



Estudo da calorimetria

Aluno: Giovanni Budroni Netto (RA: 173327) and Orientador: Flávio César Guimarães Gandra
Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas.

O calor específico é definido como uma grandeza física que determina a relação entre a quantidade de calor fornecida a um grama de uma substância e a variação de temperatura da mesma. O objetivo deste relatório foi criar um programa capaz de calcular o calor específico de uma substância, dado os parâmetros do coeficiente de Sommerfeld e da Temperatura de Debye, e em seguida plotar sua curva em função da temperatura. Embora o calor específico seja constituído de vários fatores, somente os que são providenciados pela rede de vibração dos fônons e pelos elétrons na banda de condução vão ser considerados no cálculo do programa, logo a equação do calor específico calculada é $c = c_{el} + c_{fônons}$. Em seguida foram retirados da literatura dados de calor específico do $GdNi_2$ e do $GdRu_2$. Utilizando o programa foram estimados os melhores parâmetros possíveis, para que a curva calculada fosse a melhor possível ao ser comparada com a obtida experimentalmente. O programa conseguiu calcular com precisão os intervalos onde só haviam influência dos fônons e dos elétrons de condução, com isso ele deverá receber atualizações futuras afim de melhorar sua precisão e ser capaz de calcular outros fatores que influenciam no calor específico.

I. INTRODUÇÃO

O calor específico é definido como uma grandeza física que determina a relação entre a quantidade de calor fornecida a um grama de determinada substância e a variação de temperatura da mesma [1], sendo obtida através da derivação da primeira Lei da Termodinâmica [2] pela temperatura.

$$Q = \Delta U + W \quad (1a)$$

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT} \quad (1b)$$

O calor específico é composto por diversos fatores. Dentre eles estão as contribuições da rede de vibrações dos fônons [3], dos elétrons na banda de condução [4], das transições de fases da matéria, das anomalias de Shottky [5], entre outras.

O objetivo deste trabalho foi criar um programa, que dado certos parâmetros, foi capaz de calcular e plotar a curva de calor específico de uma substância em um intervalo de temperatura arbitrário.

Porém, como quase todas as substâncias possuem transições ou anomalias, o programa considerou para o cálculo do calor específico apenas as contribuições comum a todas, que são as contribuições da rede de fônons e dos elétrons na banda de condução. Com isso a equação do calor específico calculado é dado por:

$$c = c_{el} + c_{fônons} \quad (2)$$

II. METODOLOGIA

Através das equações do calor específico de fônons:

$$C_{fônons} = 9Nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3)$$

e do calor específico de elétrons:

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} N K_B \frac{T}{T_F} = \gamma T \quad (4)$$

foi feito um programa em linguagem de Visual Basic, capaz de calcular o calor específico das equações (3) e (4). E em seguida, os valores do calor específico seriam plotados em um gráfico, com intervalo de temperatura escolhido pelo usuário.

O programa obedece o que foi estabelecido na equação (2) e entrega os valores do calor específico nas unidades mJ/g.K e J/mol.K, respectivamente.

Figura 1: Esquema do programa. a) Seleciona a temperatura desejada; b) seleciona a temperatura de Debye da substância a ser calculada; c) seleciona a massa molar da substância; d) seleciona o coeficiente de contribuição γ dos elétrons; e) Valor calculado do calor específico em mJ/g.K; f) Valor calculado do calor específico em J/mol.K; g) seleciona a temperatura inicial do intervalo a ser plotado; i) seleciona a temperatura final do intervalo a ser plotado; h) Plota o gráfico do calor específico, dado os valores dos itens b), d) e e).

Uma vez o programa concluído", foram retirados da literatura as curvas de calor específico em função da temperatura do $GdNi_2$ e do $GdRu_2$ para serem comparadas com as curvas calculadas pelo programa.

Para isso, um intervalo de baixa temperatura em que só havia a influência dos fônons e dos elétrons de condução no calor específico foi escolhido, linearizando a função de calor específico, obtendo c/T em função de T^2 , era encontrado os parâmetros iniciais. E através do programa, os parâmetros do coeficiente de Sommerfeld e da temperatura de Debye eram ajustados e estimados, afim de encontrar uma curva que mais se aproximasse do obtido experimentalmente e depois disso.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A. $GdNi_2$

Com os dados do $GdNi_2$ retirados da literatura [6], a curva de calor específico foi plotada. Em seguida, com o auxílio do programa, foram estimado os valores do coeficiente de Sommerfeld $\gamma = 5mJ/mol.K^2$ e da temperatura de Debye $T_D = 240K$, encontrando a curva que melhor descrevesse o comportamento do calor específico de fônons e de elétrons.

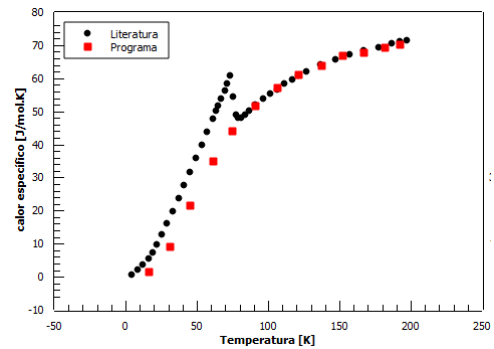


Figura 2: Curva de calor específico do $GdNi_2$ em função da temperatura

É possível observar através da Figura 2 o programa conseguiu calcular a curva do calor específico de fônons e de elétrons do $GdNi_2$ com bastante precisão. Houve porém uma discrepância que vai aumentando até aproximadamente 75K, mas isso se deve ao fato do $GdNi_2$ sofrer um reordenamento magnético nessa faixa de temperatura [6].

Se subtrairmos a parte contribuição dos fônons e dos elétrons, obtêm-se a parte magnética, indicada na Figura 3.

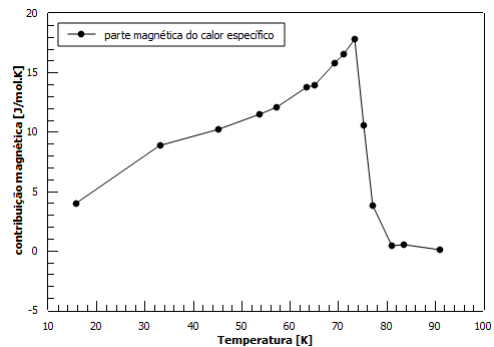


Figura 3: Contribuição magnética do calor específico do $GdNi_2$

B. $GdRu_2$

O mesmo procedimento foi feito para uma amostra de $GdRu_2$. Os valores do coeficiente de Sommerfeld e a temperatura de Debye encontrados foram $\gamma = 29mJ/mol.K^2$ e $T_D = 200K$.

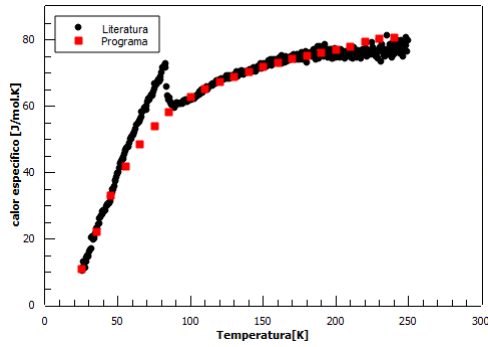


Figura 4: Curva de calor específico do $GdRu_2$ em função da temperatura

Novamente é possível perceber que para regiões onde só há a influência dos fônons e dos elétrons de condução, o programa consegue calcular com precisão considerável, porém, assim como anteriormente há uma discrepância no intervalo de 50K e 75K devido a um reordenamento magnético[7].

Se subtrairmos a parte contribuição dos fônons e dos elétrons, obtém-se a parte magnética, indicada na Figura 5.

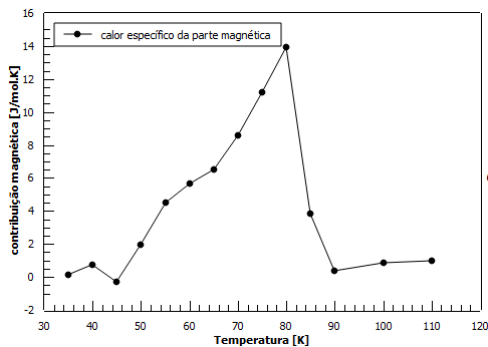


Figura 5: Contribuição magnética do calor específico do $GdRu_2$

IV. CONCLUSÃO

Como mostrado na sessão anterior, o programa consegue calcular a influência do calor específico de fônons e de elétrons com bastante precisão, permitindo assim estimar os coeficientes de Sommerfeld e as temperaturas de Debye das substâncias analisadas. Porém, como ele é incapaz de calcular os outros fatores que influenciam na composição do calor específico, ele não conseguiu calcular totalmente os calores específicos do $GdNi_2$ e do $GdRu_2$, pois ambos possuem reordenamento magnético no intervalo de temperatura entre 60K e 70K. Sendo assim, novos estudos deverão ser feitos afim de atualizar o programa para que ele possa calcular o calor específico providenciado pelos demais fatores, dado seus parâmetros.

-
- [1] Física para cientistas e engenheiros, Editora Ltc, Edição 6, 2009, Paul Tipler e Gene Mosca
- [2] Thermodynamics, Kinetic Theory of Gasses and Statistical(3rd ed.). Sears Salinger
- [3] "Zur Theorie der spezifischen Waerme". Debye, Peter (1912)
- [4] Introduction to Solid State Physics (8th ed.). Kittel, Charles
- [5] SCHOTTKY, W.; Zeitschrift für Physikalische Chemie - B29,335 (1935)
- [6] "Enhanced magnetic entropy in $GdNi_2$ - Baranov, N. ; Proshkin, A. ; Gerasimov, E. ; Podlesnyak, A. ; Mesot, J.- Physical review. B, Condensed matter- March 2007
- [7] "Collapse of the hyperfine magnetic field at the Ru site in ferromagnetic rare earth intermetallics- D. Coffey; M. DeMarco; P. C. Ho; M. B. Maple; T. Sayles; J. W. Lynn; Q. Huang; S. Toorongian; M. Haka; (Dated: November 21, 2018)
- [8] Statistical Physics (3rd ed).Landau, L. D.; E. M. Lifshitz
- [9] Introdução a Física Estatística (2nd ed). Salinas, Silvio R. A.
- [10] Fermi Gas Model - physics.valpo.edu
- [11] Fermi, Enrico (1926). «Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico». Rendiconti Lincei
- [12] Solid State Physics, Ashcroft, Neil W., Mermin, N. David (1955)