Termo-Estatística – Licenciatura: 25ª *Aula* (14/06/2013)

Prof. Alvaro Vannucci

RELEMBRANDO

►Pela proposta de Planck, a energia térmica (ondas eletromagnéticas) emitida por um corpo negro é produzida pelas cargas oscilantes que possuem energias discretizadas (quantizadas) dadas por $E_n = nh\nu$

► De forma que a energia média das ondas (estacionárias) é dada por:

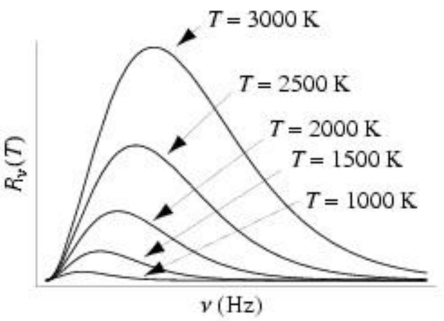
$$\overline{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n P(E_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} P(E_n)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (nh\nu)\left(\cancel{\frac{1}{KT}}\, e^{-\frac{nh\nu}{KT}}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \left(\cancel{\frac{1}{KT}}\right) e^{-\frac{nh\nu}{KT}}} = \frac{h\nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1\right)}$$

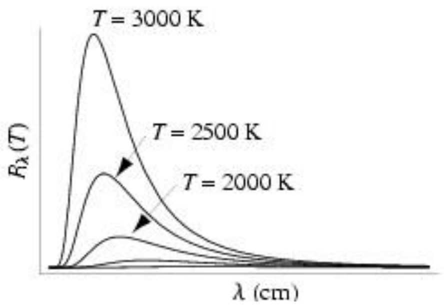
► Portanto, a densidade volumétrica de energia associada ao corpo negro, na faixa de frequência entre ν e $\nu + d\nu$ é:

$$\boxed{\rho_T(\nu)d\nu = \left(\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\right)\left(\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1}\right)d\nu}$$

► Consequentemente, as radiâncias espectrais, em termos de ν e de λ podem ser escritas como:

$$\begin{cases} \boxed{R_T(\nu)\,d\nu = \dfrac{2\pi h}{c^2}\dfrac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1}d\nu} \\ \\ \boxed{R_T(\lambda)\,d\lambda = \dfrac{2\pi hc^2}{\lambda^5}\dfrac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda KT}} - 1}d\lambda} \end{cases}$$





► Exercício 2 – Lista 6:

2. Mostre que a densidade de energia total na radiação de corpo negro sobre toda a faixa de freqüências de 0 a ∞ é idêntica na forma à lei de Stefan-Boltzmann para radiação total. Sabendo que a constante de Stefan-Boltzmann é $\sigma = 5,67x10^{-8} W/m^2K^4$, obtenha a constante de Planck. Dado que: $R_T = \sigma T^4$ - lei de Stefan-Boltzmann. (sugestão: $\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$).

►*Mostrar que integrando a distribuição da radiação (em frequência) do corpo negro obtemos o valor da constante de Planck, utilizando a lei de Stefan:*

$$R_T = \sigma T^4$$

► $R_T = \int_0^{\infty} \frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{\left(e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1\right)} d\nu$; chamando:

$\frac{h\nu}{kT} = \xi \Rightarrow \frac{d\xi}{d\nu} = \frac{h}{kT} \Rightarrow d\nu = \frac{kT}{h} d\xi$ (e os limites de integração não mudam)

► Então:

$$R_T = \frac{2\pi K}{c^2} \int_0^{\infty} \left(\frac{K^3T^3}{h^3}\right)\left(\xi^3\right)\left(\frac{1}{e^{\xi} - 1}\right)\left(\frac{KT}{h} d\xi\right) = \frac{2\pi K^4 T^4}{c^2 h^3} \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{\xi^3}{e^{\xi} - 1} d\xi}_{= \pi^4/15 \text{ (do enunciado)}} = \sigma T^4$$

► Portanto: $\sigma = 5,67x10^{-8} = \frac{2\pi^5 K^4}{15c^2h^3} \Rightarrow h^3 = \frac{2\pi^5 K^4}{(15c^2)(5,67x10^{-8})} \Rightarrow$

$$\Rightarrow h^3 = \frac{(2)(305,2)\left(1,38x10^{-23}\right)^4}{(15)\left(3x10^8\right)^2\left(5,67x10^{-8}\right)} = 0,289x10^{-99} \Rightarrow h = (0,289)^{1/3}(10^{-99})^{1/3} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow h = 0,66x10^{-33} = 6,6x10^{-34} J \cdot s$$

► Exercício 7 – Lista 4:

7. *Modelo de Dulong-Petit para Sólidos.* Em 1819, Pierre Louis Dulong e Alexis Thérèse Petit elaboraram uma lei com base em observações experimentais sobre o calor específico dos sólidos. Essa lei diz que ao aquecer-se um sólido seu calor específico permanece constante e igual a $3R$, independentemente da temperatura. Cinquenta anos depois, Boltzmann consegue chegar nesse mesmo resultado considerando que os átomos no sólido estão distribuidos em uma rede cristalina e ocupam uma posição fixa. Cada átomo funciona como um oscilador harmônico que tem a seguinte energia:

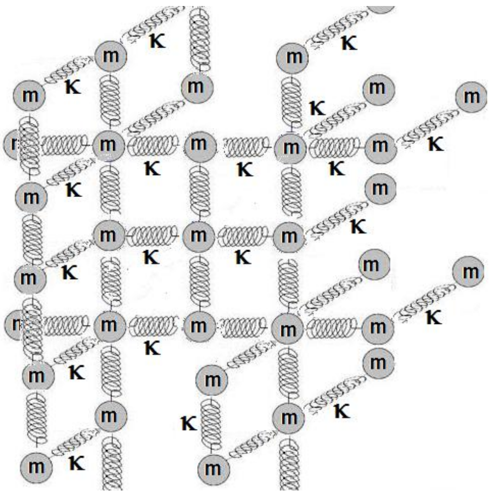
$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}ky^2 + \frac{1}{2}kz^2$$

(a) Considerando então que esse sólido contém N osciladores (átomos) com essa energia, obtemos que a função de partição desse sistema é $Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}}\left(\frac{m}{k}\right)^{3N/2}\left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{3N}$. A partir disso calcule a energia interna do sistema. *Dica: Use a expansão de Stirling para o* $N!$, $lnN! = NlnN - N$.
(b) O resultado obtido em (a) é compatível com o teorema da equipartição de energia?
(c) Obtenha o valor do calor específico molar a volume constante desse sólido.

► *Dulong* e *Petit* (1819) obtiveram uma lei experimental sobre o calor específico dos sólidos: *c = 3R*, que era independentemente da temperatura.

► Boltzmann chega ao mesmo resultado através de dedução teórica e, posteriormente, considerando os ***N*** átomos em posições fixas na rede cristalina do sólido, cada um oscilando com energia:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}\kappa x^2 + \frac{1}{2}\kappa y^2 + \frac{1}{2}\kappa z^2$$



a) É dado que a função partição correspondente é:

$$Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}}\left(\frac{m}{K}\right)^{\frac{3N}{2}}\left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{3N} \; ; \; \beta = \frac{1}{KT}$$ e pede-se para usar a expansão (aproximação) de Sterling para o *N!*:

$$N! = 1.2.3....N \quad \Rightarrow \quad \ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + ... + \ln N = \sum_{i=1}^{N} \ln i$$

► Para *N* muito grande podemos aproximar a somatória por uma integral:

$$\ln N! \approx \int_1^N \ln x \, dx \;\Rightarrow\; \text{por partes } \left(\int u dv = uv - \int v du\right) \begin{cases} u = \ln x \to du = \frac{1}{x} dx \\ dv = dx \to v = x \end{cases} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln N! \approx x \ln x \Big|_1^N - \int_1^N \frac{1}{x} x dx = N \ln N - N + \cancel{1} \longleftarrow$$ (podemos desprezar, para valor de *N* muito grande)

► Energia Interna:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z) = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left[-\ln N! - \ln(h^{3N}) + \ln\left(\frac{m}{K}\right)^{\frac{3N}{2}} + \ln\left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{3N} \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \textit{(usando Sterling)} \Rightarrow U = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left[-N \ln N + N - 3N \ln h + \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{m}{K}\right) + 3N \ln\left(\frac{2\pi}{\beta}\right) \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow U = -3N \frac{\partial}{\partial \beta}\left[\ln\left(\frac{2\pi}{\beta}\right) \right] = (-3N)\left(\frac{\cancel{\beta}}{\cancel{2\pi}}\right)\left(\frac{\cancel{2\pi}}{\beta^{\cancel{2}}}\right) \Rightarrow \boxed{U = \frac{3N}{\beta} = 3NKT}$$

b) Considerando sistema com *N* átomos e cada átomo com 6 graus de liberdade (no espaço de fase):

$$U = (N)(6)(kT/2) = 3NkT$$

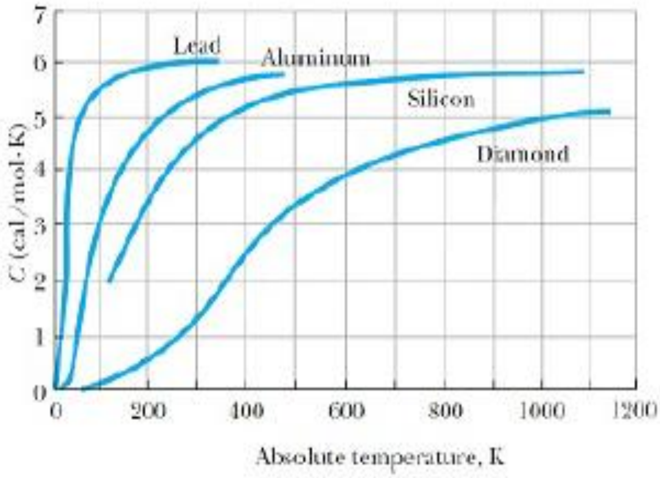
c) Calor específico molar (a volume constante): $c_V = \frac{C_V}{n}$, sendo C_V a capacidade térmica molar e n o número de moles

► Como $C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d(3NKT)}{dT} = (3NK)\left(\frac{N_A}{N_A}\right) = \frac{3N}{N_A} N_A K = 3nR$; $\begin{cases} \frac{N}{N_A} = n \\ N_A K = R \end{cases}$

então $c_v = \frac{3nR}{n} = 3R$

► Exercício 8 – Lista 4:

8. *Modelo de Einstein para Sólidos.* O modelo de Dulong-Petit é extremamente satisfatório para elevadas temperaturas, contudo ele falha para baixas temperaturas. Veja a curva obtida experimentalmente para o calor específico molar como função da temperatura para alguns sólidos. Conforme a tempratura diminui, o calor especifíco também diminui e tende a zero quando a temperatura tende ao zero absoluto (o que está de acordo com a Terceira Lei da Termodinâmica!). Afim de explicar teoricamente essa curva, Eisntein considerou o mesmo modelo de Dulong-Petit, contudo cada oscilador (átomo) harmônico tridimensional tem uma energia quantizada (ou seja, discreta) e não uma energia continua como a do exercício anterior. Essa energia é da forma: $\varepsilon = \left(n + \frac{3}{2}\right) h\nu, n = 0, 1, 2...$, onde ν é a frequência de oscilação.



(a) A função de partição de N osciladores harmônicos quânticos tridimensionais é $Z_N = \left[\frac{exp(-\beta h\nu/2)}{1 - exp(-\beta h\nu)}\right]^{3N}$. Obtenha a energia interna do sistema. O que acontece com essa energia nos limites $T \to \infty$ e $T \to 0$?

(b) Mostre que, para esse sistema, o calor específico a volume constante fica $c = 3k\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{exp(\theta_E/T)}{[exp(\theta_E/T) - 1]^2}$, onde $\theta_E \equiv h\nu/k$ é uma grandeza com dimensão de temperatura, que caracteriza o sólido através do valor de ν, denominada temperatura de Einstein.

(c) Obtenha novamente os limites $T \to \infty$ e $T \to 0$ da expressão obtida no item (b) e comente o resultado.

► A lei de Dulong e Petit falha para baixas temperaturas. Einstein considerou energia dos osciladores discretizadas: $\varepsilon = \left(n + \frac{3}{2}\right) h\nu$; n = 0,1,2,..., de forma que a função partição é:

$$Z_N = \left[\frac{e^{-\frac{\beta h\nu}{2}}}{1 - e^{-\beta h\nu}}\right]^{3N}$$

a)

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=-3N\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\left(\frac{e^{-\frac{\beta h\nu}{2}}}{1-e^{-\beta h\nu}}\right)\right]=$$

$$=(-3N)\left(\frac{1-e^{-\beta h\nu}}{e^{-\frac{\beta h\nu}{2}}}\right)\left[\frac{-\frac{h\nu}{2}e^{-\frac{\beta h\nu}{2}}}{1-e^{-\beta h\nu}}+e^{-\frac{\beta h\nu}{2}}\frac{(-1)}{\left(1-e^{-\beta h\nu}\right)^2}h\nu e^{-\beta h\nu}\right]\Rightarrow$$

$$U=(3N)\left[\frac{h\nu}{2}+h\nu\frac{e^{-\beta h\nu}}{\left(1-e^{-\beta h\nu}\right)}\right]\Rightarrow U=\frac{3Nh\nu}{2}+\left(\frac{3Nh\nu e^{-\beta h\nu}}{\left(1-e^{-\beta h\nu}\right)}\right)\left(\frac{e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu}}\right)\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\boxed{U=\frac{3Nh\nu}{2}+\frac{3Nh\nu}{e^{\beta h\nu}-1}}$$

► Notamos que:

(i) para $T\to 0\Rightarrow\beta=\frac{1}{kT}\to\infty\Rightarrow\left(e^{\beta h\nu}-1\right)\to\infty\Rightarrow U\to\frac{3Nh\nu}{2}$ ou seja, todos os átomos estariam no estado de energia fundamental (n = 0), cada um com a mesma energia $\varepsilon=\frac{3}{2}h\nu$

(ii) para $T\to\infty\Rightarrow\beta=\frac{1}{kT}\to 0\Rightarrow\left(e^{\beta h\nu}-1\right)\to 0$; mas expandindo $e^{\beta h\nu}$ por Taylor em torno de $\beta=0$:

$$e^{\beta h\nu}=1+h\nu\, e^{\beta h\nu}\Big|_{\beta=0}(\beta-0)+\ldots\Rightarrow e^{\beta h\nu}\approx 1+\beta h\nu$$

► Então: $U\to\frac{3}{2}Nh\nu+\frac{3Nh\nu}{1+\beta h\nu-1}\Rightarrow U\to\underbrace{\frac{3}{2}Nh\nu}+3NKT\Rightarrow$

(constante, para um dado valor de *N*)

$\Rightarrow U(T\to\infty)\to 3NKT$ (como obtido no exercício anterior)

b) Capacidade térmica molar:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{dU}{d\beta}\frac{d\beta}{dT} = 3Nh\nu\left[-\frac{h\nu e^{\beta h\nu}}{\left(e^{\beta h\nu}-1\right)^2}\right]\left(-\frac{1}{KT^2}\right)$$

$\Rightarrow$(em termos da *temperatura de Einstein* $\Theta_E = \frac{h\nu}{k}$; e para n = 1 mol)

$$\Rightarrow \quad c = \frac{C_V}{N} = \frac{3K\,\Theta_E^2}{T^2}\frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}}-1\right)^2}$$