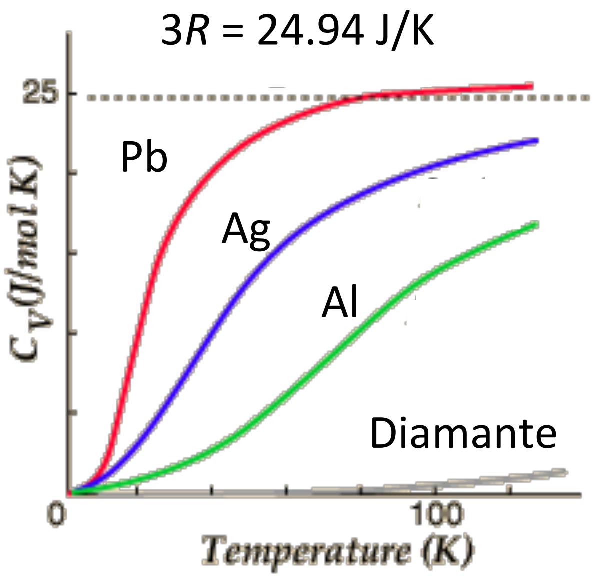
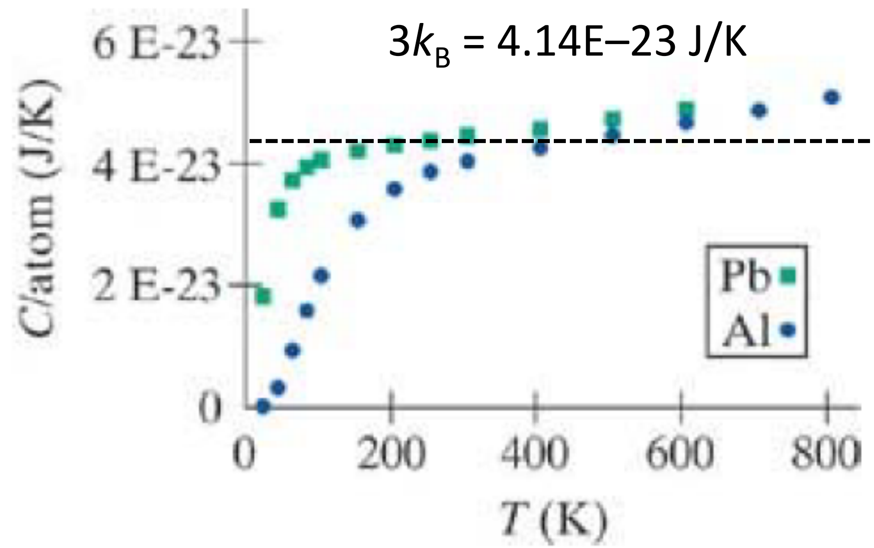
4300259 – Termoestatística

Calor Específico – II

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: Teorema de Equipartição

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

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

– 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:

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

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

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

– 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

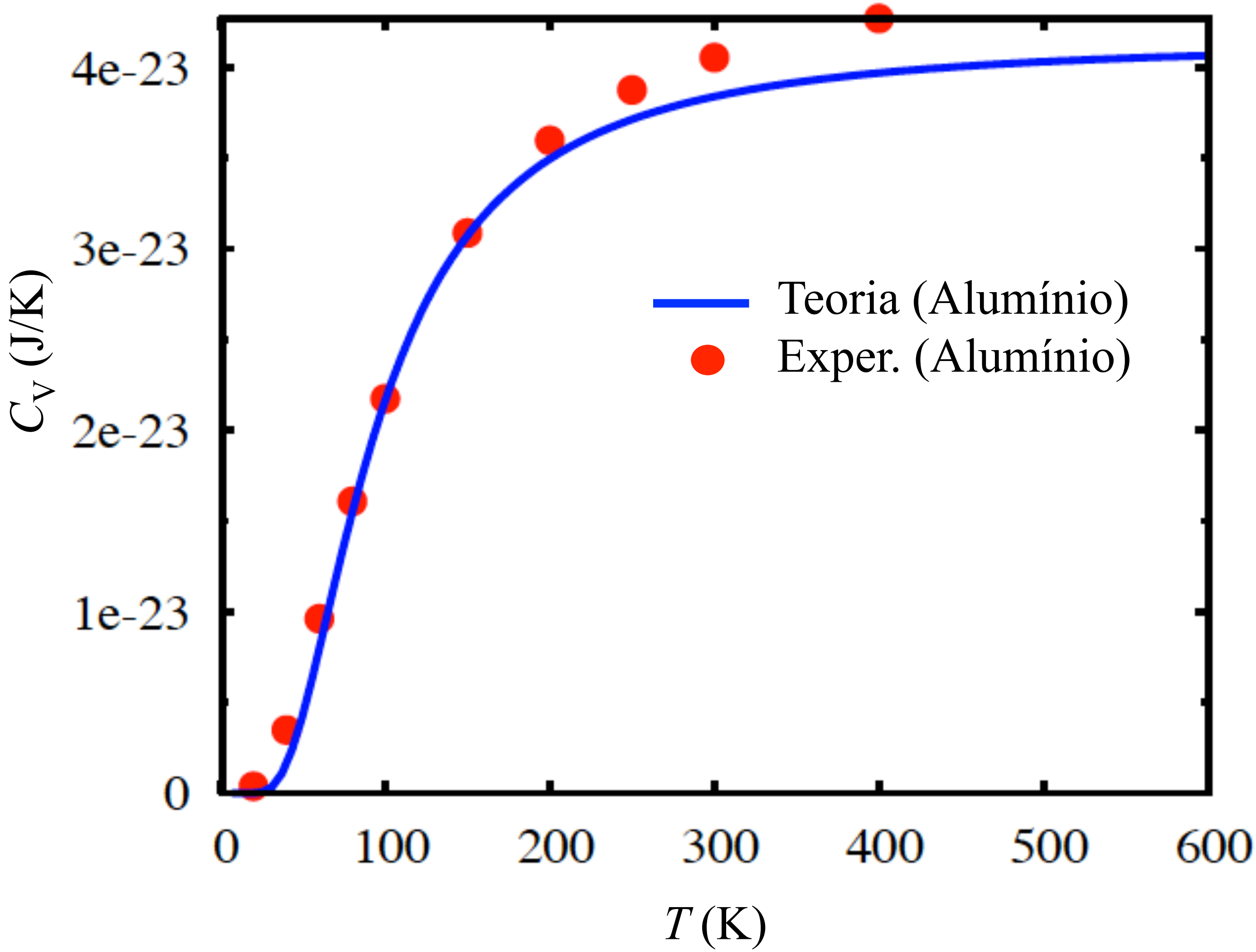
– Energia interna:

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

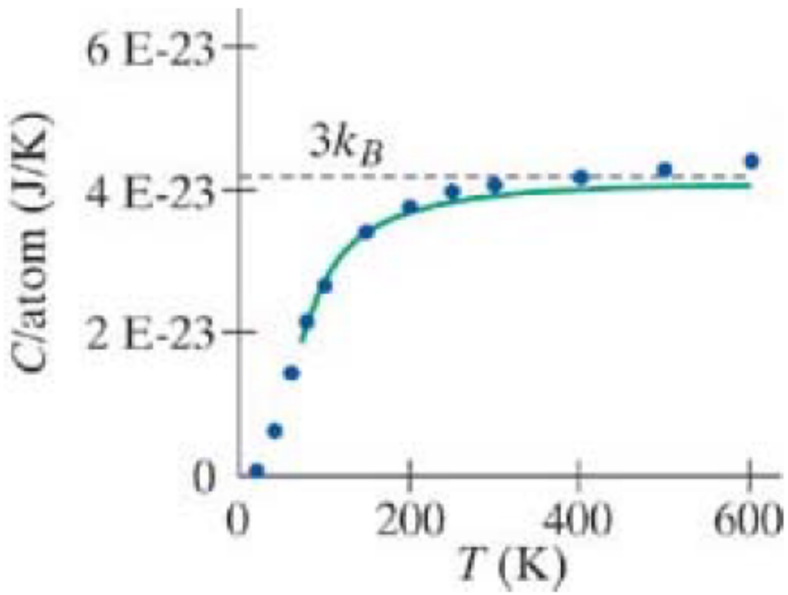
– Calor específico (por átomo) a volume constante:

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

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



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 $\hbar\omega_0 = 3.980\times10^{-21}$ 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: $k_B = 1.3807\times10^{-23}$ J/K.

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

Dicas: (i) Preencha as colunas S, U (primeira) e T. 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.

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

		3	4	5	6	7
q	Ω	S(J/K)	U(J)	T(K)	U(J)	C_V(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: $U = \frac{1}{2}[U(q+1) + U(q)]$

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

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

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