

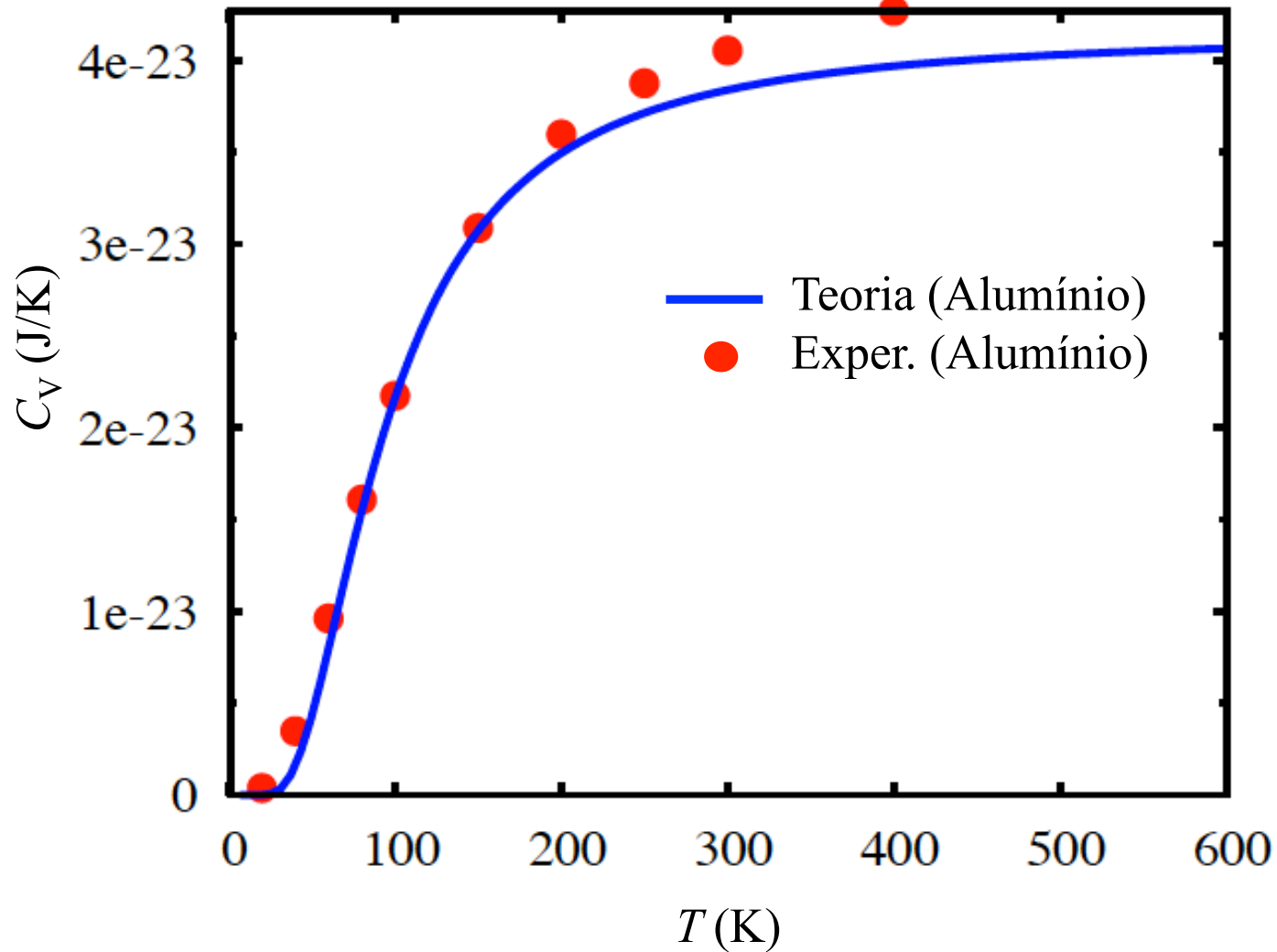


4300259 – Termodinâmica

Calor Específico III

Distribuição de Boltzmann

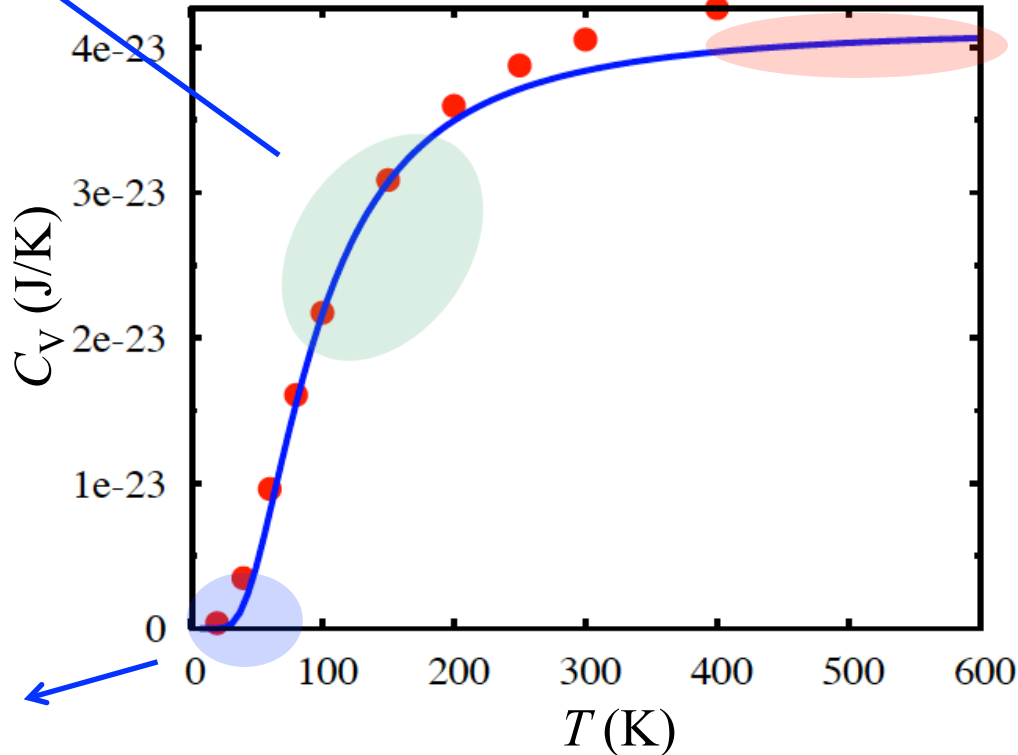
$$C_V = 3 \frac{(\hbar\omega_0)^2}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right) - 1\right]^2}$$



$$\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \approx 1$$

Temperaturas intermediárias:
 $C_V \neq 0$, mas a quantização é importante.

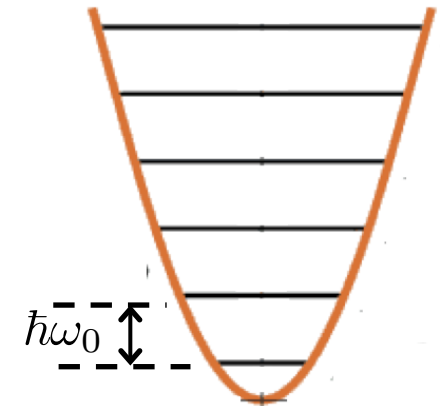
$$\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \ll 1$$



Altas temperaturas:
Quantização da energia é pouco importante. Há acordo entre as previsões clássica (energia não quantizada) e quântica (energia quantizada).

$$\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \gg 1$$

Baixas temperaturas ($T \rightarrow 0$): a energia média energia por átomo é insuficiente para que ocorra “um salto quântico”, de forma que o sistema permanece com energia zero ($\Delta U = 0$). Nesse limite, $C_V \rightarrow 0$.



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):

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

– Iremos relacionar o resultados acima com a dependência $C_V(T)$ para o gás ideal diatômico, discutida anteriormente no curso.

– Para tanto, vamos definir três regimes de temperatura para o Sólido de Einstein, e então construir a temperatura com o gás diatômico.

Calor Específico e Quantização da Energia

– E energia por molécula do **gás ideal diatômico** tem contribuições dos movimentos translacional, vibracional e rotacional. Os saltos quânticos associados às correspondentes energias têm ordens de grandeza distintas:

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

– **Movimento translacional:** $\Delta\varepsilon_{\text{trans}} = 0$, isto é, os saltos quânticos são ínfimos. Na prática, sempre se encontra $\Delta\varepsilon/k_{\text{B}}T \ll 1$.

– **Movimento rotacional:** Saltos quânticos intermediários. $\Delta\varepsilon_{\text{rot}} \sim 10^{-24}$ J a 10^{-22} J. Expressas em termos de $k_{\text{B}}T$, essas energias correspondem às temperaturas $T \sim 10^{-2}$ K a 10^1 K.

– **Movimento vibracional:** Saltos quânticos substancialmente maiores que os rotacionais, $\Delta\varepsilon_{\text{vib}} \sim 10^{-21}$ J a 10^{-20} J. Expressando as energias como temperaturas, $T \sim 10^2$ K a 10^3 K.

Calor Específico: H₂

$$\Delta\epsilon_{\text{tra}} \ll k_B T$$

$$\Delta\epsilon_{\text{rot}} \ll k_B T$$

$$\Delta\epsilon_{\text{vib}} \ll k_B T$$

$$\Delta\epsilon_{\text{tra}} \ll k_B T$$

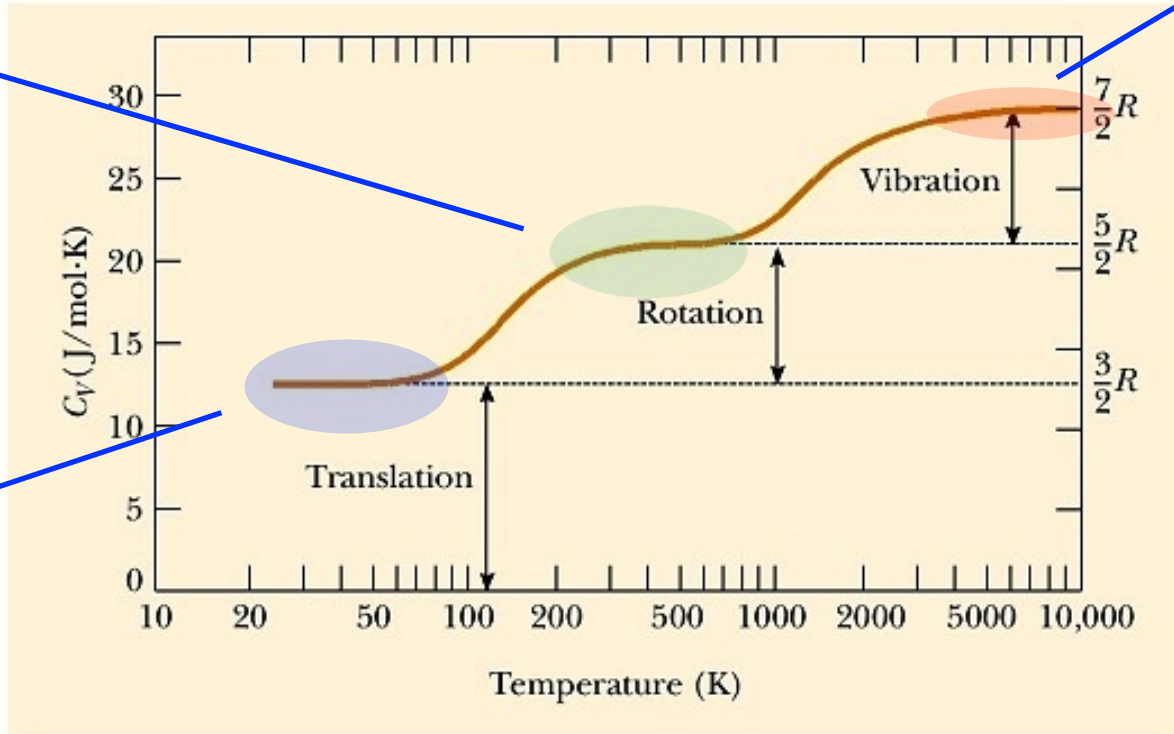
$$\Delta\epsilon_{\text{rot}} \ll k_B T$$

$$\Delta\epsilon_{\text{vib}} \gg k_B T$$

$$\Delta\epsilon_{\text{tra}} \ll k_B T$$

$$\Delta\epsilon_{\text{rot}} \gg k_B T$$

$$\Delta\epsilon_{\text{vib}} \gg k_B T$$



– Para a molécula de H₂:

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

$$\Delta\epsilon_{\text{rot}} \sim 1.21 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\Delta\epsilon_{\text{vib}} = \hbar\omega_0 = 8.27 \times 10^{-20} \text{ J}$$

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

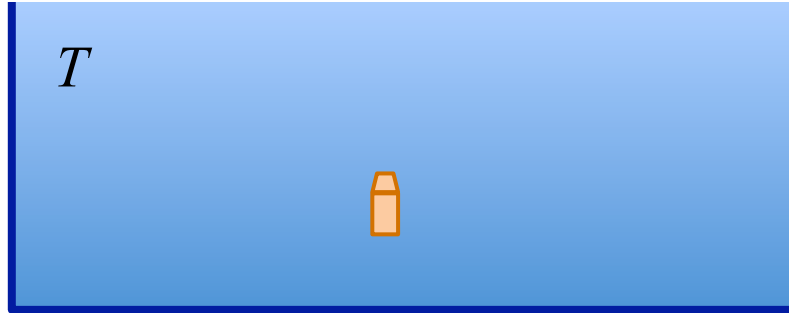
$$k_B T = 4.143 \times 10^{-21} \text{ J}$$

Sistema em Contato com Reservatório a Temperatura Constante

- Como discutido anteriormente na Disciplina, a Física Estatística usualmente considera *ensembles* (grande coleções) de sistemas idênticos.
- A grande coleção de sistemas isolados que consideramos até aqui é referida como *Ensemble Microcanônico*.
- A partir da aula de hoje, iremos estudar outra construção importante, constituída por um *sistema* (em geral macroscópico) mantido a temperatura constante pelo contato térmico com outro sistema, muito maior, denominado *reservatório*.
- A coleção de sistemas em contato térmico com reservatórios a temperatura constante é denominada *Ensemble Canônico*.

Sistema em Contato com Reservatório a Temperatura Constante

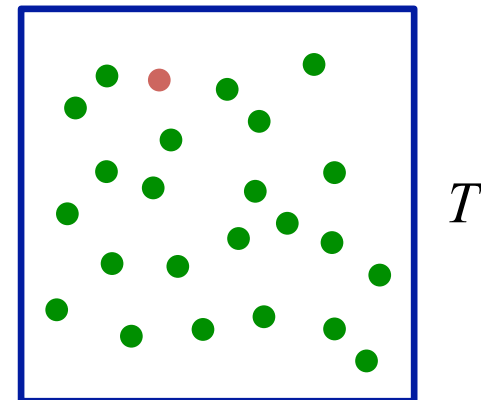
O sistema “pequeno” pode ser macroscópico – por exemplo, uma garrafa (“sistema”) no interior de uma piscina (“reservatório”)



Em outro exemplo, o “sistema” poderia ser definido por uma pequena porção da água da piscina (sem a garrafa).

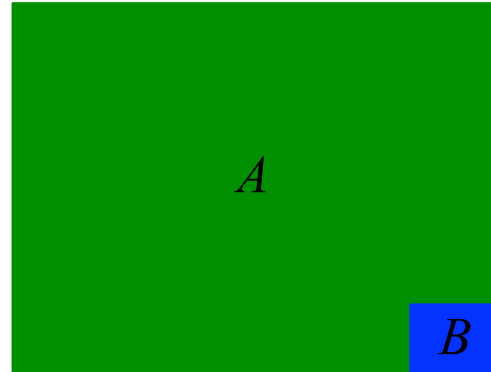
O sistema pode também ser microscópico – por exemplo, uma porção das moléculas em um gás.

O ponto fundamental é que o reservatório é suficientemente grande para que a troca de energia com o sistema não altere sua temperatura.



Sistema + Reservatório: Sólido de Einstein

Considere dois objetos em contato térmico (isolados da vizinhança), sendo um deles é muito maior que o outro em número de átomos, $N_A \gg N_B$.



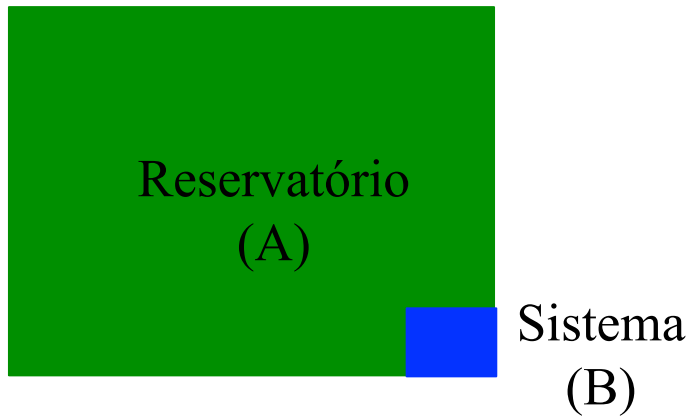
Seja $U_{\text{tot}} = (U_A + U_B) \equiv (U_{\text{res}} + U)$ a energia (constante) do sistema total formado pelo “reservatório” (A) e pelo “sistema de interesse” (B). A probabilidade de encontrar o sistema (B) com energia U será:

$$P(U) = \frac{\Omega_{\text{res}}(U_{\text{res}}) \times \Omega_B(U)}{\Omega_{\text{tot}}(U_{\text{tot}})}$$

(no. total de microestados do sistema $A+B$)

(no. de microestados compatíveis com o macroestado definido por U e U_{res})

Sistema + Reservatório: Sólido de Einstein



$$P(U) = \frac{\Omega_{\text{res}}(U_{\text{res}}) \times \Omega_B(U)}{\Omega_{\text{tot}}(U_{\text{tot}})}$$

Iremos tomar o logaritmo da expressão acima, e observar que, embora possamos ter diferentes partições de energia entre o sistema e o reservatório (diferentes macroestados), a energia total será constante, $U_{\text{tot}} = U + U_{\text{res}}$. Dessa forma, o número *total* de microestados do sistema $A+B$, $\Omega_{\text{tot}}(U_{\text{tot}})$, também será constante:

$$\ln[P(U)] = \ln[\Omega_{\text{res}}(U_{\text{res}})] + \ln[\Omega_B(U)] - \underbrace{\ln[\Omega_{\text{tot}}(U_{\text{tot}})]}_{\text{constante}}$$



Reservatório (A)

Sistema (B)

No limite $N_B/N_A \rightarrow 0$, essencialmente toda a energia estará no reservatório ($U_{\text{res}} \rightarrow U_{\text{tot}}$). Para $N_B \ll N_A$, a energia U será uma pequena fração de U_{res} ($U/U_{\text{res}} \ll 1$). Escrevendo a energia do reservatório na forma $U_{\text{res}} = U_{\text{tot}} - U$, teremos, em primeira ordem:

$$\begin{aligned} \ln[\Omega_{\text{res}}(U_{\text{res}})] &= \ln[\Omega_{\text{res}}(U_{\text{tot}})] + \left. \frac{d \ln[\Omega_{\text{res}}(U_{\text{res}})]}{dU_{\text{res}}} \right|_{U_{\text{res}}=U_{\text{tot}}} (-U) \\ &= \ln[\Omega_{\text{res}}(U_{\text{tot}})] - \frac{U}{k_B T} \end{aligned}$$

Portanto:

$$\begin{aligned} \ln[P(U)] &= \ln[\Omega_{\text{res}}(U_{\text{tot}})] - \frac{U}{k_B T} + \ln[\Omega_B(U)] - \ln[\Omega_{\text{tot}}(U_{\text{tot}})] \\ &= -\frac{U}{k_B T} + \ln[\Omega_B(U)] + \underbrace{\ln\left[\frac{\Omega_{\text{res}}(U_{\text{tot}})}{\Omega_{\text{tot}}(U_{\text{tot}})}\right]}_{\text{constante}} \end{aligned}$$

Distribuição de Boltzmann

$$\ln[P(U)] = -\frac{U}{k_B T} + \ln[\Omega_B(U)] + \ln\left[\frac{\Omega_{\text{res}}(U_{\text{tot}})}{\Omega_{\text{tot}}(U_{\text{tot}})}\right]$$

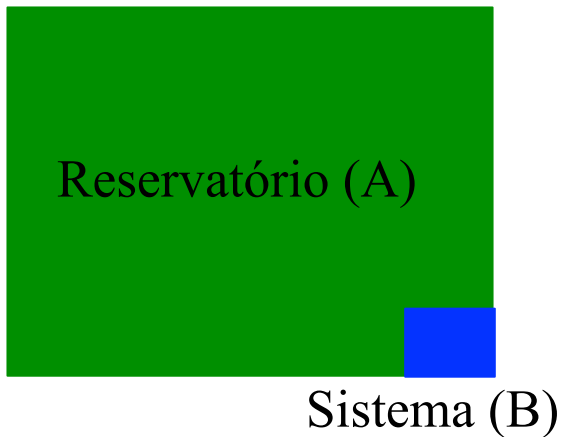
Escrevendo o termo constante na forma $\ln[\text{const}]$, e tomando a exponencial dos dois lados da igualdade:

$$\begin{aligned} P(U) &= \exp\left\{-\frac{U}{k_B T} + \ln[\Omega_B(U)] + \ln[\text{const}]\right\} \\ &= \exp\left\{-\frac{U}{k_B T}\right\} \exp\{\ln[\Omega_B(U)]\} \exp\{\ln[\text{const}]\} \\ &= \text{const} \times \Omega_B(U) \times \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Dessa forma, a probabilidade de encontrar o sistema com energia U (temperatura T) será:

$$P(U) \propto \Omega_B(U) \times \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$$

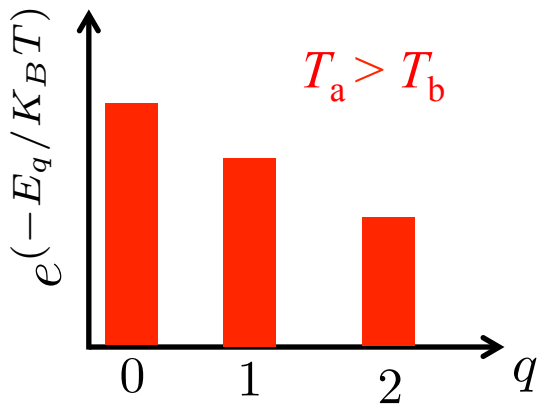
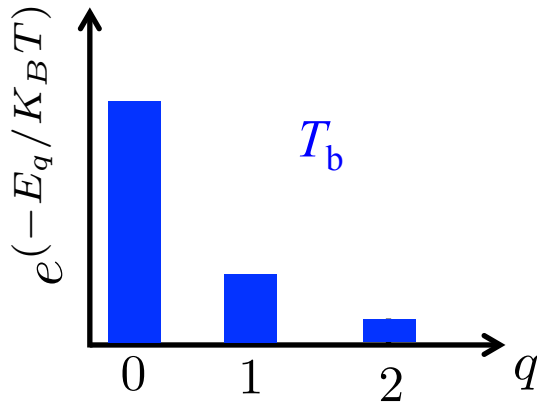
Entendendo a Distribuição de Boltzmann



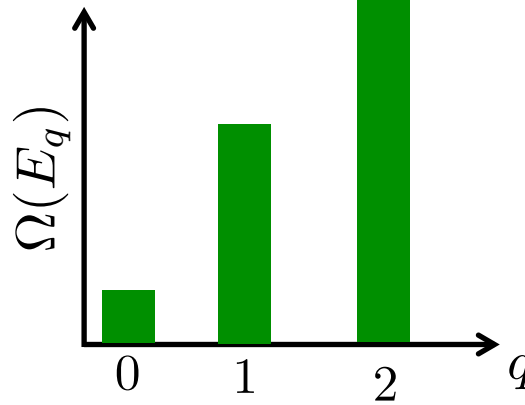
$$P(U) \propto \underbrace{\Omega_B(U)}_{\text{número de microestados com energia } U} \times \underbrace{\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)}_{\text{fator que depende da energia}}$$

- A exponencial é denominada *fator de Boltzmann*, e indica que a probabilidade depende da razão $U/k_B T$.
- A probabilidade de encontrar o sistema com energia U é proporcional ao número de microestados (do sistema) compatíveis com sua energia U .
- A constante de proporcionalidade (implícita na expressão acima) depende do número de microestados do banho.

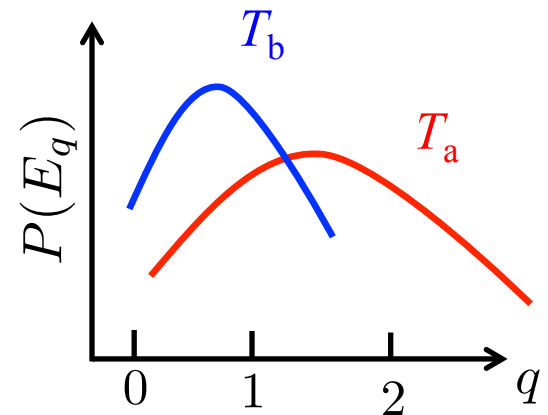
$$P(E_q) = \text{const} \times \underbrace{\Omega(E_q)}_{\neq 1, \text{ mais de 1 oscilador}} \exp\left(-\frac{E_q}{k_B T}\right)$$



Função decrescente da energia. Derivada mais acentuada em temperaturas baixas.



Função crescente da energia. Não depende da temperatura.



Produto de funções crescente e decrescente. Picos mais estreitos e deslocados para a esquerda para menores temperaturas.