Significado Físico do Calor Específico

Ney Lemke

Departamento de Biofísica e Farmacologia

2 de maio de 2025

Outline

1. Temperatura: Perspectiva Microscópica
2. Calor Específico

Outline

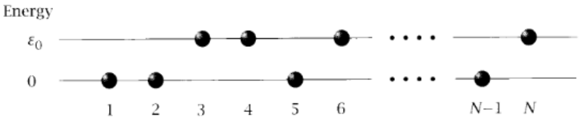
Definição de Temperatura

Definimos a Temperatura de um sistema na termodinâmica:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$$

Esta equação relaciona a temperatura ao aumento de entropia causado por um aumento de energia.

Sistema de dois estados:



Sistema de dois estados:

- n partículas no estado excitado ($\epsilon_o > 0$)
- $N - n$ partículas no estado fundamental

Sistema de dois estados:

Energia:

$$U = n\epsilon_o$$

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

$$\frac{S}{k} = \ln W = -n \ln \frac{n}{N} - (N-n) \ln \left(\frac{N-n}{N} \right)$$

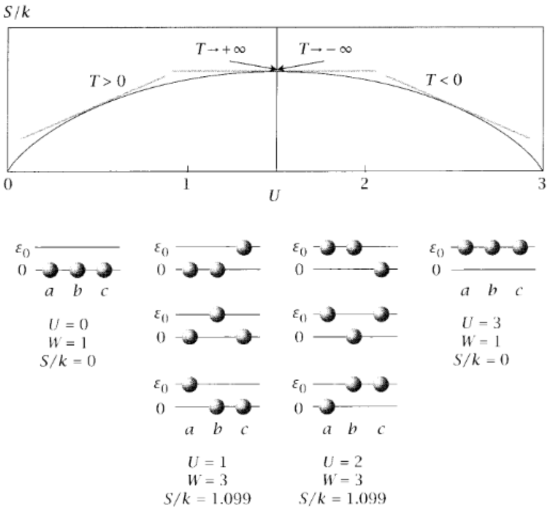
$$\frac{1}{T} = k \left(\frac{\partial \ln W}{\partial U} \right)_{V,N} = k \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n} \right)_{V,N} \left(\frac{dn}{du} \right)$$

Sistema de dois estados:

$$\frac{1}{T} = -\frac{k}{\epsilon_o} \ln\left(\frac{n/N}{1 - n/N}\right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{\epsilon_o} \ln\left(\frac{f_{ground}}{f_{excited}}\right)$$

Sistema de dois estados:



Sistema de dois estados:

$T > 0$ Para sistemas com baixa energia a temperatura é positiva. Estes sistemas absorvem energia para atingir o máximo da multiplicidade.

$T = \infty$ Estes sistemas possuem metade dos átomos em cada nível de energia.

$T < 0$ Sistemas com valores elevados de energia possuem temperatura negativa, ou seja esses sistemas devem perder energia para maximizar sua multiplicidade.

Outline

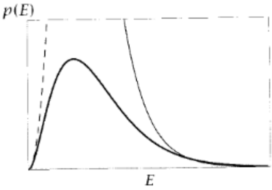
Significado Físico do Calor Específico

O calor específico mede a quantidade de calor necessária para aumentar a temperatura de um corpo. Neste caso vamos considerar C_V e um sistema em contato com um banho térmico.
Devido ao contato com o banho a Temperatura do Corpo flutua aleatoriamente.

Densidade de estados

$$p(E) = \frac{W(E)e^{-\beta E}}{Q}$$

$W(E)$ é a densidade de estados, ou seja o número de estados com uma determinada energia E.



Flutuações

Vamos avaliar esta quantidade na proximidade do máximo. Vamos assumir que o banho térmico possui temperatura T_o e que $\beta = 1/kT_o$.

$$\ln p(E) = \ln p(U) + (E-U)(\ln p(U))' + \frac{(E-U)^2}{2}(\ln p(U))''$$

Sabemos que no máximo $E = \langle E \rangle = U$. Como estamos no máximo:

$$(\ln p(U))' = 0$$

$$(\ln p(U))'' = (\ln W - \beta E)'' = (S/k - \beta)''$$

Flutuações

$$(\ln p(U))'' = (\ln W - \beta)'' = (S/k - \beta)''$$

$$(\ln p(U))'' = (S/k - \frac{1}{kT_o})'' = \left(\frac{1}{kT}\right)'$$

$$= \frac{-1}{kT^2}\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{E=U}$$

$$= \frac{-1}{kT_o^2 C_V}$$

Flutuações

$$p(E) = Ce^{\frac{-(E-U)^2}{2kT_o^2 C_V}}$$

Como essa função é gaussiana sabemos que:

$$\sigma^2 = \langle (E-U)^2 \rangle = kT_o^2 C_V$$

Uma Quantidade interessante é

$$\frac{\sigma}{U} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim N^{-1/2}$$

Ou seja no limite termodinâmico as flutuações são desprezíveis. Para $N \sim 10^{23}$, as flutuações seriam 10^{-11}, inacessíveis experimentalmente.