

ECMA7037/EMEC7063

Termodinâmica de Materiais / Termodinâmica dos Sólidos

Segunda Lei

Interpretação estatística da entropia

Prof. Rodrigo Perito Cardoso

Onde estamos

- Introdução histórica.
- Leis da Termodinâmica.
- Potenciais Termodinâmicos.
- Conceitos de Termodinâmica estatística.
- Termodinâmica de sólidos.
- Termodinâmica de transformação de fase.
- Termodinâmica química.
- Diagramas de fases.
- Cinética de transformações

Definição de Boltzmann

- A entropia, apesar de ser uma das propriedades termodinâmicas mais importantes, é uma das menos entendida.
- Precisamos entende-la fisicamente para que deixe de ser apenas uma definição
- Apesar de sua grande importância podemos entende-la com matemática bastante simples

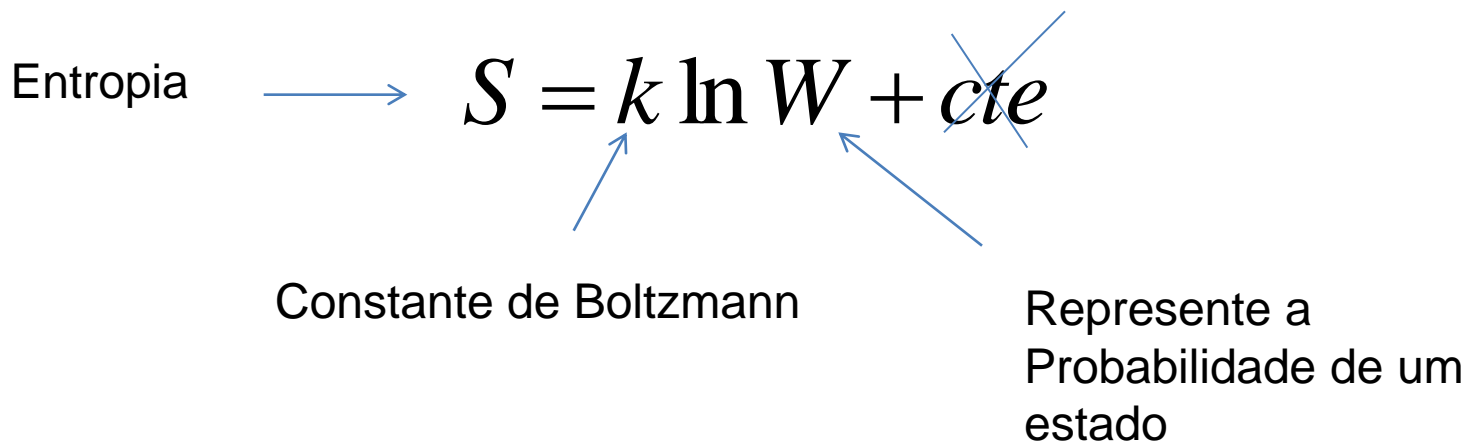
Definição de Boltzmann

- Boltzmann propôs a existência de uma relação entre entropia em um dado estado e a probabilidade de existência deste estado
- Planck escreveu a proposição de Boltzmann matematicamente

Entropia \longrightarrow $S = k \ln W + cte$

Constante de Boltzmann

Represente a Probabilidade de um estado





www.atlasobscura.com/places/boltzmanns-grave 1

VIENNA, AUSTRIA

Boltzmann's Grave

Physicist's epitaph provides final confirmation to a career of turmoil

[EDIT PLACE](#) [ADD PHOTO](#)

[VIEW ALL PHOTOS](#)

Close up view of Boltzmann's tombstone, with a bust of

Definição de Boltzmann

- Para obter W precisamos saber algo sobre a distribuição de átomos/moléculas do sistema
- Assim, sairemos temporariamente da termodinâmica clássica e introduziremos conceitos de termodinâmica estatística
- Em princípio podemos calcular as propriedades de um sistema somando a contribuição de cada molécula do sistema em um dado momento
- Como o número de átomos/moléculas de um sistema é muito grande, aplica-se a estatística

Conceitos elementares de estatística

- Para entendermos entropia em termos de probabilidade precisamos de alguns conceitos básicos de estatística
- Iniciaremos por um exemplo:
 - Considere 8 objetos numerados de 1 a 8 e 4 caixas e responda: de quantas maneiras diferente estes objetos podem ser organizados nas caixas, considerando que cada caixa é grande o suficiente para conter todos os objetos?



Conceitos elementares de estatística

- O objeto 1 pode ser organizado em qualquer das caixa (4 possibilidades), de maneira similar para o objeto dois (4 possibilidades) e assim por diante
 - Eventos independentes (caixa grande o suficiente)
- O Resultado do total número de possibilidades de organizar as bolas em 4 baixas é

$$\prod_{n=1}^8 4 = 4^8$$

Conceitos elementares de estatística

- Se os objetos são distribuídos aleatoriamente cada um dos 4^8 estados tem a mesma probabilidade de ocorrência
 - Mesma probabilidade de encontrar todas as bolas na caixa 1, 2, 3 ou 4.
 - Que é a mesma probabilidade de qualquer outra configuração(estado)



probabilidade



Conceitos elementares de estatística

- Em cristais podemos diferenciar os tipos de átomos (ex. Au, Cu), entretanto não podemos identificar 1 átomo de Au entre os demais átomos de Au
 - Trazendo para o ex., na realidade não estaremos interessados em saber que bolar estará em qual caixa, mas sim o número de bolas de um dado tipo por caixa
 - Para ilustrar, vamos calcular o número possibilidade de encontrar 2 bolas por caixa (estado estatístico)
 - Precisamos calcular quantas possibilidades temos de combinar 2 de 8 objetos na caixa 1, 2 dos 6 objetos restantes na caixa 2 e 2 dos 4 restantes na caixa 3.



Conceitos elementares de estatística

- 1º passo: calcular o numero de maneiras de pegar 2 objetos de 8 para a caixa 1. O número de combinações de N objetos pegos em n

$$W = {}_N C_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$${}_8 C_2 = \frac{8!}{2! \times 6!} = \frac{8 \times 7}{2} = 28$$

- Para a segunda, terceira e quarta caixa teremos

$${}_6 C_2 = \frac{6!}{2! \times 4!} = \frac{6 \times 5}{2} = 15 \quad {}_4 C_2 = \frac{4!}{2! \times 2!} = \frac{4 \times 3}{2} = 6 \quad {}_2 C_2 = \frac{2!}{2! \times 0!} = 1$$

Conceitos elementares de estatística

- Assim o número de maneira de arranjas 2 objetos em cada caixa é:

$$W = {}_8C_2 \times {}_6C_2 \times {}_4C_2 \times {}_2C_2 = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!n_4!} = \frac{8!}{(2!)^4} = 2520$$

- Agora podemos responde a seguinte pergunta:

Se os objetos são colocadas de maneira aleatória nas caixas, qual a probabilidade de obter o estado estatístico com 2 bolas por caixa?

Como temos 2520 possibilidade deste estado e 4^8 possibilidades de distribuir aleatoriamente as bolas nas caixa, a probabilidade do estado é:

$$p = \frac{2520}{4^8} = 0,0385$$

Este estado calculado é o que apresenta maior probabilidade de ocorrência se comparado a todos os outros estados estatísticos

Conceitos elementares de estatística

- O estado de maior probabilidade (maior W) será aquele onde os objetos estão distribuídos de maneira uniforme -> este será o estado com maior ocorrência e o mais provável
- De $S = k \ln W$ podemos dizer que o estado mais provável apresenta maior entropia (como era de se esperar)
 - Logo, se o sistema vai de um dado estado para outro de maior W (mais provável), sua entropia aumenta -> este processo é intuitivamente espontâneo e está de acordo com a 2ª lei

Conceitos elementares de estatística

- Retomando o calculo de entropia, precisamos calcular $\ln W \rightarrow \ln$ de um fatorial. Para isto é conveniente aplicarmos a aproximação de Stirling, válida para valores grandes de N (normalmente válida para nosso caso – muitos átomos)

$$\ln N! \cong N \ln N - N$$

Conceitos elementares de estatística

- Consideremos então um volume molar de cristal (1mol) com N_0 posições na rede cristalina
- Vamos calcular a variação de entropia associada à mistura randômica de n átomos do tipo B com $(N_0 - n)$ átomos do tipo A em N_0 posições da rede

Na forma de reação:



Esta variação de entropia é conhecida como entropia de mistura (ΔS_m)

$$\Delta S_m = S_{A,B} - S_A - S_B$$

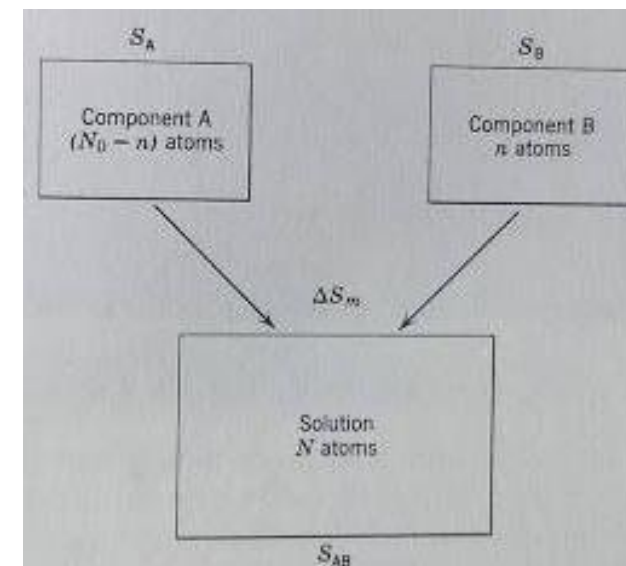


Fig. 4.1 Illustration of a mixing process.

Conceitos elementares de estatística

De acordo com a equação de Boltzmann

$$\Delta S_m = S_{A,B} - S_A - S_B = k(\ln W_{A,B} - \ln W_A - \ln W_B)$$

$W_{A,B}$ -> número de maneiras de arranjar $(N_0 - n)$ átomos de A e n átomos de B em N_0 posições da rede cristalina (N_0 células com uma posição)

$$W = \frac{N_0!}{n_1! n_2! n_3! \cdots n_N!} = N_0! \quad \leftarrow n_1 = n_2 = n_3 = \cdots = n_N = 1$$

Esta situação não é realista, pois não podemos distinguir todos os átomos, só podemos distinguir entre átomos tipo A e Tipo B (como era com as bolas)

Conceitos elementares de estatística

Assim o valor apropriado de W será menor que $N_0!$, já que este valor leva em conta o número de maneira que podemos arranjar os átomos de A e B em seus diferentes sítios

O número de maneiras de arranjar $(N_0 - n)$ átomos de A em $(N_0 - n)$ sítios e de arranjar n átomos de B em n sítios será, respectivamente $(N_0 - n)!$ e $n!$

Assim, o número de maneiras de misturar átomos indistinguíveis de A e B será reduzido de um fator

$$\frac{1}{(N_0 - n)!n!} \quad \therefore W_{A,B} = \frac{N_0!}{(N_0 - n)!n!}$$

Conceitos elementares de estatística

Generalizando -> Para um sistema com n_A átomos de A, n_B átomos de B, n_C átomos de C,

$$W_{A,B,C,\dots} = \frac{N_0!}{n_A! n_B! n_C! \dots}$$

Para cristais puros com átomos indistinguíveis (1 tipo) só existe uma maneira de arranjá-los

$$W_A = \frac{N_0!}{n_A!} = \frac{n_A!}{n_A!}$$

$$W_A = W_B = 1$$

Conceitos elementares de estatística

Retomando

$$\Delta S_m = S_{A,B} - S_A - S_B = k (\ln W_{A,B} - \ln W_A - \ln W_B) , \text{ com}$$

$$W_{A,B} = \frac{N_0!}{(N_0 - n)!n!} \quad W_A = W_B = 1$$

$$\Delta S_m = k \ln \left(\frac{N_0!}{(N_0 - n)!n!} \right) - 0 - 0$$

Conceitos elementares de estatística

Aplicando a aproximação de Stirling

$$\ln N! \cong N \ln N - N \quad \Delta S_m = k \ln \left(\frac{N_0!}{(N_0 - n)! n!} \right)$$

$$\Delta S_m = -N_0 k \left[\frac{n}{N_0} \ln \left(\frac{n}{N_0} \right) + \frac{N_0 - n}{N_0} \ln \left(\frac{N_0 - n}{N_0} \right) \right]$$

Será deduzida
futuramente
aplicando a
termodinâmica
clássica

$$\Delta S_m = -R [X_A \ln(X_A) + X_B \ln(X_B)] \rightarrow \text{Sempre positivo}$$

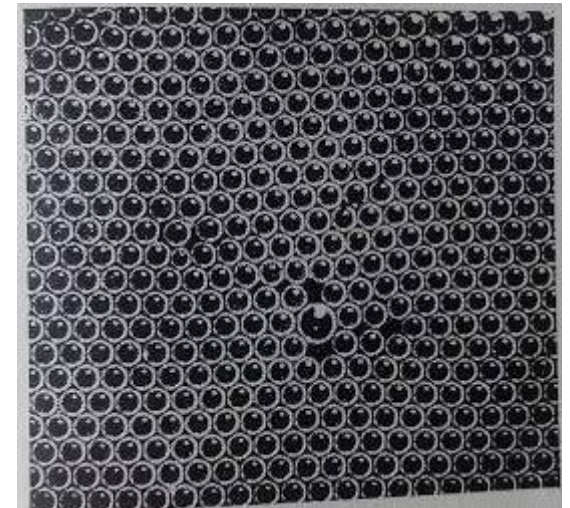
X_A e X_B são a fração molar de A e B

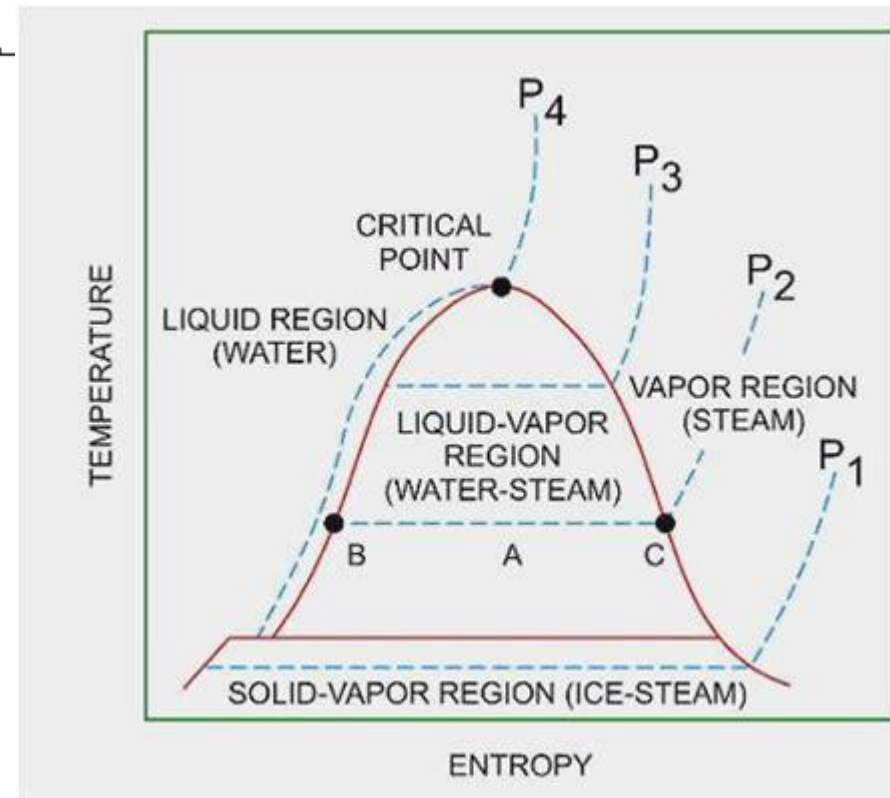
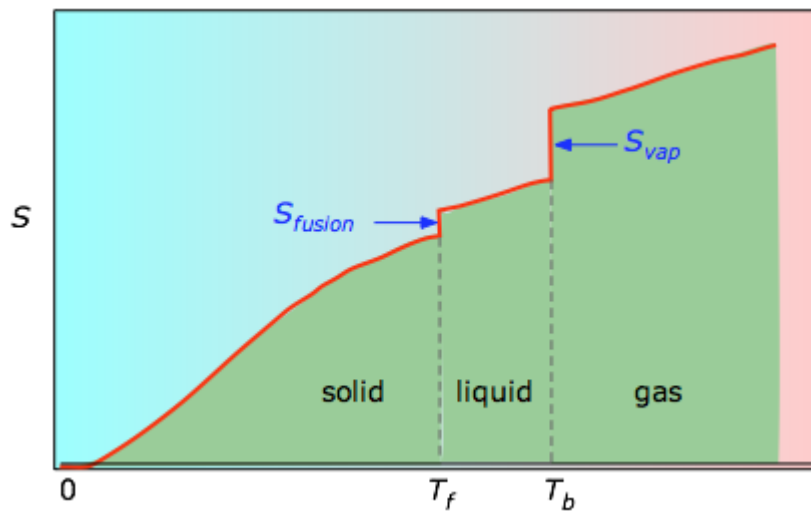
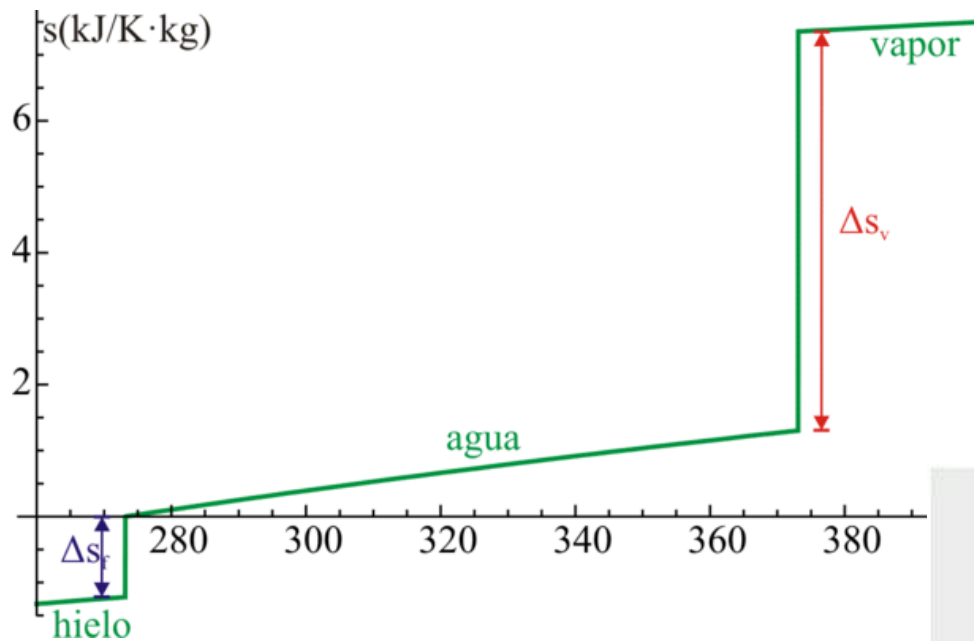
Conceitos elementares de estatística

- Podemos notar que a entropia está relacionada com a aleatoriedade -> quanto maior a aleatoriedade maior a entropia
- Veremos mais a frente que existe ainda uma aleatoriedade relacionada com a vibração dos átomos na célula (S_v), quanto maior a aleatoriedade associada a posição do átomo (maior volume da célula) maior a entropia

Conceitos elementares de estatística

- Considere que os átomos A e B do exemplo anterior tem tamanhos significativamente diferente. A mistura de átomos tornaria difícil o empacotamento dos átomos em uma linha
- Assim, além da entropia de mistura teremos também uma contribuição de S_v (vibracional) -> discutiremos mais a frente



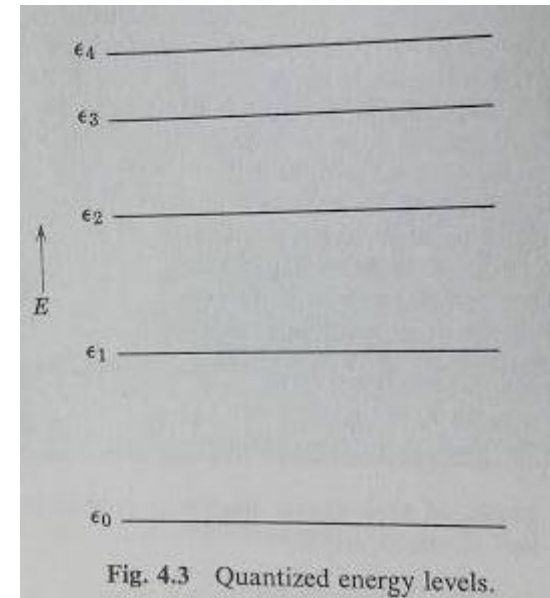


População de estados de energia

- Até o momento falamos somente de entropia da mistura
- Vamos tratar agora um exemplo diferente. Considere um volume molar de um cristal puro \rightarrow os N_0 átomos tem uma energia total E
- Todos os átomos não tem a mesma energia \rightarrow flutuação térmica

População de estados de energia

- Vamos considerar que alguns níveis discretos de energia existem no cristal e cada átomo só pode assumir um destes níveis
- Ou seja, um átomo pode existir a E_0 , E_1 , E_2 , etc, mas nunca com energia intermediária
- > Estados quantizados de energia
- Então a pergunta que surge é quantos átomos existem em cada nível de energia?



População de estados de energia

- Poderíamos “inocentemente” pensar que o cristal tenderia a mínima energia com todos os átomos em E_0 , e energia total $E = N_0 E_0$
- Mas este raciocínio desconsidera a entropia
- Como os estados de energia podem ser distinguidos, podemos distinguir entre átomos em E_0 e E_1
- Se todos os átomos estivessem em E_0 teríamos somente uma maneira de misturá-los, $W=1$ e $S=0$

População de estados de energia

- O estado de equilíbrio tende para um valor máximo de S -> assim teríamos estados de maior energia ocupados
- Considere os níveis $E_0, E_1, E_2, \dots, E_r$, com $n_0, n_1, n_2, \dots, n_r$ átomos

$$S = k \ln W \quad S = k \ln \left(\frac{N_0!}{n_0! n_1! n_2! \cdots n_r!} \right)$$

- Da aproximação de Stirling

$$S = -k \sum_{i=0}^r n_i \ln \left(\frac{n_i}{N_0} \right)$$

População de estados de energia

- A energia total seria

$$E = \sum_{i=0}^r n_i E_i$$

- Se T e V são constantes E é constante e

$$dE = 0 = \sum_{i=0}^r E_i dn_i$$

Os níveis de energia são independentes de n_i

$$0 = \sum_{i=0}^r dn_i$$

- Para o equilíbrio S deve ser máximo, $dS=0$

$$S = -k \sum_{i=0}^r n_i \ln \left(\frac{n_i}{N_0} \right)$$

$$dS = 0 = -k \sum_{i=0}^r \left(1 + \ln \left(\frac{n_i}{N_0} \right) \right) dn_i$$

População de estados de energia

- O número total de átomos

$$N_0 = \sum_{i=0}^r n_i \quad 0 = \sum_{i=0}^r dn_i$$

$$\therefore dS = 0 = -k \sum_{i=0}^r \left(\ln \left(\frac{n_i}{N_0} \right) \right) dn_i$$

- O máximo depende de várias variáveis (n_i), conectadas por (restrições)

$$dE = 0 = \sum_{i=0}^r E_i dn_i \quad 0 = \sum_{i=0}^r dn_i$$

População de estados de energia

- Aplicando a técnica de Lagrange

$$\ln \frac{n_0}{N_0} - \lambda_1 - \lambda_2 E_0 = 0$$

$$\ln \frac{n_1}{N_0} - \lambda_1 - \lambda_2 E_1 = 0$$

$$\ln \frac{n_2}{N_0} - \lambda_1 - \lambda_2 E_2 = 0$$

- λ_1 e λ_2 são constante, conhecidas como multiplicadores de Lagrange

População de estados de energia

$$\ln \frac{n_i}{N_0} - \lambda_1 - \lambda_2 E_i = 0$$

- Reorganizando

$$\frac{n_i}{N_0} = \exp(\lambda_1) \exp(\lambda_2 E_i)$$

- Como

$$\sum \frac{n_i}{N_0} = 1 = \exp(\lambda_1) \sum \exp(\lambda_2 E_i)$$

$$\exp(\lambda_1) = \frac{1}{\sum \exp(\lambda_2 E_i)}$$

$$\frac{n_i}{N_0} = \frac{\exp(\lambda_2 E_i)}{\sum \exp(\lambda_2 E_i)}$$

População de estados de energia

- Podemos agora calcular λ_2 . Vamos imaginar uma transferência de dn átomos do nível E_1 para E_2 de maneira reversível! De:

$$S = -k \sum_{i=0}^r n_i \ln \left(\frac{n_i}{N_0} \right) \quad 0 = \sum_{i=0}^r dn_i$$

A variação de entropia será:

$$dS = -k \left(-\ln \left(\frac{n_1}{N_0} \right) + \ln \left(\frac{n_2}{N_0} \right) \right) dn$$

População de estados de energia

- Substituindo n_1 e n_2 de
$$\frac{n_i}{N_0} = \frac{\exp(\lambda_2 E_i)}{\sum \exp(\lambda_2 E_i)}$$

$$dS = -k \left(-\ln \left(\frac{n_1}{N_0} \right) + \ln \left(\frac{n_2}{N_0} \right) \right) dn$$

$$dS = -\lambda_2 k (E_2 - E_1) dn$$

População de estados de energia

A variação de energia interna

$$dE = (E_2 - E_1)dn$$

- Com volume constante

$$dE = DQ$$

$$dS = -\lambda_2 k(E_2 - E_1)dn$$

$$dS = -\lambda_2 kDQ$$

População de estados de energia

- Da segunda lei para processos reversíveis

$$dS = \frac{DQ}{T}$$

$$dS = -\lambda_2 k DQ$$

- Por comparação

$$\lambda_2 = -\frac{1}{kT}$$

Atenção erro no livro pg. 42

População de estados de energia

- Substituindo $\lambda_2 = -\frac{1}{kT}$ em

$$\frac{n_i}{N_0} = \frac{\exp(\lambda_2 E_i)}{\sum \exp(\lambda_2 E_i)}$$

Fração de átomos ocupando
o estado de energia

$$f_i = \frac{n_i}{N_0} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

População de estados de energia

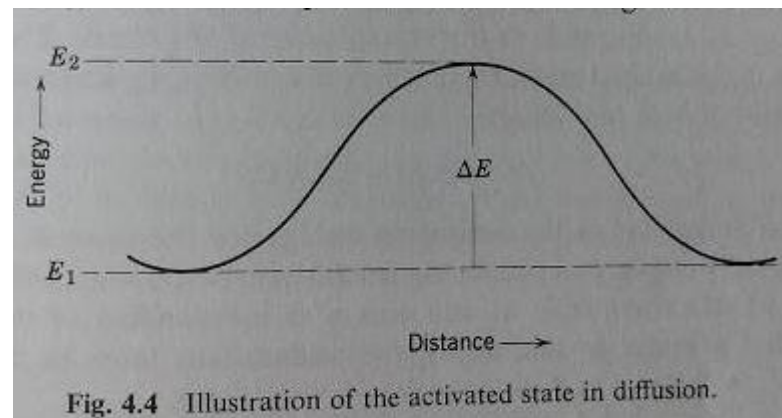
- O denominar é conhecido como função de partição (Z)

$$Z = \sum \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

População de estados de energia

Aplicação (exemplo)

- A maioria das reações em sólidos envolve uma energia de ativação \rightarrow ex. movimento de um átomo entre dois sítios (difusão) \rightarrow passa por um estágio intermediário de maior energia (estado ativado)



População de estados de energia

Aplicação (exemplo)

- A energia dos átomos na posição normal da rede é E_1 . Como a diferença entre os níveis de energia é pequeno, a função de partição pode ser expressa

$$Z = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE = kT$$

- Para movimento dos átomos, **não** somente átomos com energia entre E_2 e $E_2 + dE$ vencerão a barreira mas sim todos com energia maior que E_2 (entre E_2 e ∞)

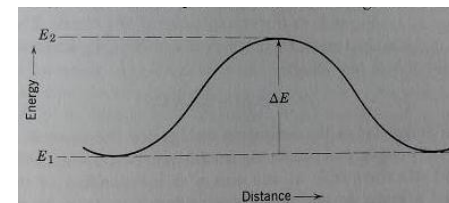


Fig. 4.4 Illustration of the activated state in diffusion.

População de estados de energia

Aplicação (exemplo)

- Assumindo a energia como contínua

$$f(E)dE = \frac{\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dE}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dE}$$

$$f_i = \frac{n_i}{N_0} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

$$\int e^{cx} dx = \frac{1}{c} e^{cx}$$

$$f(E > E_2) = \int_{E_2}^{\infty} f(E)dE = \frac{\int_{E_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dE}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dE} = \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$$

População de estados de energia

Aplicação (exemplo)

- De maneira similar

$$\int e^{cx} dx = \frac{1}{c} e^{cx}$$

$$f(E > E_1) = \int_{E_1}^{\infty} f(E) dE = \frac{\int_{E_1}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE} = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$$

- Se o nível 1 é o de base, a fração de átomos excitados será

$$f^* = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

Energia de ativação

População de estados de energia

Aplicação (exemplo)

- Na realidade $f^* = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$

não é rigorosamente correta, pois considera que o número de estados de energia acessíveis é independente da energia. Levando isso em conta e o conceitos de entropia

$$f^* = \exp\left(-\frac{F_2 - F_1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) \quad \text{F é a energia livre}$$

$$= \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

A fração de átomos em estados de maior energia (reações) aumenta exponencialmente com a temperatura e decai com a energia de ativação

Capacidade térmica de sólidos

- Se um sólido “absorve” calor, com volume constante sua temperatura aumenta , seguindo a capacidade térmica a V cte (C_V)

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$$

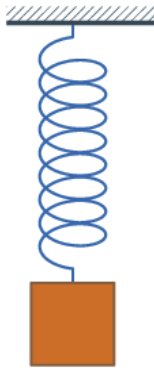
- Mas..... Porque diferentes substâncias apresentam diferentes valores de C e ... porque C varia com a temperatura?
- Existem principalmente dois mecanismos de “absorção” de energia em sólidos
 - Vibração dos átomos
 - Aumento da energia cinética dos elétrons

Capacidade térmica de sólidos

- Em baixa temperatura, a componente relacionada à energia cinética dos elétrons é pequena (relacionada aos elétrons na superfície de Fermi) -> assim o principal mecanismo de “absorção” de energia seria por vibração dos átomos (vibração da rede)
- Na realidade , C é zero para $T=0K$, segue T^3 para baixas temperaturas e se aproxima de uma constante para temperaturas elevadas

Capacidade térmica de sólidos

- Vamos considerar um cristal como um sistema de átomos que vibram como osciladores harmônicos com frequência ν
- Cada oscilador pode vibrar em três direções de vibração (três graus de liberdade)
- Assim um sistema com N_0 osciladores tridimensionais, correspondem a $3N_0$ osciladores lineares



Capacidade térmica de sólidos

- Da teoria quântica, a energia de um oscilador na frequência ν é

$$E = (n + 1/2)h\nu$$

Número inteiro
Constante de Planck

- A capacidade térmica do cristal
- A energia média de $3N_0$ osciladores é

$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$$

$$\bar{E} = 3 \sum n_i E_i$$

- n_i é o numero de átomos no nível de energia E_i , expresso pelo fator de Boltzmann

$$f_i = \frac{n_i}{N_0} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

Capacidade térmica de sólidos

$$\sum \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad E = (n + 1/2)h\nu$$

- Reavaliando Z

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(n + 1/2)h\nu}{kT}\right)$$

- Expandindo

$$Z = \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2h\nu}{kT}\right) \cdots \right]$$

- Ou na forma

$$Z = \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) + \left(\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right)^2 \cdots \right]$$

Capacidade térmica de sólidos

$$\left[1 + \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) + \left(\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right)^2 \dots \right]$$

- Tem forma $[1 + x + x^2 \dots]$
- E esta soma infinita vale $\frac{1}{1-x}$ para $|x| < 1$

$$Z = \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) \left[\frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \right]$$

Capacidade térmica de sólidos

- Podemos simplificar o problema usando a relação entre a energia livre de Helmholtz e a função partição

$$F = E - TS$$

- Substituindo $S = -k \sum_{i=0}^r n_i \ln \left(\frac{n_i}{N_0} \right)$ $E = \sum_{i=0}^r n_i E_i$

$$F = \sum_{i=0}^r n_i E_i + kT \sum_{i=0}^r n_i \ln \left(\frac{n_i}{N_0} \right)$$

Capacidade térmica de sólidos

- A relação entre n_i e E_i vem da equação de Boltzmann

$$E_i = -kT \ln \frac{n_i}{N_0} - kT \ln Z$$

$$\frac{n_i}{N_0} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Z}$$

- Substituindo em $F = \sum_{i=0}^r n_i E_i + kT \sum_{i=0}^r n_i \ln \left(\frac{n_i}{N_0} \right)$

$$F = -kT \ln Z$$

Capacidade térmica de sólidos

$$F = -kT \ln Z \quad (\text{Relação micro - macro})$$

- Desta relação podemos deduzir (em função de Z)

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad S = k \ln Z + \frac{kT}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V$$

- como (Relação micro - macro)

$$E = F + TS \quad E = \frac{kT^2}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V$$

(Relação micro - macro)

Capacidade térmica de sólidos

- Finalmente, para a consideração de osciladores harmônicos (1 oscilador)

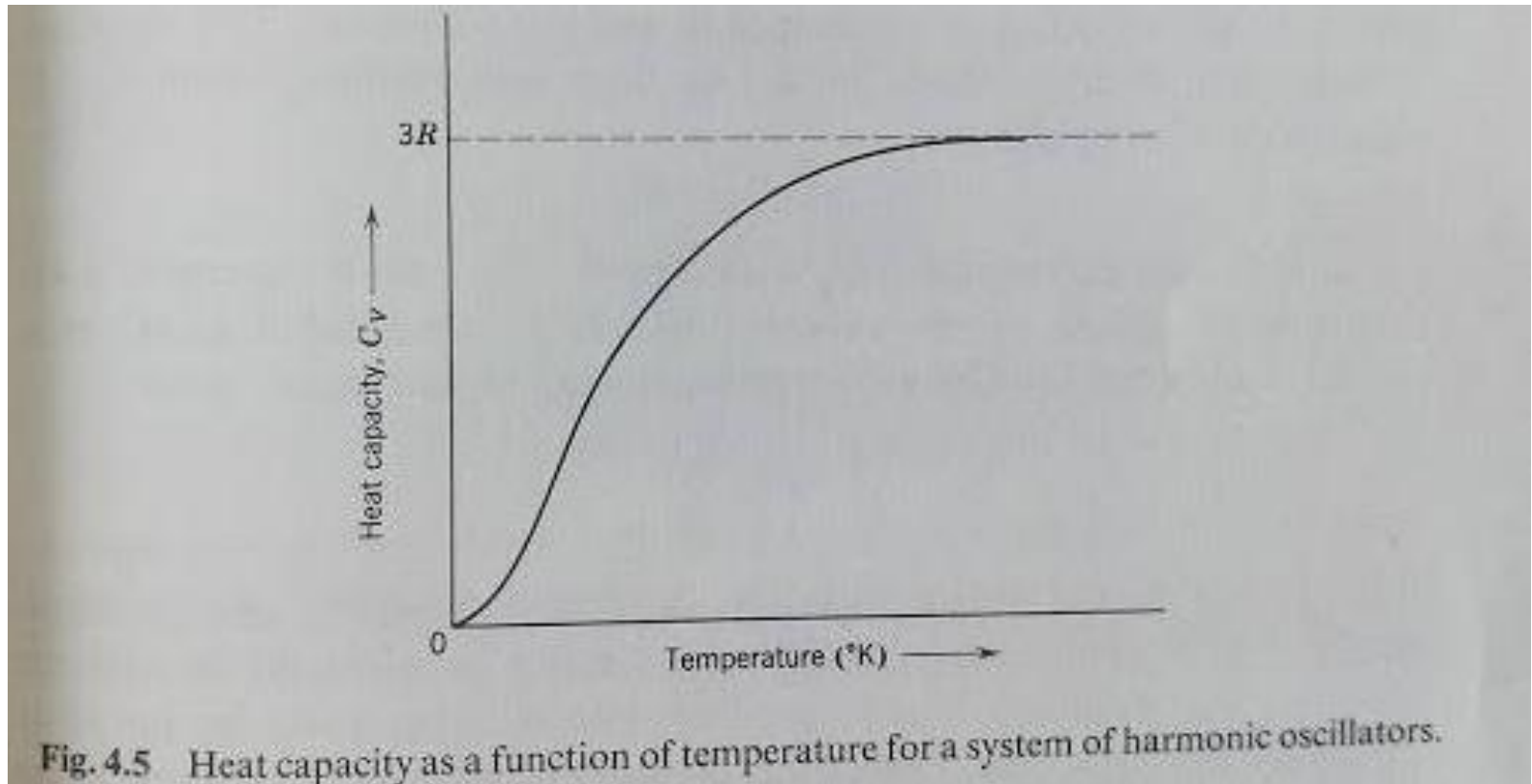
$$C_V = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \quad C_V = k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{\exp(h\nu / kT)}{[\exp(h\nu / kT) - 1]^2}$$

Ou para 1 mol (N_0) com $3N_0$ osciladores

$$x \equiv \left(\frac{h\nu}{kT} \right) \quad C_V = 3R x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Capacidade térmica de sólidos

- $C_V = 3Rx^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$ foi deduzida por Einstein



A variação de C_V com T

Capacidade térmica de sólidos

- A concordância entre os valores obtidos experimentalmente e os da função de Einstein são semiquantitativos
- Para $T=0$ C_V é predito zero e para T elevado vale $3R$
- Entretanto para temperaturas intermediárias a concordância não é satisfatória
- Einstein reconheceu que o erro estava em considerar os osciladores na mesma frequência

Capacidade térmica de sólidos

- Debye analisou o problema considerando que o cristal tem um espectro de frequências entre ν_1 e ν_m . ($m=\text{maximo}$)
- Com o aumento da temperatura a distribuição de frequências se desloca para as maiores frequências
- Finalmente, a uma temperatura chamada temperatura de Debye (θ) a função de Einstein volta a ser válida (todos osciladores a ν_m)

Capacidade térmica de sólidos

- A expressão obtida por Debye é

$$C_V = \frac{36R}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{(e^y - 1)} - \frac{9xR}{(e^x - 1)}$$

$$y \equiv \left(\frac{h\nu}{kT} \right)$$

$$x \equiv \left(\frac{h\nu_m}{kT} \right)$$

Apresenta boa concordância com valores experimentais

- Para baixa temperatura (x grande)

$$C_V \cong 78 \left(\frac{k}{h\nu_m} \right)^3 T^3 = CT^3$$

Capacidade térmica de sólidos

- Para temperatura elevada ($x \ll 1$)

$$C_V \cong 3R$$

- Com medidas experimentais podemos obter C e calcular a temperatura de Debye

$$\theta = \frac{h\nu_m}{k}$$

Capacidade térmica de sólidos

- Na tabela abaixo são apresentados os valores da temperatura de Debye para algumas substâncias

TABLE 4.1
Debye Temperature of Various Elements^a

Substance	θ (°K)	Substance	θ (°K)	Substance	θ (°K)
Be	1160	Co	445	Al	418
Mg	406	Ni	456	In	109
Fe	467	Pd	275	Tl	89
La	132	Cu	339	C (diamond)	(2000)
Ti	278	Ag	225	Si	658
Zr	270	Au	165	Ge	366
V	273	Zn	308	Pb	94.5

^a From C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Second Edition, John Wiley and Sons, New York, 1956.

Muitos materiais, à temperatura ambiente, já se encontram acima de θ -> com muitos átomos a v_m

Entropia Vibracional

- Consideremos a contribuição da entropia vibracional para temperaturas elevadas ($x \ll 1$ \rightarrow maioria das frequências próximas a ν_m)

$$S = k \ln Z + \frac{kT}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V \quad Z = \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) \left[\frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \right]$$

- Z pode ser expandido em uma série infinita

$$Z = \frac{1 - (h\nu/2kT) + 1/2(h\nu/2kT)^2 + \dots}{(h\nu/2kT) - 1/2(h\nu/2kT)^2 + \dots} \quad \text{Para } h\nu/kT \ll 1 \quad Z \cong \frac{kT}{h\nu}$$

Entropia Vibracional

- Consideremos a ν independente de T

$$S = k \left(\ln \frac{kT}{h\nu} + 1 \right)$$

- Para 1 mol ($3N_0$ osciladores)

$$S = 3R \left(\ln \frac{kT}{h\nu} + 1 \right)$$

- Supondo uma variação de frequência de ν para ν'

$$\Delta S = 3R \ln \frac{\nu}{\nu'}$$

Se a variação de frequência é negativa $\nu > \nu'$ ΔS é positivo

Entropia Vibracional

- Considera agora o caso de defeitos na rede (impurezas ou vacâncias)
 - Uma frequência vibracional elevada está associada com as forças elevadas (constante de mola)
 - Defeitos causam desordem, com efeito na vibração dos átomos nas proximidades
 - Normalmente levando a uma redução de frequência e por consequência a um aumento entropia relacionado ao defeito

Entropia Vibracional

- Uma aplicação interessante pode ser encontrada no caso do Sn (Sn(cinza-rede cúbica tipo diamante) abaixo de 13°C e Sn(branco tetragonal) acima de 13°C)-> a transformação branco-cinza é exotérmica
- Intuitivamente -> Como se perde energia os átomos estarão em menor estado de energia e mais fortemente ligados (Sn (cinza)-> mais ligado que Sn(branco))
- Então porque o Sn cinza não é a fase estável a temperatura elevada?

Entropia Vibracional

- A resposta vem da energia livre da transformação $\text{Sn}(\text{cinza}) = \text{Sn}(\text{branco})$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- Para processo espontâneo ΔG deve ser < 0
- Sabemos que ΔH é positivo, então ΔS tem que ser positivo. Porque ΔS é positivo?
- O $\text{Sn}(\text{cinza})$ deve corresponder a um estado de maior forças entre átomos (maior frequência)

Entropia Vibracional

- Isso significa dizer que aumentar os esforços (força de ligação) aumenta a frequência (cinza->branco diminui a frequência)
- Assim de $\Delta S = 3R \ln \frac{\nu}{\nu'}$ será positivo
- A baixa temperatura o termo $T\Delta S$ é menor que ΔH (ΔH predomina)->Sn(cinza) estável (ΔG positivo)
- A alta temperatura o termo $T\Delta S$ é maior que ΔH (ΔS predomina)->Sn(branco) estável (ΔG negativo)
- Logo, aparentemente, a elevada temperatura a fase mais estável será aquela de menor frequência vibracional

É importante lembrar

- Definição de entropia de Boltzmann
- Entropia de mistura
- Existência e população de estados de energia
- Capacidade térmica -> interpretação
- Entropia vibracional

Lista de exercícios

Apêndice 3 do livro, pg. 327:

4.4, 4.8, 4.9

Resolver algebricamente entendendo todos os passos.