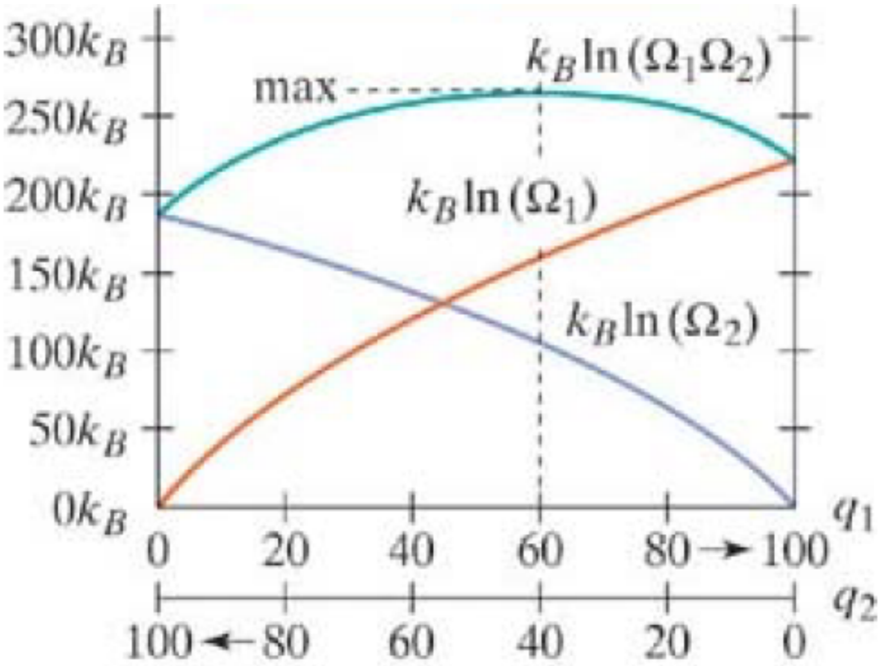
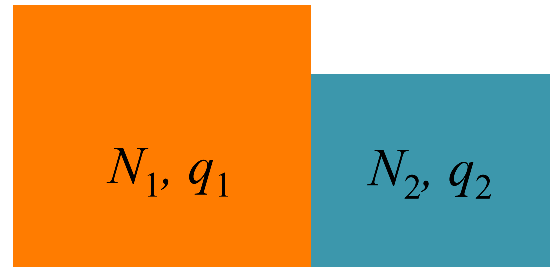
4300259 – Termoestatística

Calor Específico

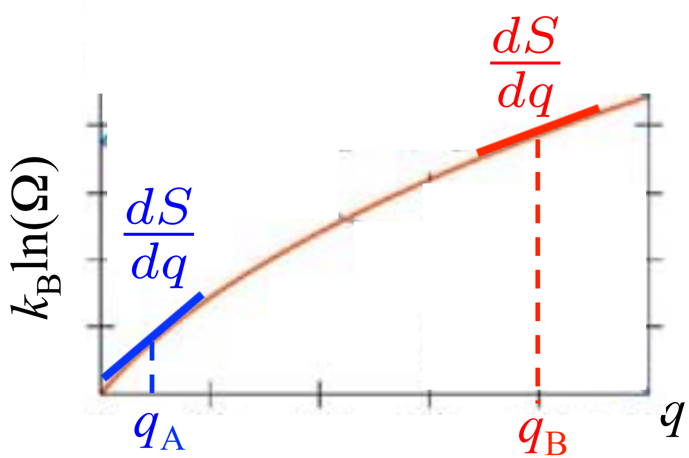
Sólidos de Einstein em Contato Térmico





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

(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)

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

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
21	4.44e27	7.581e–20	8.790e–22			119.9
				3.610e–21	0.298–22	121.1
22	3.85e28	7.942e–20	9.088e–22			

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

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:

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

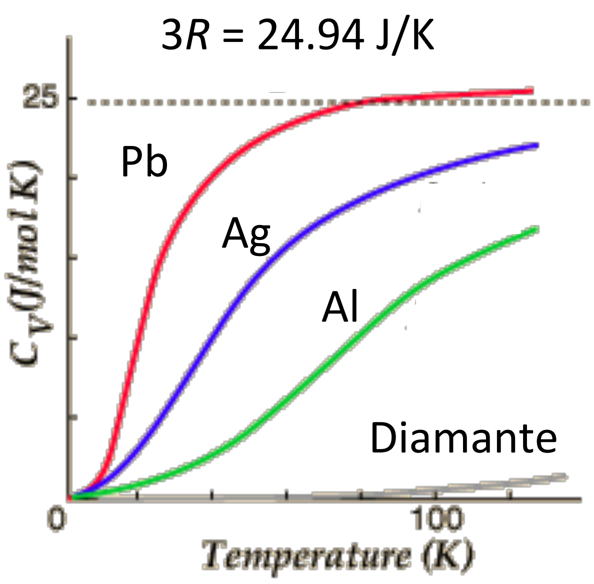
$$C_V = \frac{1}{N_{\text{at}}}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{N_{\text{at}}}\frac{dU}{dT} = \frac{1}{N_{\text{at}}}3N_{\text{at}}k_B = 3k_B \quad \text{(por átomo)}$$

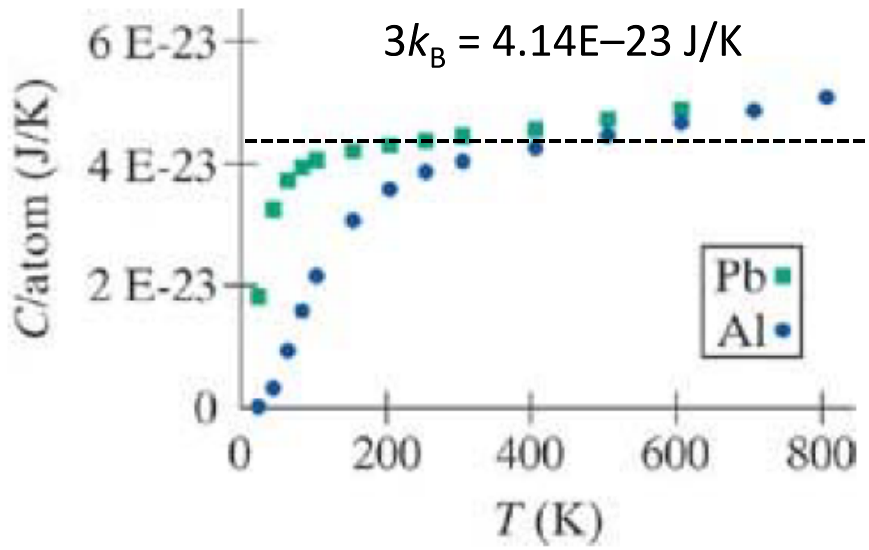
$$C_V^{\text{mol}} = N_AC_V = 3N_Ak_B = 3R \quad \text{(por mol)}$$

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

Calor Específico: 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 J/K (ou $3k_B = 4.142\times10^{-23}$ 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: Sólido de Einstein Macroscópico

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

– Substituindo $U = q\hbar\omega_0$ e $N = 3N_{at}$ 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:

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

Dedução: Iniciando pela energia interna, vamos substituir $N_{at} = N/3$ e $q = U/\hbar\omega_0$ na expressão da temperatura:

$$T = \frac{\hbar\omega_0}{k_B} \frac{1}{\ln\left(1 + \frac{N}{q}\right)} \implies \ln\left(1 + \frac{N}{q}\right) = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \implies$$

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

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

Para obter o calor específico (por átomo), teremos que calcular uma derivada trabalhosa, mas com passagens simples:

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

$$\frac{dU}{dT} = 3N_{\mathrm{at}}\hbar\omega_0 \frac{d}{dT}\left[\frac{1}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1\right)}\right]$$

Há sucessivas aplicações da Regra da Cadeia. Assim, vamos definir:

$$f(T) = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \implies \frac{df}{dT} = -\frac{\hbar\omega_0}{k_B T^2}$$

Ainda:

$$g(f(T)) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1\right] = [\exp(f) - 1] \implies \frac{dg}{dT} = \frac{dg}{df}\frac{df}{dT} \implies$$

$$\frac{dg}{dT} = \frac{d}{df}[\exp(f) - 1]\frac{df}{dT} = \exp(f)\frac{df}{dT} = -\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)\frac{\hbar\omega_0}{k_B T^2}$$

Finalmente:

$$h(g(f(T))) = \left[\frac{1}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1\right)}\right] = \frac{1}{g} \Longrightarrow \frac{dh}{dT} = \frac{dh}{dg}\frac{dg}{dT} \Longrightarrow$$

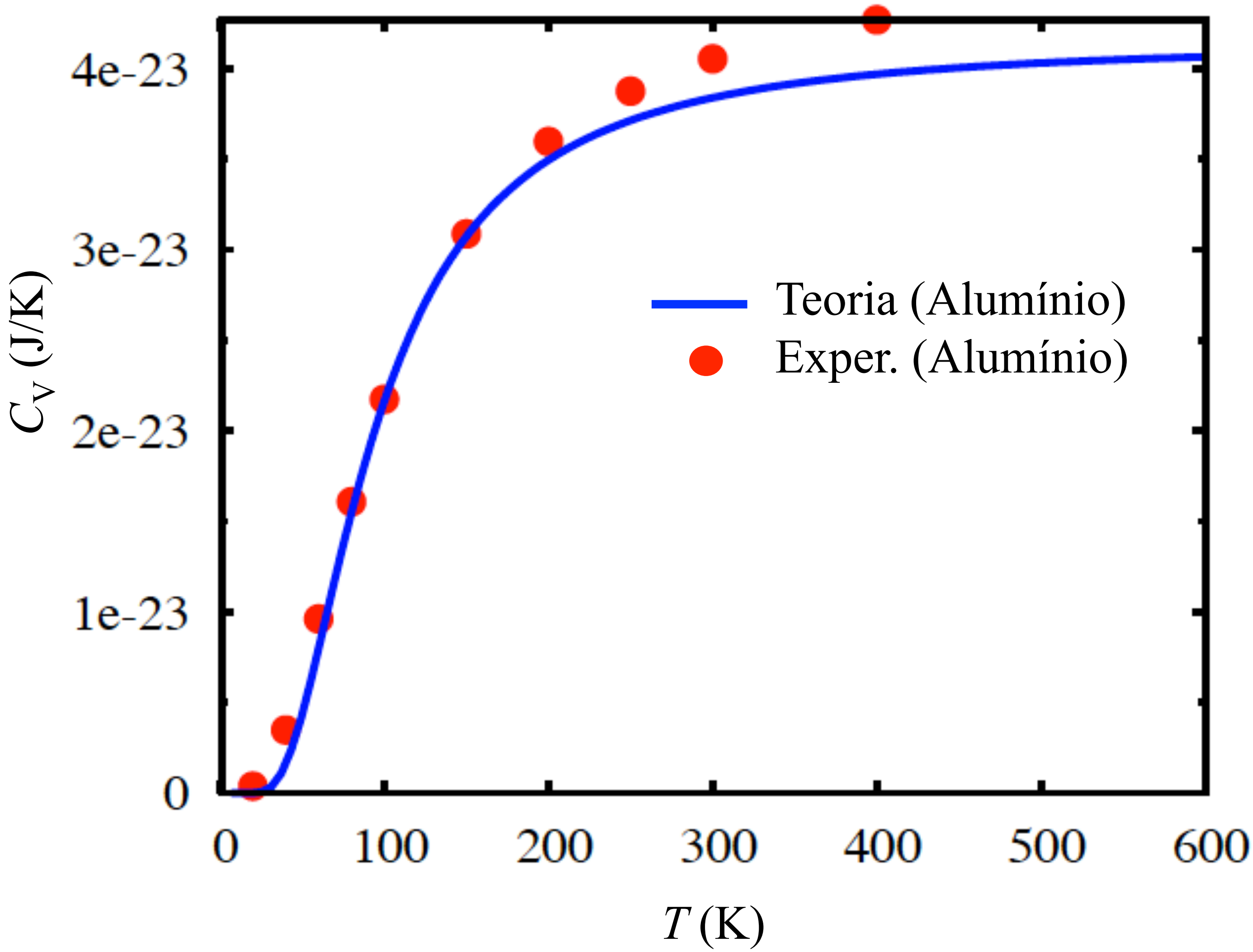
$$\frac{dh}{dT} = -\frac{1}{g^2}\frac{dg}{dT} = \frac{1}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1\right]^2} \exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) \frac{\hbar\omega_0}{k_B T^2}$$

Resta utilizar os resultados parciais para obter o calor específico:

$$C_V = \frac{1}{N_{\mathrm{at}}}\frac{dU}{dT} = \frac{1}{N_{\mathrm{at}}} 3N_{\mathrm{at}}\hbar\omega_0 \frac{dh}{dT}$$

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

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



Calor Específico: Sólido de Einstein Macroscópico

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

– Limite de altas temperaturas:

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

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

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

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

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