



Universidade Federal do Paraná
Setor de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

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 entender-la fisicamente para que deixe de ser apenas uma definição
- Apesar de sua grande importância podemos entender-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

$$\text{Entropia} \longrightarrow S = k \ln W + \cancel{cte}$$

Constante de Boltzmann

Represente a Probabilidade de um estado

The diagram illustrates the mathematical expression of Boltzmann's definition of entropy. On the left, the word "Entropia" is followed by an arrow pointing to the equation $S = k \ln W + \cancel{cte}$. Below the equation, the words "Constante de Boltzmann" are positioned under the term \cancel{cte} , with a blue arrow pointing to it. To the right of the equation, the phrase "Represente a Probabilidade de um estado" is positioned under the term W , with another blue arrow pointing to it.

www.atlasobscura.com/places/boltzmanns-grave

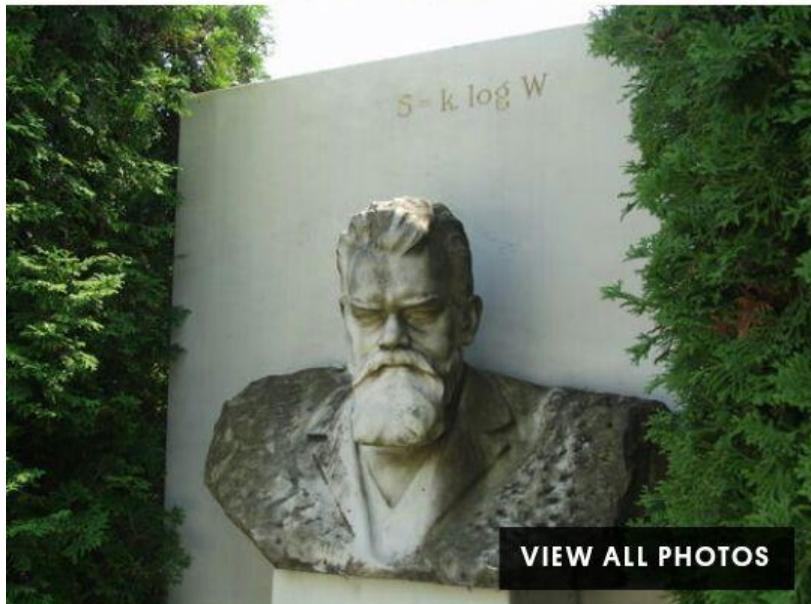
1

:

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 diferentes 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

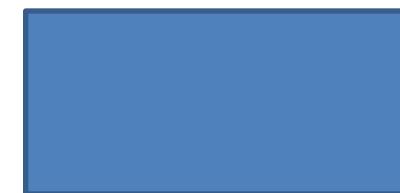
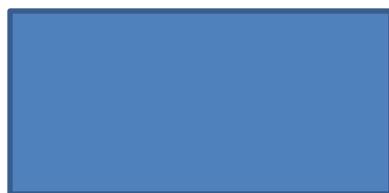
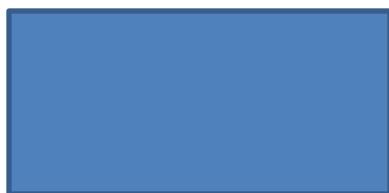
$$\prod_{n=1}^8 4 = 4^8$$

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 encontraras 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 bolas estarão 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 arranjar 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 responder a seguinte pergunta:

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

Como temos 2520 possibilidades deste estado e 4^8 possibilidades de distribuir aleatoriamente as bolas nas caixas, 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 2^a 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)

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

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)

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

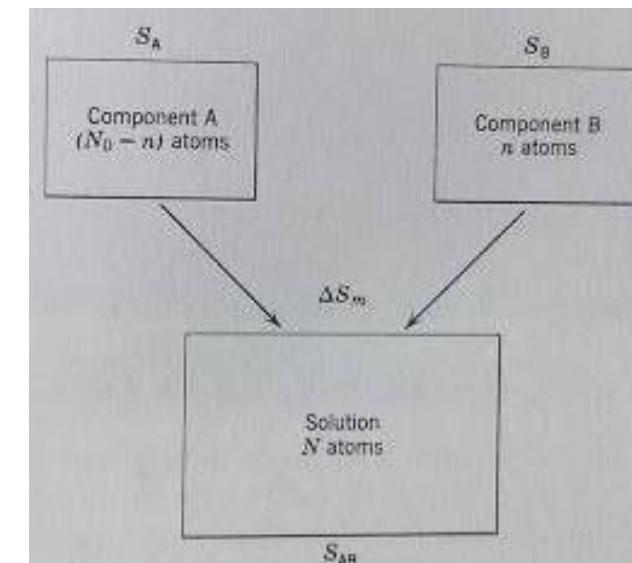


Fig. 4.1 Illustration of a mixing process.

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)

$$n_1 = n_2 = n_3 = \dots = n_N = 1$$

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

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

$$W_A = \frac{N_0!}{n_A!} = \frac{n_A!}{n_A!} \quad W_A = W_B = 1$$

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

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

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

Será deduzida
futuramente
aplicando a
termodinâmica
clássica

$$\Delta S_m = -R[X_A \ln(X_A) + X_B \ln(X_B)] \rightarrow$$

Sempre positivo

X_A e X_B são a fração molar de A e B

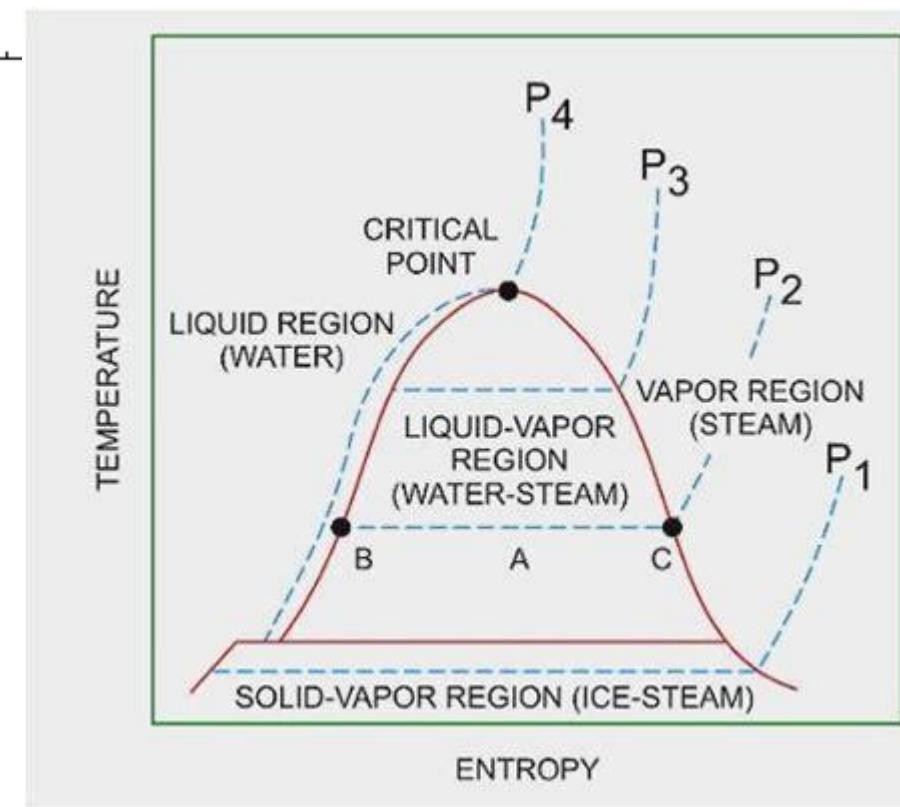
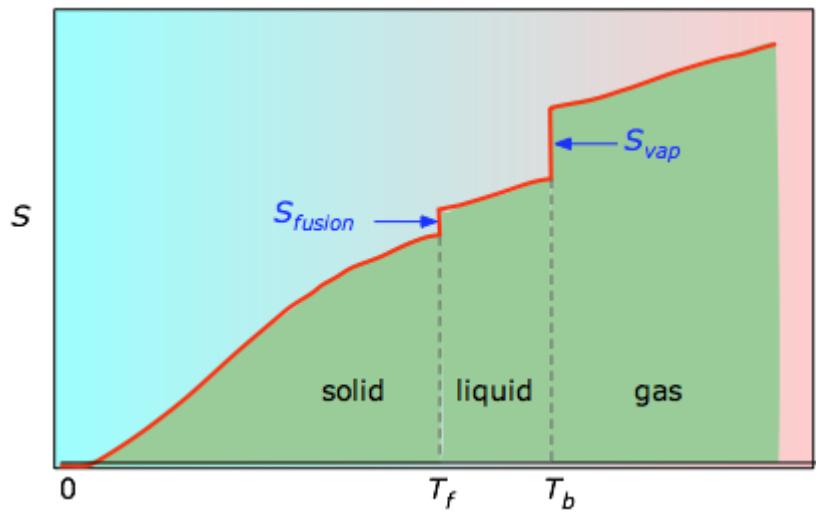
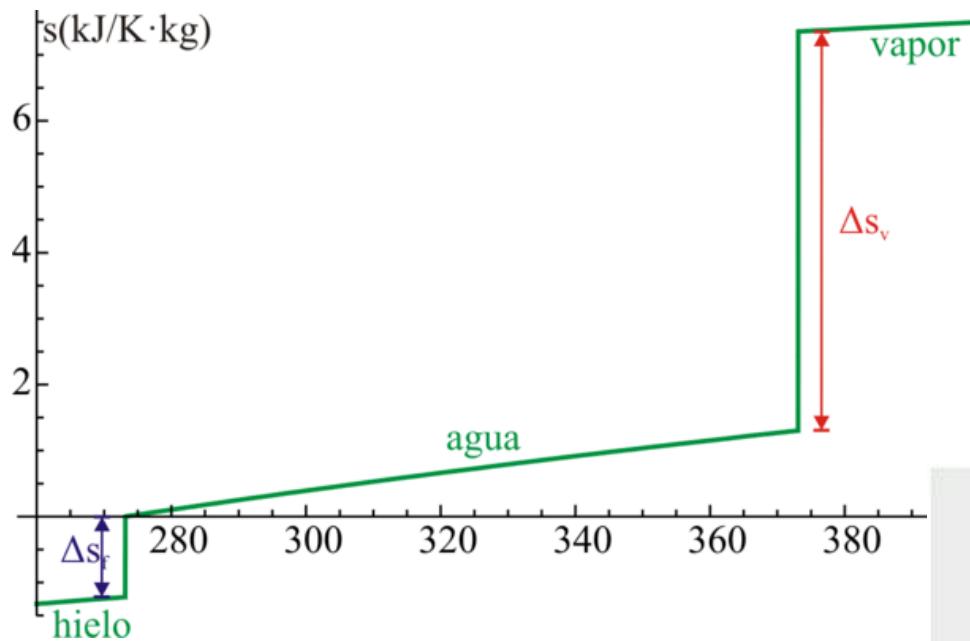
Conceitos elementares de estatística

- 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 -> os N_0 átomos tem uma energia total E
- Todos os átomos não tem a mesma energia -> 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?

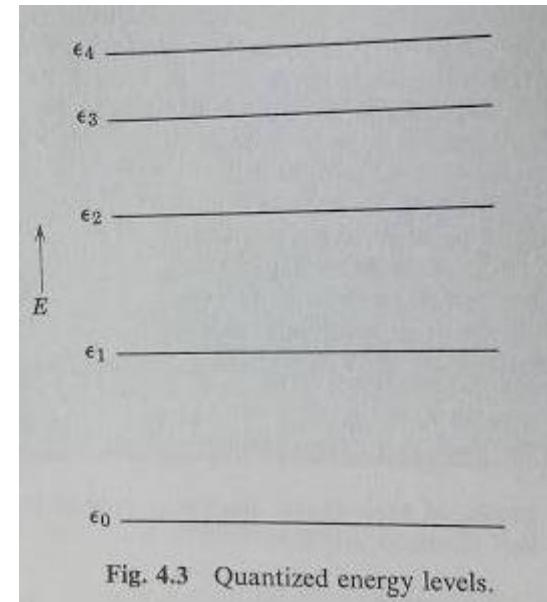


Fig. 4.3 Quantized energy levels.

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 $S \rightarrow$ 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

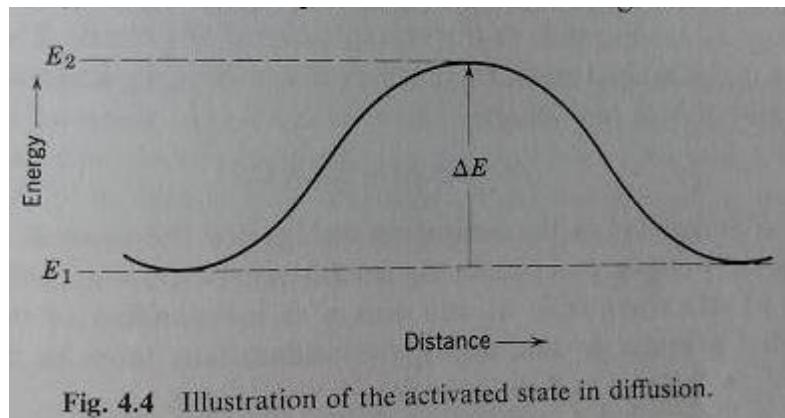
- O denominar é conhecido como função de partição (Z)

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

População de estados de energia

Aplicação (exemplo)

- A maioria das reações em sólidos envolve uma energia de ativação -> ex. movimento de um átomo entre dois sítios (difusão) -> 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 ∞)

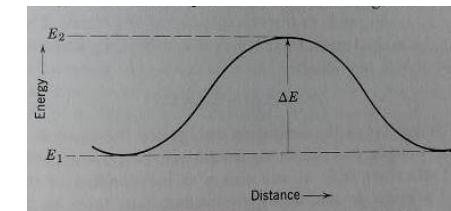


Fig. 4.4 Illustration of the activated state in diffusion.

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

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

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

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)

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

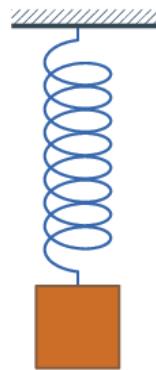
- Mas..... Porque diferentes substâncias apresentam diferentes valores de C e ... porque C varia com a temperatura?
- Existem principalmente dois mecanismos de “absorção” de energia em sólidos
 - Vibração dos átomos
 - Aumento da energia cinética dos elétrons

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

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)hv$$

Número inteiro Constante de Planck

- A capacidade térmica do cristal

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

- A energia média de $3N_0$ osciladores é

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

- 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

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

- Reavaliando Z

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

- Expandindo

$$Z = \exp\left(-\frac{hv}{2kT}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{hv}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2hv}{kT}\right) \dots \right]$$

- Ou na forma

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

Capacidade térmica de sólidos

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

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

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

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)

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

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

- como (Relação micro - macro)

$$E = F + TS$$

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

(Relação micro - macro)

Capacidade térmica de sólidos

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

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

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

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

Capacidade térmica de sólidos

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

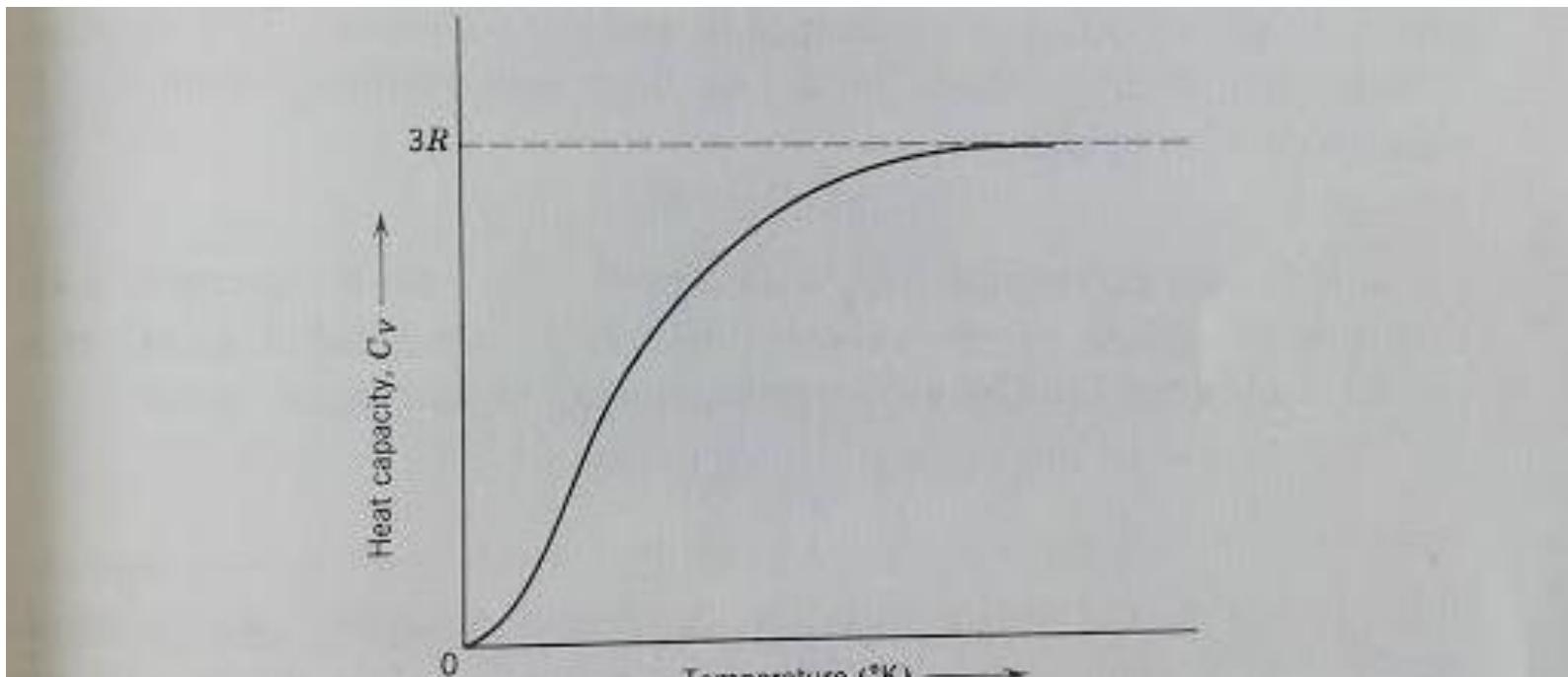


Fig. 4.5 Heat capacity as a function of temperature for a system of harmonic oscillators.

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 . ($m = \text{máximo}$)
- 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

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

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

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

Apresenta boa concordância com valores experimentais

- Para baixa temperatura (x grande)

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

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)
Be	1160	Co	445
Mg	406	Ni	456
Fe	467	Pd	275
La	132	Cu	339
Ti	278	Ag	225
Zr	270	Au	165
V	273	Zn	308
		C (diamond)	(2000)
		Si	658
		Ge	366
		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 $\theta \rightarrow$ com muitos átomos a v_m

Entropia Vibracional

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

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

- Z pode ser expandido em uma série infinita

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

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 Sn(cinza)=Sn(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 Sn(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

Listar de exercícios

Apêndice 3 do livro, pg. 327:

4.4, 4.8, 4.9

Resolver algebraicamente entendendo todos os passos.