

CAPÍTULO 13

PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MATERIAIS

Sumário

Objetivos deste capítulo	303
13.1 Uma breve introdução	303
13.2 Propriedades térmicas de materiais	303
13.3.1 Capacidade calorífica vibracional e eletrônica	308
13.3.2 Calor específico da rede.....	308
13.3.3 Dependência do calor específico da temperatura	310
13.3.4 Dedução de calor específico da rede, C_{rede} : o modelo de Einstein	312
13.3.5 Modelo de debye (opcional)	313
13.3.6 Calor específico eletrônico (opcional).....	315
13.3.7 Calor específico total.....	321
13.4 Condutividade térmica (contribuição eletrônica).....	324
13.4.1 Mecanismos de condução de calor	326
13.4.2 Mecanismos de condução de calor por fónons	327
13.4.3 Relação entre a condutividade térmica e elétrica.....	335
13.4.4 Cerâmicas	337
13.4.5 Polímeros	339
13.5 Expansão térmica.....	340
13.5.1 Metais.....	342
13.5.2 Cerâmicas	342
13.5.3 Polímeros	343
13.6 Tensões térmicas	343
13.6.1 Tensões resultantes de gradientes de temperatura	344
13.6.2 Choque térmico de materiais frágeis e Resistência ao choque térmico	344
13.7 Referências bibliográficas do capítulo	345
Exercícios.....	345
Anexo I	350
Anexo II.....	352

13 PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MATERIAIS

Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo o aluno será capaz de:

- entender os mecanismos de transporte de calor em sólidos por elétrons livres e vibração de rede;
- conhecer as principais propriedades térmicas dos materiais;
- obter parâmetros fundamentais a partir de dados experimentais de capacidade calorífica;
- entender o significado da temperatura de Debye, θ_D .

13.1 Uma breve introdução

Por propriedade térmica deve-se entender a resposta ou reação do material à aplicação de calor. Do ponto de vista microscópico, os dois tipos principais de energia térmica na maioria dos sólidos são a energia vibracional dos átomos da rede ao redor de suas posições de equilíbrio e a energia cinética dos elétrons livres dos átomos. Na medida em que o sólido absorve calor, sua temperatura se eleva e a energia interna aumenta. Assim, uma propriedade térmica nitidamente associada ao primeiro tipo de energia é a expansão térmica ou dilatação térmica, entretanto que, o calor específico, c , e a condutividade térmica k , estão associados à contribuição eletrônica.

Primeiramente, é importante distinguir claramente a diferença entre calor e temperatura. A temperatura é um nível de atividade térmica ou a força motriz para a transferência de calor (medida em °C, K ou F) e o calor, Q , é energia térmica (expresso em cal, J, ou BTU). Assim o calor não é uma substância, é energia em trânsito. Adicionando energia na forma de calor (Q) a um corpo, ela fica armazenada não como Q , mas como E_k e E_p dos átomos e moléculas. Quando um sólido absorve calor, sua temperatura aumenta e sua energia interna, U , também. Essa energia é transportada para regiões mais frias e finalmente o material pode fundir-se.

Desta forma, as condições térmicas na vizinhança de um material afetam-no de diversas formas, sendo os efeitos mais importantes àqueles que produzem alterações nas microestruturas e, portanto, nas propriedades dos materiais. Essas alterações em propriedades são, por exemplo, utilizadas para obter determinadas características após o tratamento térmico – a têmpera de aços, por exemplo.

Neste capítulo, devemos fazer simultaneamente a abordagem microscópica e macroscópica da manifestação de energia térmica em sólidos.

13.2 Propriedades térmicas de materiais

As propriedades térmicas mais importantes são: a dilatação ou expansão térmica, condutividade térmica, calor específico e a resistência ao choque térmico. As equações que representam essas propriedades térmicas são:

- Dilatação térmica: $\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} = \frac{L_1 - L_0}{L_0 (T_2 - T_1)}$ (afeta soldagem, por exemplo);
- Condutividade térmica, σT : $q = -\sigma T \frac{dT}{dx}$ (Lei de Fourier);
- TSR = $\frac{\sigma_f K_T}{E \alpha_1}$ (resistência ao choque térmico, aqui k é condutividade térmica, σ_f resistência á fratura, $\sigma_f = E \epsilon$)
- Calor específico: $c = c = \frac{\partial Q}{\partial T} \rightarrow \begin{cases} C_v \\ C_p \end{cases}$
- Em materiais cerâmicos é importante o estudo das tensões térmicas, σ (que afetam o modulo de elasticidade dos materiais): $\sigma = E \alpha_1 (T_0 - T_f)$ (tensões compressivas $T_0 > T_f$, e $\sigma < 0$) e para $\sigma = E \epsilon$ (tensões expansivas) podem levar à fratura ou deformação indesejável.

Vamos estudar detalhadamente a continuação algumas dessas propriedades. Na Tabela 13.1 são apresentadas algumas constantes e fatores de conversão e na Tabela 13.2 valores das propriedades para alguns materiais.

Tabela 13.1 - Fatores de conversão para constantes e unidades termodinâmicas.

Constante	CGS	MKS
Constante de Boltzmann (k)	$1,38 \times 10^{-16}$ erg/K	$1,38 \times 10^{-23}$ J/K $8,62 \times 10^{-5}$ eV/atomo.K
Número de Avogadro	$6,025 \times 10^{23}$ moléculas/g·mol	$6,025 \times 10^{26}$ moléculas/kg·mol
Constante dos Gases (R)	1,987 cal/mol.K	$8,314 \times 10^3$ J/mol.K
Constante de Planck (h)	$6,62 \times 10^{-27}$ erg·s	$6,62 \times 10^{-34}$ J·s
Elétron Volt (eV)	$1,60 \times 10^{-12}$ erg	$1,60 \times 10^{-19}$ J
Carga do elétron (e)	$1,602 \times 10^{-20}$ uem $4,80 \times 10^{-10}$ ues	$1,602 \times 10^{-19}$ C

$1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg} = 0,2389 \text{ calorias}$, $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$. Caloria: quantidade de calor que deveria ser transferida para um 1g de água para elevar a sua T de um grau centesimal.

Tabela 13.2 - Propriedades térmicas para uma variedade de materiais.

Material	c_p (J/kg-K) ^a	α_l [(°C) ⁻¹ x10 ⁻⁶] ^b	k (W/m-K) ^c	L [Ω-W/(K) ² x10 ⁻⁸]
Metais				
Alumínio	900	23,6	247	2,20
Cobre	386	17,0	398	2,25
Ouro	128	14,2	315	2,50
Ferro	448	11,8	80	2,71
Níquel	443	13,3	90	2,08
Prata	235	19,7	428	2,13
Tungstênio	138	4,5	178	3,20
Aço 1025	486	12,0	51,9	-
Aço inoxidável 316	502	16,0	15,9	-
Latão (70Cu-30Zn)	375	20,0	120	-
Kovar (54Fe-29Ni-17Co)	460	5,1	17	2,80
Invar (64Fe-36Ni)	500	1,6	10	2,75
Super Invar (63Fe-32Ni-5Co)	500	0,72	10	2,68
Cerâmicas				
Alumina (Al ₂ O ₃)	775	7,6	39	-
Magnésia (MgO)	940	13,5 ^d	37,7	-
Espinélio (MgAl ₂ O ₄)	790	7,6 ^d	15,0 ^e	-
Sílica fundida (SiO ₂)	740	0,4	1,4	-
Vidro de cal de soda	840	9,0	1,7	-
Vidro borossilicato (Pirex)	850	3,3	1,4	-
Polímeros				
Polietileno (alta densidade)	1850	106-198	0,46-0,50	-
Polipropileno	1925	145-180	0,12	-
Poliestireno	1170	90-150	0,13	-
Politetrafluoroetileno (Teflon)	1050	126-216	0,25	-
Fenol-formaldeído, fenólico (Baquelite)	1590-1760	122	0,15	-
Nylon 6,6	1670	144	0,24	-
Poli-isopreno	-	220	0,14	-

^a Para converter em cal/g-K, multiplicar por 2,39x10⁻⁴; para converter em Btu/lb-°F, multiplicar por 2,39x10⁻⁴.

^b Para converter em (°F)⁻¹, multiplicar por 0,56.

^c Para converter em cal/s-K, multiplicar por 2,39x10⁻³; para converter em Btu/ft-°F, multiplicar por 0,578.

^d Valor medido a 100 °C.

^e Valor médio tomado ao longo da faixa de temperaturas entre 0 e 1000 °C.

13.3 Capacidade calorífica e calor específico

A capacidade calorífica, C , (J/mol.K) de um material é a quantidade de energia requerida para provocar a variação de temperatura desse material. Esta propriedade indica a habilidade do material de absorver calor dos arredores.

Para se normalizar esse número, toma-se a variação de 1K (aumento ou decréscimo) e além disso fixa-se uma determinada quantidade de material (1 mol). Deste modo, determina-se a quantidade de energia necessária para se elevar em 1K a temperatura de 1 mol de determinado material. Passa a ser chamado de calor específico, c , quando a unidade for J/kg.K. De um ponto de vista experimental, essa energia requerida para se variar a temperatura de um material é medida na forma de calor trocado, que de forma matemática é:

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (13.1)$$

onde ∂T é a variação de temperatura absoluta e ∂Q é o calor trocado ou a quantidade de calor necessária para provocar uma variação de temperatura. ∂Q deve ser expresso por mol de material ou por grama. Porém, do ponto de vista da termodinâmica, o Q pode ser expresso através de grandezas ou funções termodinâmicas. Isto é, depende das condições ambientais em que o experimento foi feito.

Quando o aquecimento é efetuado a volume constante e portanto não há trabalho externo envolvido (lembra a 1ª Lei da Termodinâmica: $\Delta U = Q + W$ e $W=0$), define-se o calor específico, c , $\Delta U = Q + W$ ($W=0$) então $\Delta U = Q$, diferenciando em função de T ,

$$C_v = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v \quad (\text{volume constante!}) \quad (13.2)$$

E ou U se define como a variação de energia interna que experimenta um 1 kg de massa com a T .

O calor específico, à pressão constante isobárico será dado pela variação da entalpia de 1 kg de material com a T

$$C_p = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p \quad (\text{pressão constante!}) \quad (13.3)$$

A origem dessa expressão vem da análise da transferência de calor a volume constante obtivemos a variação da energia interna a partir da $\Delta U = Q_v$. Entretanto, a maioria das transformações químicas de interesse prático ocorre em recipientes abertos e não são realizadas a volume constante, mas a pressão constante. Assim a essa variação da energia interna à pressão constante denomina-se, calor de reação ou variação de entalpia.

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V \quad \text{ou} \quad \Delta H \equiv \Delta U + P\Delta V \quad (\text{entalpia}) \quad (13.4)$$

A entalpia de um sistema é igual, assim à soma da sua energia interna e o produto da sua pressão pelo seu volume. Na sua forma diferencial

$$\Delta H = \Delta U + d(PV)$$

se aplica quando ocorre uma modificação infinitesimal no sistema. Uma vez que U, H, P, V são funções de estado a Equação é facilmente integrada.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Em outras palavras, quando um sistema sofre um processo a pressão constante, em que o único trabalho realizado é o de expansão, a variação de entalpia do sistema é, então simplesmente, a quantidade de calor por ele absorvida. Assim da Equação 13.5

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad \text{ou} \quad \Delta C_p = \frac{\delta(\Delta H)}{\delta T} = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} \quad (13.5)$$

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + P \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) \quad (13.5a)$$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad 13.5b$$

A diferença entre C_p e C_v depende da natureza e do estado de agregação da substância. Por exemplo, para gases perfeitos pode demonstrar-se termodinamicamente que $C_p - C_v = R$. Para a matéria condensada, a diferença entre C_p e C_v é pequena, porém pode tornar-se significativa a altas temperaturas, já que é proporcional a T.

Por que C_p é maior que C_v ($C_p > C_v$)? porque, para uma mesma variação de 1 grau kelvin, K, na temperatura de um corpo, precisa-se de mais calor à pressão constante do que à volume constante, porque parte desse calor é gasto em trabalho (W) sem haver aumento da variação de energia interna do sistema.

As unidades de C_p e C_v são (J/mol·K) ou (cal/ mol·K). Experimentalmente, é mais fácil trabalhar a pressão constante. Ao passo que cálculos teóricos são desenvolvidos a volume constante, a relação entre C_p e C_v é:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 V_0 T}{\beta} \quad (13.6)$$

aqui P é a pressão e V_0 é o volume molar. O parâmetro β é chamado de compressibilidade e expressa a capacidade que um sistema tem de ser comprimido, portanto, a variação relativa de volume com a pressão, expresso como

$$\beta = - \left. \frac{dV}{V dP} \right|_T$$

α é o coeficiente de expansão térmica volumétrico, e expressa o quanto um corpo varia, relativamente, o seu volume, V, por unidade de temperatura,

$$\alpha = \left. \frac{dV}{VdT} \right|_p$$

Exemplo 1: Estime a energia necessária para elevar temperatura desde 20 até 100 °C de 2 kg dos seguintes materiais: alumínio, vidro soda-lime e polietileno de alta densidade.

Resolução:

Temos a seguinte equação para energia numa dada variação de temperatura:

$$Q = m.c.\Delta T = m.c.(T_f - T_i)$$

Substituindo os valores de calor específico obtidos da Tabela 13.2 para o alumínio:

$$Q_{Al} = (2 \text{ kg}) (900 \text{ J/kgK}) (80\text{K}) = 144 \text{ kJ}$$

Substituindo valores para o vidro de cal de soda:

$$Q_{vidro} = (2 \text{ kg}) (840 \text{ J/kgK}) (80\text{K}) = 134,4 \text{ kJ}$$

Substituindo valores para o polietileno de alta densidade.

$$Q_{PEAD} = (2 \text{ kg}) (1850 \text{ J/kgK}) (80\text{K}) = 296 \text{ kJ}$$

13.3.1 Capacidade calorífica vibracional e eletrônica

Basicamente, então, o calor específico está associado à variação de energia interna do material, que em última análise se manifesta através do que chamamos de temperatura do corpo. O que nos interessa é entender microscopicamente, como esse calor trocado com o material é armazenado neste, ou seja, o que absorve energia dentro do material. Esta energia é acumulada em diferentes “subsistemas”, dependendo mais especificamente do material:

- energia de vibração dos átomos que compõem o material;
- energia cinética dos elétrons livres que existirem no material;
- orientação de dipolos magnéticos;
- orientação dipolos elétricos;
- criação de defeitos;
- fenômenos de desordenamento;
- rotação de moléculas, etc.

Se “congelarmos” todas essas contribuições será possível restringir o estudo apenas as vibrações atômicas e as contribuições eletrônicas.

13.3.2 Calor específico da rede

Na maioria dos sólidos, a forma principal de assimilação de energia térmica é pelo incremento de energia vibracional de rede. Assim, a energia térmica presente em forma de vibrações de rede se considera teoricamente como uma série de ondas superpostas, com um espectro de frequência determinado pelas propriedades elásticas do cristal. Um quantum de energia elástica recebe o nome de fônon análogo ao fóton, que é um quantum de energia eletromagnética. A teoria clássica sobre o calor específico está baseada na Lei de Dulong e Petit (1819). Segundo essa lei: “O calor específico é o mesmo para todas as substâncias sólidas elementares e este valor é aproximadamente 6 cal/mol.K” ou 25 J/mol.K

Cinqüenta anos depois, Boltzmann, demonstrou que esse resultado poderia ser explicado em termos da energia de vibração. Pela teoria cinética dos gases¹, a energia cinética média \bar{E}_k ao longo de uma coordenada direcional é definida como:

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} KT \quad (13.7a)$$

Em conseqüência a energia cinética média em três dimensões é

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} KT \quad (13.7b)$$

sendo esta expressão a energia cinética por átomo. Já a energia potencial será

$$E_p = \frac{3}{2} KT \quad (13.8)$$

Para um sólido com N (1 mol) átomos, a energia interna total será

$$E = N \left(3 \frac{1}{2} KT + 3 \frac{1}{2} KT + \right)$$

$$E = 3NKT \quad (13.9)$$

que seria a energia mecânica media total associada à vibração dos átomos tridimensionalmente em torno de suas posições de equilíbrio. Assim,

$$E = 3T \left(6,02 \times 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol}} \right) \left(1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \right) \left(\frac{0,2389 \text{ cal}}{1 \text{ J}} \right)$$

$$E \cong 5,95 T \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

ou da Equação 13.2

$$C_v = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_v \quad (\text{volume constante!})$$

$$C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_v = 3R = 5,96 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (13.10)$$

Dos resultados experimentais é comprovado que esta lei de Dulong e Petit é válida para a temperatura ambiente e para altas temperaturas nos elementos com massa atômica superior a 40.

¹ Ver Anexo I deste capítulo.

13.3.3 Dependência do calor específico da temperatura

Em geral para todos os elementos em temperaturas muito baixas $c_v = 0$. Para elementos leves com alta temperatura de fusão (B, Be, C, Si, etc.) os valores de c_v a temperatura ambiente são bem inferiores aqueles prognosticados pela lei de Dulong e Petit. Para vários elementos eletropositivos (Na, Cs, Ca, Mg) c_v aumenta com a temperatura até valores bem superiores a $3R$. Alguns valores de calor específico para vários elementos a 300K são apresentados na Tabela 13.3.

Tabela 13.3 - Calor específico de várias substâncias a 300 K.

	Massa atômica	Calor específico cal/g.K		Massa atômica	Calor específico cal/g.K
Al	27	5,94	Ni	58,7	7,63
C (diam.)	12	1,44	Nb	92,9	6,87
C (grafite)	12	2,16	Pt	195	6,05
Cu	63,5	5,84	W	183,9	6,25
Au	197	6,11	Sn	118,7	6,41
Fe	55,9	6,15	Invar*		6,63
Pb	207	6,63	Al ₂ O ₃		3,66
Ag	107,9	6,04	MgO		4,23

Observação: 1 cal = 4,184 J. * 36%Ni+64%Fe, massa atômica=56,91

Na prática observa-se que vários elementos de baixa massa atômica e alta temperatura de fusão, como por exemplo, B, Be, C e Si, possuem valores de calor específico, muito inferior daqueles previstos pela Lei.

Para vários metais eletropositivos, como por exemplo, Na, Cs, Ca, e Mg, o c_v aumenta com a temperatura até valores bastante maiores que $3R$.

De qualquer modo, para todos os sólidos elementares para temperaturas muito baixas quando $T \sim 0$ K o c_v , tende a zero.

O c_v do diamante é uma exceção importante, a 300 K é uma temperatura baixa para o diamante para o qual se manifestam efeitos quânticos revelando que o calor específico não pode ser definido apenas em função da temperatura. Qual a explicação para os desvios? As rotações moleculares!

Explicaremos de um ponto de vista quântico que a promoção de osciladores a baixas temperaturas não é tão simples.

Da análise Figura 13.1 depreende-se que existe uma região de:

- baixa temperatura: $T \rightarrow c_v = 0$
- alta temperatura: $T \rightarrow c_v = 6 \text{ cal/átomo} \cdot \text{g} \cdot \text{K}$

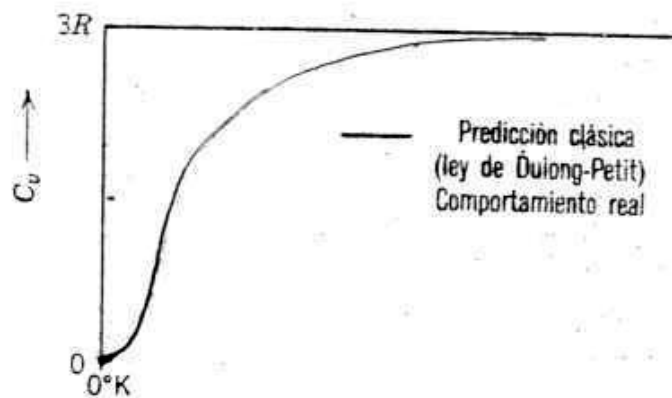


Figura 13.1 - Dependência do calor específico da rede a volume constante para sólidos cristalinos simples com a temperatura do ponto de vista clássico (linha reta) e com os valores reais (curva).

Este comportamento somente é compreensível à luz da física quântica, segundo a qual átomos vibram como um sistema de osciladores harmônicos quânticos. Lembre-se que átomos em sólidos estão vibrando constantemente em altas frequências e relativamente baixas amplitudes. Embora sejam independentes um dos outros os mesmos estão conectados pelas ligações químicas. Essas vibrações são coordenadas de tal forma que ondas se espalham através de rede como mostrado na Figura 13.2.

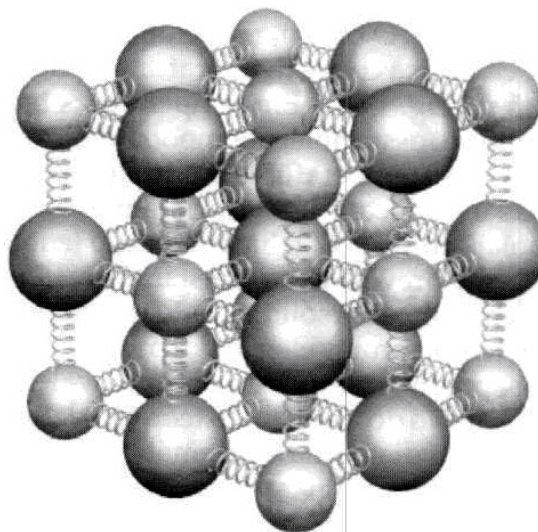


Figura 13.2 - Modelo de Debye: um cristal consistindo de N átomos é um sistema de $3N$ osciladores harmônicos quânticos vibrando acopladamente.

Você pode imaginar essas ondas elásticas como ondas de som, tendo comprimento de onda, λ , pequeno e alta ν (frequência) e que se propagam através do cristal na velocidade do som.

A energia vibracional do material consiste então de uma série de ondas elásticas que tem uma faixa de distribuição de frequências.

Somente certas energias são permitidas (energia quantizada). Um quantum de energia vibracional chama-se "fônon" (análogo a um quantum de radiação eletromagnética: o fóton).

Deste modo, a baixas temperaturas, a promoção destes osciladores para níveis mais elevados não é tão simples. Porém, o que é alta temperatura ou baixa temperatura precisa ser definido em relação a uma temperatura de referência para cada material. Esta temperatura é chamada de temperatura de Debye, θ_D .

13.3.4 Dedução de calor específico da rede, C_{rede} : o modelo de Einstein

O trabalho de Debye, na primeira parte do século XX, demonstrou que a Lei de Dulong e Petit era falha para baixas temperaturas como pode ser observado na Figura 13.2.

Einstein foi o primeiro a resolver o problema aplicando a teoria quântica somada à suposição de que um sólido cristalino esta formado por N átomos vibrando em certas direções independentes com uma frequência constante ν_E .

Segundo a hipótese quântica de Planck, cada um dos $3N$ osciladores harmônicos pode ter energias quantizadas:

$$E_n = nh \nu_E \quad n = 1,2,3,\dots \quad (13.11)^2$$

O número de osciladores em cada estado de energia N_n , relativo ao número N_0 , no estado zero de energia pode determinar-se com a função de Boltzmann

$$N_n = N_0 \left(e^{-\frac{E_n}{KT}} \right) \Rightarrow N_n = N_0 \left(e^{-\frac{nh\nu_E}{KT}} \right) \quad (13.12)$$

a energia média de um oscilador

$$\bar{E} = \frac{E}{N_n} = \frac{\sum_n (E_n N_n)}{\sum_n N_n} = \frac{h\nu_E}{e^{\left(\frac{h\nu_E}{KT}\right)} - 1} \quad (13.13)$$

Com as equações (13.11) e (13.13) Planck inicia a teoria quântica. Considerando $3N$ osciladores independentes (N átomos, três dimensões) encontramos que,

$$E_{mol} = \frac{3Nh\nu_E}{e^{\left(\frac{h\nu_E}{KT}\right)} - 1} \quad (13.14)$$

e o calor específico de Einstein é obtido de

$$C_v = \frac{dE}{dT} \Big|_V = 3NK \left(\frac{h\nu_E}{KT} \right)^2 \cdot \left[\frac{e^{\left(\frac{h\nu_E}{KT}\right)}}{\left(e^{\left(\frac{h\nu_E}{KT}\right)} - 1 \right)^2} \right] \quad (13.15)$$

² Dedução completa no Anexo II deste capítulo.

Como se vê da Figura 13.3, a Equação 13.15 proporciona uma boa representação do calor específico e difere do valor clássico Equação 13.10 nos termos entre parêntese e colchete.

Para um aumento de temperatura, a Equação 13.15 tende a $3R$.

Para uma diminuição de temperatura, a Equação 13.15 tende a zero, mas a diminuição de temperatura tende a zero de forma muito mais rápida que os valores medidos experimentalmente.

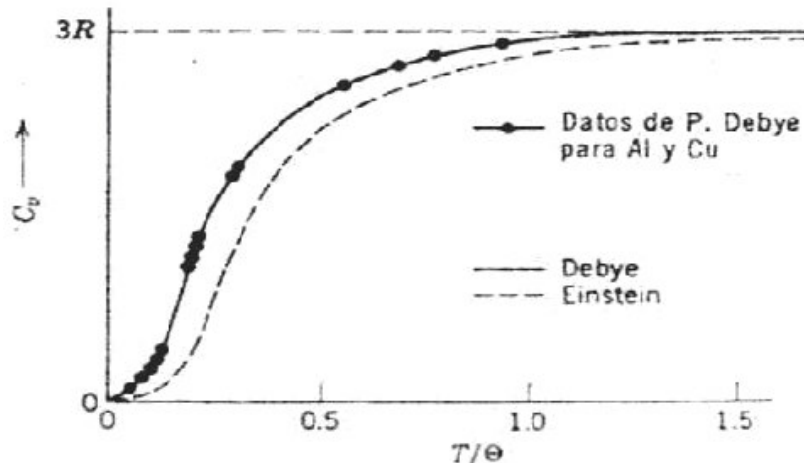


Figura 13.3 - Cálculo do calor específico da rede mediante os modelos de Einstein e de Debye, com dados experimentais para Al e Cu.

A fonte do erro da Equação de Einstein para o c_v está na suposição que todos os osciladores atômicos vibram independentemente na mesma freqüência.

13.3.5 Modelo de debye (opcional)

Na realidade, há um número de freqüências de vibração permissíveis $g(\nu)$. Debye simplificou o problema tratando o sólido como um meio contínuo em vibração no qual a vibração térmica dos átomos é uma mistura de fónons, porque a propagação do som nos sólidos é um fenômeno de ondas elásticas. Assim, a distribuição de freqüências da rede é:

$$g(\nu) = \frac{4\pi\nu^2}{C_s^2} \quad (13.16)$$

onde C_s : velocidade do som no sólido. Debye postulou também uma freqüência máxima de oscilação, ν_D , por que o número total de freqüências permitidas não deveria exceder $3N$ (N átomos vibrando em três dimensões). Contudo, o comprimento mínimo de onda $\lambda_D = C_s/\nu_D$ não deveria ser menor que o espaço interatômico no cristal. Integrando o produto de $g(\nu)d\nu$ pela energia média de um oscilador, Equação 13.13 Debye obteve para um volume de um mol do cristal,

$$E = \left(\frac{9N}{\nu_D^3} \right) \int_0^{\nu_D} \left[\frac{h\nu}{e^{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} - 1} \right] \nu^2 d\nu \quad (13.17)$$

Se definimos $h\nu_D/kT \equiv \theta_D/T$ (o símbolo θ_D recebe o nome de temperatura de Debye e representa aquela temperatura de referência mencionada anteriormente que servirá para definir para um dado material o que é alta ou baixa temperatura), então, o calor específico de Debye é

$$C_v = \left. \frac{dE}{dT} \right|_v = 3NK \left(\frac{h\nu_D}{kT} \right)^2 \cdot \left[\frac{e^{\left(\frac{h\nu_D}{kT} \right)}}{\left(e^{\left(\frac{h\nu_D}{kT} \right)} - 1 \right)^2} \right] \quad (13.15)$$

$$C_v = \left. \frac{dE}{dT} \right|_v = 9NK \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\chi_D} \frac{e^3 \chi^4 d\chi}{(e\chi - 1)^2} \quad (13.18a)$$

ou

$$C_v = 3NkD(\theta_D/T) \quad (13.18b)$$

onde $D(\theta_D/T)$ se define como igual a três vezes a expressão entre parênteses quadrados na Equação (13.18a) e recebe o nome de função de Debye ou espectro de fónons de Debye. Embora esta função não possa ser integrada analiticamente, dois limites devem ser estudados por serem muito importantes no entendimento do comportamento do calor específico:

$$D(\theta_D/T) \rightarrow 1, \text{ quando } T \rightarrow \infty \quad (13.19a)$$

Em conseqüência, C_v tende ao valor clássico $3R$. A temperaturas baixas, o termo da integral é apenas um número e vale $4\pi^4/5$:

$$D(\theta_D/T) \rightarrow \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3, \text{ quando } T \ll \theta_D \quad (13.19b)$$

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = 464,5 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (13.20)$$

Explicitando assim a dependência T^3 para baixas T , como verificado experimentalmente. A Equação 13.18 é, portanto a descrição completa do calor específico de um sólido em função da temperatura. Na Tabela 13.3 são apresentados alguns valores da temperatura de Debye para alguns materiais elementares, na Tabela 13.4 apresentamos a relação da velocidade som, com a frequência de Debye, ν_D , e outros parâmetros. Na Figura 13.3 foi ilustrado um gráfico típico de C_v de Debye junto com a C_v de Einstein e os valores medidos experimentalmente.

Tabela 13.3 - Temperatura de Debye e condutividade térmica dos elementos.

Tabela I Temperatura de Debye e condutividade térmica dos elementos																																																																																																					
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne																																																																																		
344	1440														2230				75																																																																																		
0,85	2,00													0,27	1,29																																																																																						
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar																																																																																		
158	400	Limite de θ para baixas temperaturas, K												428	645				92																																																																																		
1,41	1,56	Condutividade térmica a 300 K, W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹												2,37	1,48																																																																																						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																																																																				
91	230	360	420	380	630	410	470	445	450	343	327	320	374	282	90		72																																																																																				
1,02		0,16	0,22	0,31	0,94	0,08	0,80	1,00	0,91	4,01	1,16	0,41	0,60	0,50	0,02																																																																																						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																																																																				
56	147	280	291	275	450		600	480	274	225	209	108	200	211	153		64																																																																																				
0,58		0,17	0,23	0,54	1,38	0,51	1,17	1,50	0,72	4,29	0,97	0,82	0,67	0,24	0,02																																																																																						
Cs	Ba	La _{β}	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																																																				
38	110	142	252	240	400	430	500	420	240	165	71,9	78,5	105	119																																																																																							
0,36		0,14	0,23	0,58	1,74	0,48	0,88	1,47	0,72	3,17		0,46	0,35	0,08																																																																																							
Fr	Ra	Ac	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ce</th><th>Pr</th><th>Nd</th><th>Pm</th><th>Sm</th><th>Eu</th><th>Gd</th><th>Tb</th><th>Dy</th><th>Ho</th><th>Er</th><th>Tm</th><th>Yb</th><th>Lu</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>200</td><td></td><td>210</td><td></td><td></td><td></td><td>120</td><td>210</td> </tr> <tr> <td>0,11</td><td>0,12</td><td>0,16</td><td></td><td>0,13</td><td></td><td>0,11</td><td>0,11</td><td>0,11</td><td>0,16</td><td>0,14</td><td>0,17</td><td>0,35</td><td>0,16</td> </tr> <tr> <th>Th</th><th>Pa</th><th>U</th><th>Np</th><th>Pu</th><th>Am</th><th>Cm</th><th>Bk</th><th>Cf</th><th>Es</th><th>Fm</th><th>Md</th><th>No</th><th>Lr</th> </tr> <tr> <td>163</td><td></td><td>207</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td> </tr> <tr> <td>0,54</td><td></td><td>0,28</td><td>0,06</td><td>0,07</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td> </tr> </tbody> </table>															Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							200		210				120	210	0,11	0,12	0,16		0,13		0,11	0,11	0,11	0,16	0,14	0,17	0,35	0,16	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	163		207												0,54		0,28	0,06	0,07									
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																																																								
						200		210				120	210																																																																																								
0,11	0,12	0,16		0,13		0,11	0,11	0,11	0,16	0,14	0,17	0,35	0,16																																																																																								
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																																																								
163		207																																																																																																			
0,54		0,28	0,06	0,07																																																																																																	

Tabela 13.4 - Velocidade do som, parâmetro de rede, freqüência de Debye, ν_D , e temperatura de Debye para alguns materiais.

Elemento	v_{som} (cm/s)	a (Å)	ν_D (s ⁻¹)	θ_D (K)
Al	$3,4 \times 10^5$	2,5	52×10^{12}	380
Cu	$2,6 \times 10^5$	2,43	44×10^{12}	310
Pb	$0,8 \times 10^5$	3,1	$9,8 \times 10^{12}$	86

Os calores específicos para todas as substâncias que obedecem a equação de Debye se encontram em uma única curva quando se faz um gráfico de c_v , em função de T/θ_D . Um gráfico de $\log c_v$, em função de $\log T$ com dados de diversos materiais a baixas temperaturas proporciona θ_D diretamente, uma vez que o deslocamento da curva com respeito a curva padrão será de $(-3\log \theta_D)$.

13.3.6 Calor específico eletrônico (opcional)

O que causa surpresa, a primeira vista, é que apesar de extraordinária quantidade de elétrons livres num dado material, é pequena contribuição para o c_v : o fato tem duas razões básicas:

- Princípio de exclusão de Pauli - “no máximo dois elétrons podem ocupar o mesmo nível de energia (orbital) e eles devem ter spins opostos”. O princípio da exclusão de Pauli é consequência da função de onda de dois elétrons idênticos (que tenham os mesmos números quânticos) ser anti-simétrica e de uma função de onda anti-simétrica ser nula se as coordenadas espaciais dos elétrons também forem as mesmas).
- A dependência da função de Fermi-Dirac com a temperatura.

Do esquema de bandas de energia, sabe-se que a 0 K, todos os elétrons de um sólido preenchem dois a dois os níveis dentro das bandas permitidas do menor para o maior valor de energia. Se não houver transferência de uma quantidade de energia para promover um elétron a um nível vazio ou semi-preenchido, esta promoção não ocorrerá, o que equivale a dizer que o elétron não muda de estado de energia e, portanto não haverá absorção ou “armazenamento” de energia interna no sistema eletrônico.

A 0 K, o sistema já possui energia interna inicial e não é pequena, $E_F \sim 5$ eV, mas o calor específico eletrônico está associado ao ganho de energia interna adicional além do valor que o sistema já possui. Veremos que isso é pouco, devido à pequena modificação da função de Fermi-Dirac com a temperatura.

Neste sistema eletrônico somente os elétrons ocupando níveis próximos ao nível de Fermi é que contribuem com o c_v . Assim de todos os elétrons do sólido somente aqueles da última banda a 0 K é que poderão contribuir. Mesmo assim, naqueles casos nos quais a banda é totalmente preenchida (semicondutores e isolantes) o nível de Fermi se localiza no meio da banda proibida e para temperaturas normais a contribuição de elétrons para a banda de condução é muito pequena.

Embora a zero absoluto de temperatura, os níveis eletrônicos de energia em um sólido estão completamente ocupados até o nível de Fermi, E_F , esta energia eletrônica não pode ser utilizada para aquecer um objeto frio. A energia só pode ser emitida mediante a transição de um elétron a um estado mais baixo, e como todos os estados inferiores estão ocupados, isto é impossível. A 0 K, só os estados que tem energias maiores que E_F estão vagos. Na Figura 13.4 se ilustra um gráfico da probabilidade $f(E)$ de encontrar ocupado um nível dado, em função da energia E .

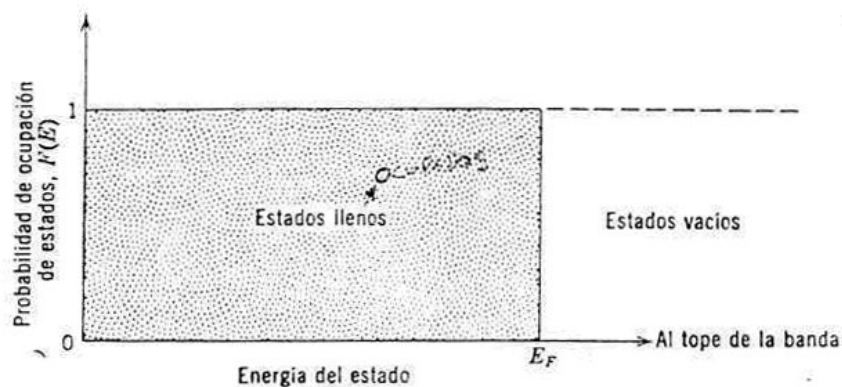


Figura 13.4 - Ocupação dos estados em uma banda de energia parcialmente preenchida a 0 K.

Assim uma contribuição razoável para o c_v eletrônico, só ocorrerá para os casos de bandas semipreenchidas (para condutores) para os quais existem níveis preenchidos imediatamente abaixo do nível de Fermi. Mesmo assim nem todos os elétrons livres contribuem para o c_v (ver a Figura 13.5).

A temperaturas mais elevadas, um elétron pode adquirir energia térmica da ordem de KT e transladar-se para um estado de maior energia sempre que este não esteja ocupado. Na Figura 13.5 ilustra a distribuição de elétrons em zero absoluto e em duas temperaturas mais elevadas.

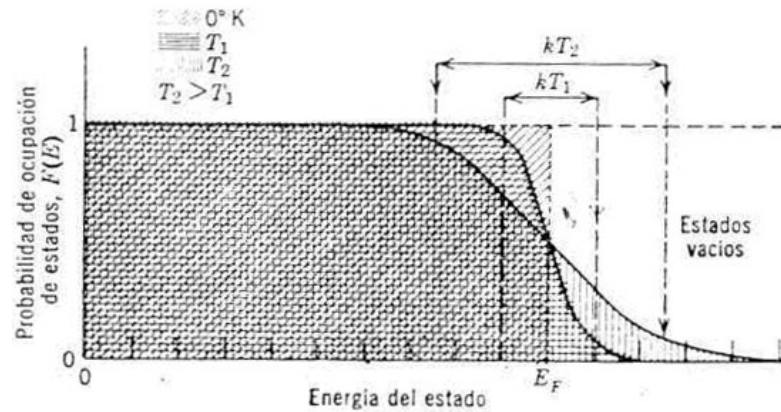


Figura 13.5 - Distribuição de Fermi Dirac para a ocupação de estados em função da temperatura.

Com se observa na Figura 13.5, somente elétrons entre E_F e $E_F - kT$ serão elevados a níveis vazios acima de E_F . Em ambas as Figuras 13.4 e 13.5 a probabilidade $f(E)$ que um estado esteja ocupado se denomina função de Fermi Dirac, equivalente à função de Maxwell-Boltzman, mas derivada para elétrons usando a estatística de Fermi-Dirac.

$$f(E) = \left(\frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_F}{KT}\right)}} \right) \quad (13.21)$$

Para $E \ll E_F$, o termo exponencial no denominador é muito pequeno e $F(E)$ tende a 1, isto é, o estado em questão tem uma grande probabilidade de estar ocupado. Somente os elétrons próximos ao nível de Fermi são afetados por um aumento da temperatura e são estes os que contribuem para o calor específico. Um elétron ao nível de E_F atingirá em média a um estado cuja energia máxima é $(E_F + KT)$, e provavelmente terminará com uma energia um pouco menor. Elétrons com energias muito menores que $(E_F - KT)$ não contribuem apreciavelmente ao calor específico eletrônico do sólido, já que quase todos os estados em um intervalo KT superior a eles estão ocupados e a adição de um elétron violaria o princípio de exclusão. De todos os elétrons presentes, apenas uma fração da ordem de KT/E_F , é que pode contribuir para o c_v , a temperatura ambiente esta fração é da ordem de $0,025\text{eV}/5\text{eV}$, $\sim 5 \times 10^{-3}$, ou seja menos de 1 %, como se indica na Figura 13.5. Note que E_F é da ordem de 5eV para a maioria dos metais, enquanto que KT tem valor em torno de 1/40eV à temperatura ambiente.

Assim, para a contribuição eletrônica ao calor específico muito simplesmente podemos avaliar que dos N elétrons de valência de um condutor, uma fração $(N)(KT/E_F)$ ganham ou absorve em média $3/2KT$ de energia cinética clássica (como partícula livre, de acordo com a teoria cinética molecular) gerando um aumento de Energia interna igual a (ver Equação 13.7)

$$E \cong N \cdot \left(\frac{KT}{E_F} \right) \cdot \left(\frac{3kT}{2} \right) \quad (13.22)$$

Deste modo o calor específico eletrônico, $c_{v,el}$ será

$$C_{v,el.} = \left. \frac{dE}{dT} \right|_V \cong \left(\frac{3Nk^2}{E_F} T \right) \quad (13.23)$$

revelando-se uma dependência linear com a temperatura. Note que $C_{v,el.} = 3Nk^2T/E_F$, reduz-se a $C_{v,el.} = 3NkT/T_F$, já que $T_F = E_F/k$, sendo $k = 8,6167 \times 10^{-5}$ eV/k, e sendo N o Número de Avogadro de elétrons da banda de condução gera $C_{v,el.} = 3RT/T_F$. Aqui T_F , temperatura de Fermi, cuja ordem de grandeza, assumindo $E_F = 5$ eV, $T_F = 58.000$ K.

Se compararmos com o c_v da rede, em torno de $3R$ para muitas substâncias, vemos que a contribuição eletrônica é pequena da ordem de $0,005(3R)$. Deste modo o $C_{v,el.}$; somente se torna significativo a temperaturas muito baixas, quando c_v da rede tende a zero ou a T muito altas nos metais eletropositivos. O $C_{v,el.}$ aumenta linearmente com a temperatura.

Derivaremos agora uma expressão quantitativa para o calor específico eletrônico válida para baixas temperaturas, onde possa valer $kT \ll E_F$ (neste sentido, $E_F \cong 5$ eV, $T = 1000$ K é considerada baixa temperatura), com base na Figura 13.6.

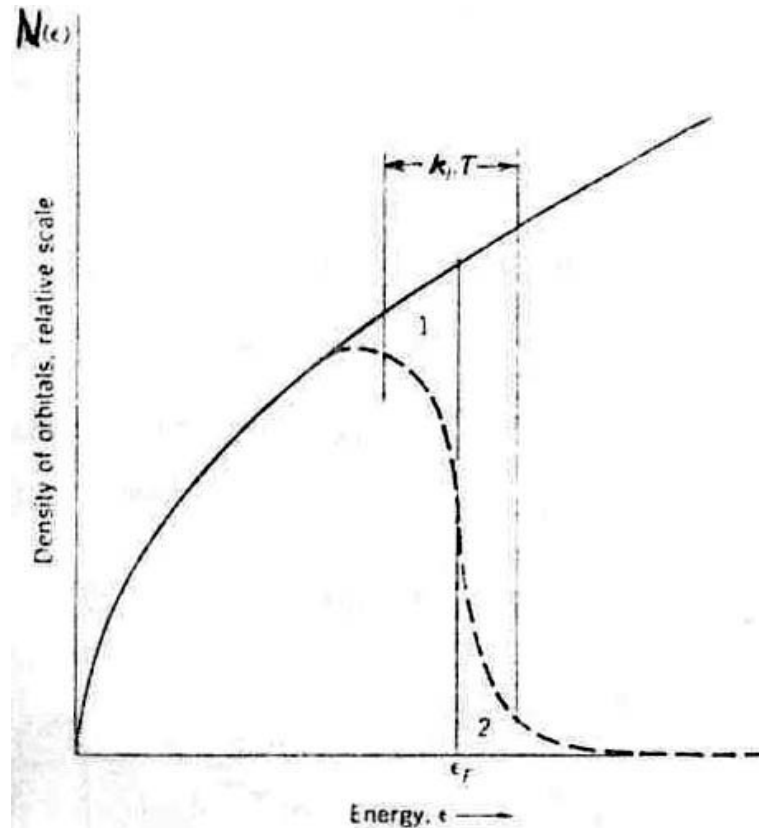


Figura 13.6 - Densidade de estados em função da energia para um gás de elétrons em três dimensões.

O incremento ΔE na energia total de um sistema de N elétrons livres por mol, quando aquecido de 0 K para T é dado por

$$\Delta E = \int_0^{\infty} E \cdot N(E) \cdot f(E) dE - \int_0^{E_F} E \cdot N(E) \cdot dE \quad (13.24)$$

sendo $N(E)$ a densidade de estados e $f(E)$ a função de distribuição de Fermi-Dirac. Este aumento de energia é aquele devido aos elétrons excitados da área 1 para a área 2 da Figura 13.6. Como sabemos o número total de partículas (elétrons livres) é dado por

$$N_e = \int_0^{\infty} N^t(E) \cdot f(E) dE \quad (13.24)^*$$

multiplicando ambos os lados por E_F , temos,

$$E_F \cdot N_e = \int_0^{\infty} E_F \cdot N^t(E) \cdot f(E) dE \quad (13.25)$$

Diferenciando com relação a T as relações 13.24 e 13.25,

$$c_{v.el.} = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_v = \int_0^{\infty} E_F \cdot N^t(E) \cdot \frac{\partial f(E)}{\partial T} dE$$

$$E_F \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_v = 0 = \int_0^{\infty} E_F \cdot N^t(E) \cdot \frac{\partial f(E)}{\partial T} dE$$

a subtração entre as duas equações acima fornece $c_{v.el.}$, como

$$c_{v.el.} = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_v = \int_0^{\infty} (E - E_F) \cdot N^t(E) \cdot \frac{\partial f(E)}{\partial T} dE$$

A baixas temperaturas, quando $kT/E_F \ll 0,01$ a derivada $\partial f(E)/\partial T$ só tem valor razoável (ver Figura 13.6) em torno de E_F , de modo que podemos avaliar $N^t(E)$ para $E = E_F$ e coloca-la fora da integral. Assim, temos que:

$$c_{v.el.} \cong N^t(E_F) \int_0^{\infty} (E - E_F) \cdot \frac{\partial f(E)}{\partial T} dE$$

com

$$\frac{\partial f(E)}{\partial T} = \left(\frac{E - E_F}{kT^2} \right) \cdot \frac{e^{(E-E_F)/kT}}{(e^{(E-E_F)/kT} + 1)^2}$$

$$c_{v.el.} = N^t(E_F) \cdot kT^2 \int_{-E_F/kT}^{\infty} \frac{e^{(E-E_F)/kT}}{(e^{(E-E_F)/kT} + 1)^2} d\chi, \chi = \frac{E - E_F}{kT}$$

$$c_{v.el.} = N^t(E_F) \cdot kT^2 \int_{-E_F/kT}^{\infty} \frac{\chi^2 e^{\chi}}{(e^{\chi} + 1)^2} d\chi$$

e como e^{χ} é desprezível para $\chi = -E_F/kT$, pode-se substituir o limite inferior da integração por $-\infty$, e assim teremos que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^{(E-E_F)/kT}}{(e^{(E-E_F)/kT} + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}$$

resultando a seguinte expressão para o calor específico:

$$c_{v,el.} = \frac{\pi^2}{3} N^t(E_F) \cdot k^2 T \quad (13.26)$$

Para um gás de elétrons, temos que

$$N(E_F) = \frac{3N}{2E_F} = \frac{3N}{2kT_F} \quad (13.27)$$

Temos assim finalmente a expressão para o calor específico eletrônico

$$c_{v,el.} = \frac{\pi^2}{2} \frac{N k}{T_F} \cdot T \quad (13.28)$$

que concorda com o resultado qualitativo da Equação 13.23:

$$c_{v,el.} = \left(\frac{3Nk^2}{E_F} T \right)$$

Para reforçar a grande influência da dependência da distribuição de Fermi-Dirac com a T, mostramos na Figura 13.7. Notar nessa Figura que para 500K ainda a modificação da curva é pequena.

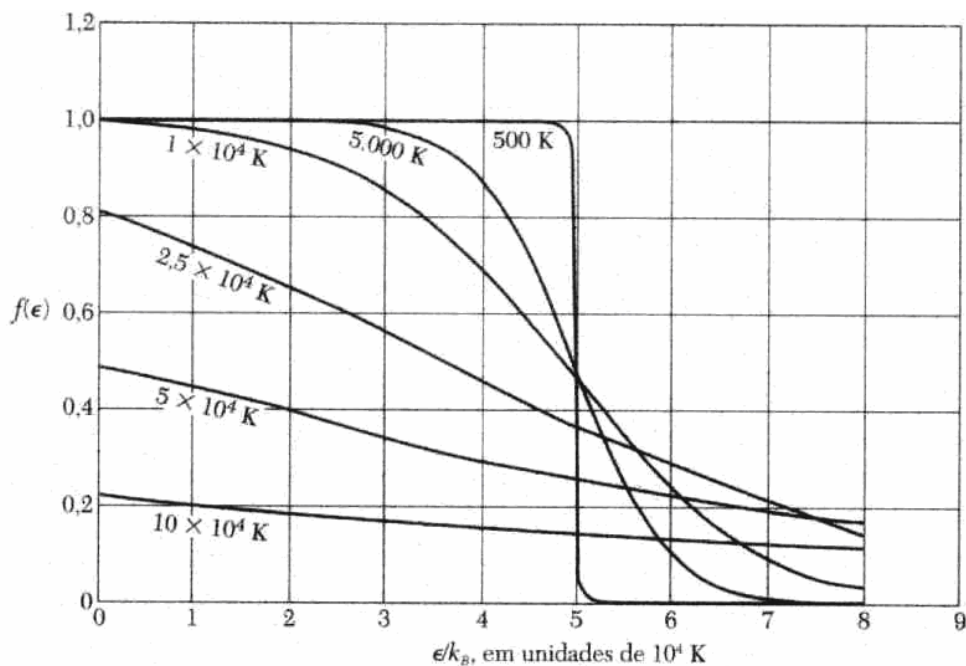


Figura 13.7 - Distribuição de Fermi-Dirac para várias temperaturas.

13.3.7 Calor específico total

Foram descritos separadamente os calores específicos associados à rede e ao sistema de elétrons. Considere um condutor com apenas estas duas contribuições, o calor específico total será a soma das Equações 13.20 e 13.28 simplificado para baixas temperaturas:

$$C_{v, \text{ total}} = C_{v \text{ rede}} + C_{v \text{ eletrônico}} \quad (13.29)$$

$$C_{v \text{ REDE}} = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (13.20)$$

$$C_{v \text{ ele}} = \frac{\pi^2}{2} \frac{Nk}{T_F} \cdot T \quad (13.28)$$

observa-se a dependência com T^3 para o c_v da rede e com T para o c_v eletrônico:

$$C_{v \text{ total}} = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{Nk}{\theta_D^3} \cdot T^3 + \frac{\pi^2}{2} \frac{Nk}{T_F} \cdot T \quad (13.29a)$$

$$C_{v \text{ total}} = AT^3 + \gamma T \quad (13.29b)$$

A Equação 13.29 é muito importante do ponto de vista experimental, porque permite o cálculo de dois parâmetros fundamentais para as propriedades térmicas dos sólidos, θ_D e T_F a partir das medidas do calor específico a baixa temperatura. Dividindo a Equação 13.29 por T obtém-se a seguinte forma conveniente:

$$\frac{C_{v \text{ total}}}{T} = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{Nk}{\theta_D^3} \cdot T^2 + \frac{\pi^2}{2} \frac{Nk}{T_F} \quad (13.30)$$

Por esta expressão o $c_{v \text{ total}}$ é uma função linear com T^2 , assim o intercepto gera T_F e a inclinação da reta gera θ_D .

As Figuras 13.8 e 13.9 a seguir mostram a confirmação da Equação 13.30 para medidas experimentais com potássio e com nióbio.

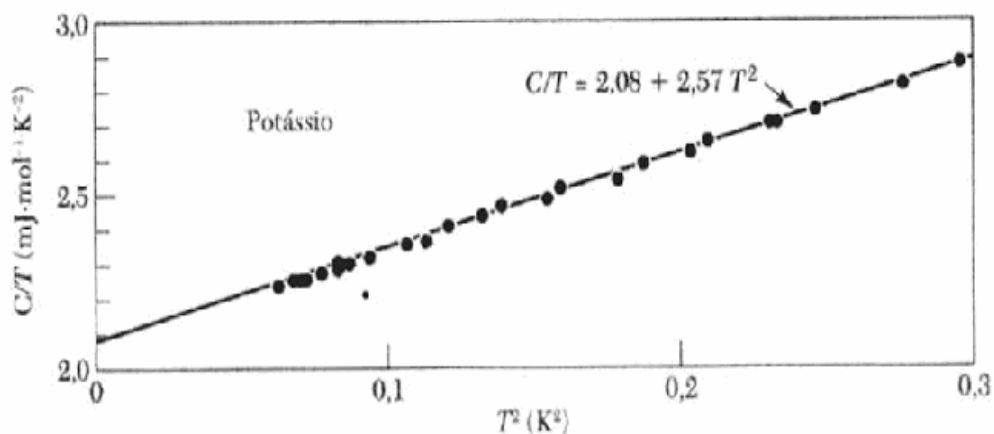


Figura 13.8 - Valores experimentais do calor específico para o potássio plotados como C/T versus T^2 . (Fonte : W.H. Lien and N. E. Phillips, Phys. Rev. 133. A1379(1964).

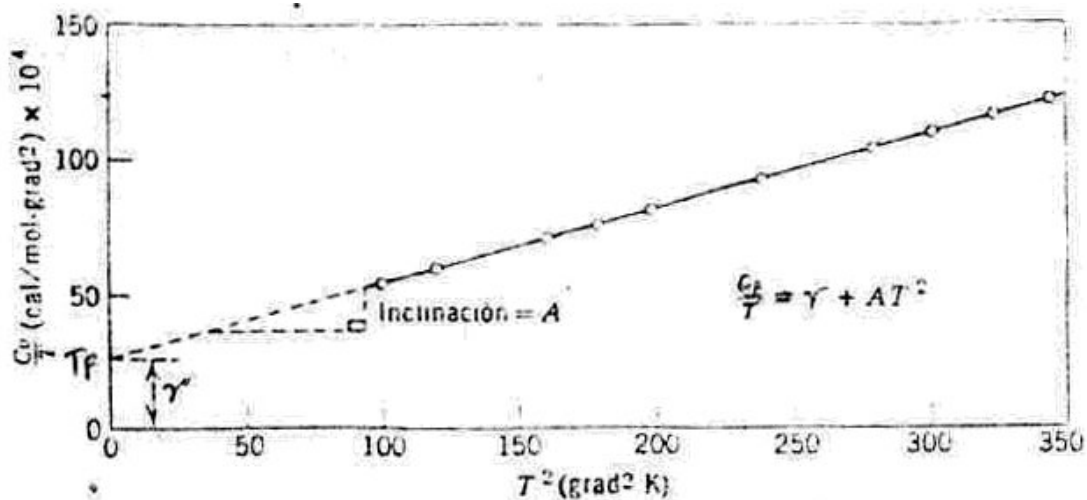


Figura 13.9 - Valores experimentais do calor específico para o nióbio a baixas temperaturas (segundo F. J. Merin & J. P. Maita, Phys. Rev. Vol. 129, N°. 3,1963, pág.1115).

Na Tabela 13.5 são mostrados valores da constante γ' , da Equação 13.29b de calor específico.

Tabela 13.5 Valores experimentais e calculados da constante capacidade calorífica eletrônica, γ , para alguns metais $C_{V(\text{total})} = AT^3 + \gamma T$.

Tabela 2 Valores experimentais e teóricos da capacidade térmica eletrônica, γ , para alguns metais												B	C	N
Li	Be	[A partir de compilações gentilmente fornecidas por N. Phillips e N. Pearlman. A massa efetiva térmica é definida pela Eq. (38).]												
1,63	0,17													
0,749	0,500													
2,18	0,34													
Na	Mg	Valor experimental de γ em $\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.										Al	Si	P
1,38	1,3	Valor teórico de γ em $\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.										1,35		
1,094	0,992	$m_{\text{eff}}/m = (\gamma \text{ experimental})/(\gamma \text{ teórico})$.										0,912		
1,26	1,3											1,48		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn (γ)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
2,08	2,9	10,7	3,35	9,26	1,40	9,20	4,98	4,73	7,02	0,695	0,64	0,596		0,19
1,668	1,511									0,505	0,753	1,025		
1,25	1,9									1,38	0,85	0,58		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn (b)	Sb
2,41	3,6	10,2	2,80	7,79	2,0	—	3,3	4,9	9,42	0,646	0,688	1,69	1,78	0,11
1,911	1,790									0,645	0,948	1,233	1,410	
1,26	2,0									1,00	0,73	1,37	1,26	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg (α)	Tl	Pb	Bi
3,20	2,7	10,0	2,16	5,9	1,3	2,3	2,4	3,1	6,8	0,729	1,79	1,47	2,98	0,008
2,238	1,937									0,642	0,952	1,29	1,509	
1,43	1,4									1,14	1,88	1,14	1,97	

Exemplo 2: a) Determine a capacidade calorífica à temperatura ambiente e pressão constante para os seguintes materiais: alumínio, prata, tungstênio e bronze 70Cu-30Zn. b) Como estes valores comparam um com os outros? Como você explica isso?

Resolução:

a1) Para o alumínio:

$$C_p = (900 \text{ J/kgK})(1 \text{ kg}/1000 \text{ g})(26,98 \text{ g/mol}) = 24,3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

a2) Para a prata:

$$C_p = (235 \text{ J/kgK})(1 \text{ kg}/1000 \text{ g})(107,87 \text{ g/mol}) = 25,35 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

a3) Para o tungstênio:

$$C_p = (138 \text{ J/kgK})(1 \text{ kg}/1000 \text{ g})(183,85 \text{ g/mol}) = 25,4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

a4) Para o bronze:

Antes é necessário determinar o peso atômico:

$$A_{\text{bronze}} = \frac{100}{\frac{C_{\text{Cu}}}{A_{\text{Cu}}} + \frac{C_{\text{Zn}}}{A_{\text{Zn}}}} = \frac{100}{\frac{70\% \text{ massa}}{63,55 \text{ g/mol}} + \frac{30\% \text{ massa}}{65,39 \text{ g/mol}}} = 64,09 \text{ g/mol}$$

$$\text{Assim: } C_p = (375 \text{ J/kg}\cdot\text{K})(1 \text{ kg}/1000 \text{ g})(64,09 \text{ g/mol}) = 24,0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

b) Estes valores para C_p são muito próximos uns do outro já que a temperatura considerada é em torno da T de Debye e, então, os valores para C_p deve ser aproximadamente iguais a $3R[(3)(8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) = 24,9 \text{ J/mol}\cdot\text{K}]$, a Lei de Dulong e Petit.

Exemplo 3: Para o alumínio a capacidade calorífica a volume constante à 30K é $0,81 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, e a temperatura de Debye é 375K. Estime o calor específico a) para 50K e b) para 475K.

Resolução:

a) Para o alumínio C_v à 50K pode ser aproximada pela Equação $C_v = AT^3$

O valor para $C_v = 30\text{K}$ é dado, então precisamos determinar o valor da constante A .

$$A = \frac{C_v}{T^3} = \frac{0,81 \text{ J/mol-K}}{(30 \text{ K})^3} = 3, \times 10^{-5} \text{ J/mol-K}^4$$

Então para 50K

$$C_v = AT^3 = (3 \times 10^{-5} \text{ J/mol-K}^4)(50 \text{ K})^3 = 3,75 \text{ J/mol-K}$$

$$C_v = (3,75 \text{ J/mol-K})(1 \text{ mol}/26,98 \text{ g})(1000 \text{ g/kg}) = 139 \text{ J/kg-K}$$

b) desde que 425K é em torno da temperatura Debye, uma boa aproximação para C_v é $C_v=3R = (3)(8,31 \text{ J/mol-K}) = 24,9 \text{ J/mol-K}$

Convertendo para o calor específico:

$$C_v = (24,9 \text{ J/mol-K})(1 \text{ mol}/26,98 \text{ g})(1000 \text{ g/kg}) = 925 \text{ J/kg-K}$$

Exemplo 4: A constante A na Equação 13.2 é $12\pi^4.R/5\theta_D^3$, onde R é a constante dos gases e θ_D é a temperatura de Debye (K). Estime o valor de θ_D para o cobre, dado que o calor específico a 10K é de 0,78 J/kg.K.

Resolução:

Primeiramente, vamos determinar o valor da constante A:

$$A = C_v/T^3 = [(0,78 \text{ J/mol-K}) \cdot (1 \text{ kg}/1000 \text{ g}) \cdot (63,55 \text{ g/mol})] / (10 \text{ K})^3 = 4,96 \times 10^{-5} \text{ J/molK}^4$$

Como foi estipulado no problema:

$$A = [(12\pi^4.R) / 5\theta_D^3]$$

Ou, resolvendo por θ_D :

$$\theta_D = [(12\pi^4.R) / (5A)]^{1/3} = [(12\pi^4 \cdot 8,31 \text{ J/mol.K}) / (5 \cdot 4,96 \cdot 10^{-5} \text{ J/mol.K}^4)] = 340 \text{ K}$$

13.4 Condutividade térmica (contribuição eletrônica)

A condução térmica é o fenômeno segundo o qual o calor é transferido das regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura em uma substância. Assim, a propriedade que caracteriza essa habilidade de um material em transferir calor é condutividade térmica. Fenomenologicamente, podemos observar a condutividade térmica, σ_T como a relação entre o fluxo de calor transportado através de um corpo e o gradiente de temperatura que gera esse fluxo.

Pelo arranjo experimental esquemático da Figura 13.10, pode-se escrever:

$$\frac{Q}{A} = J = -\sigma_T \frac{dT}{dx} \quad (13.31)$$

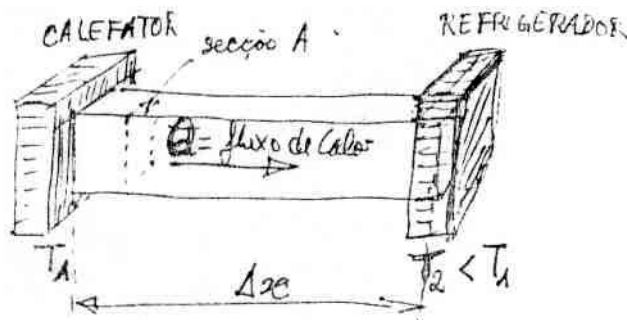
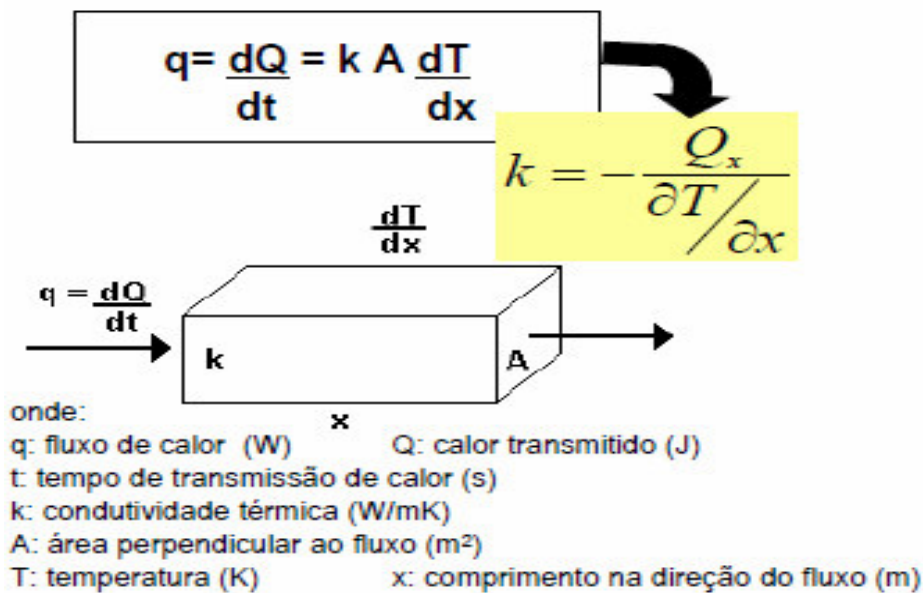


Figura 13.10 - Esquema de condução de calor.



Q ou é o fluxo de calor por unidade de tempo, J é o fluxo de calor por unidade de tempo e unidade de área perpendicular à direção de escoamento (J equivale à densidade de corrente de calor). A condutividade térmica, σ_T é a quantidade de calor conduzida através do corpo por unidade de gradiente de Temperatura através do meio de condução dT/dx . As unidades de σ_T [J/mK ou W/mK]). O sinal de menos, na Equação 13.31 revela que J é contrário ao gradiente de temperatura, ou seja, o calor flui da região de alta para a de baixa temperatura. Esta Equação é válida para o escoamento de calor em regime estacionário.

A condutividade térmica de um monocristal depende da direção cristalográfica (anisotropia). Aqui também cabe uma discussão sobre quais os mecanismos que contribuem para o transporte de calor através de um sólido.

Independente da natureza específica do material, todos conduzirão calor através da rede de átomos, ou seja, um mecanismo de transporte de calor que envolve as vibrações atômicas, ou melhor dizendo, o sistema de fónons do sólido. Assim, neste contexto, os fónons são partículas que transportam quantidades de energia de uma parte para outra do sólido. Muito embora, o calor específico associado a um fónon (calor específico da rede) seja relativamente grande (para $T \approx \theta_D$ ou $> \theta_D$) e que além disto, os fónons viajam com a velocidade do som, a mobilidade dos fónons é baixa devido aos choques entre si e com os defeitos da rede, sendo, portanto o transporte de calor pela rede não tão efetivo como aquele transportado por outros mecanismos.

O que se observa, em geral, é que naqueles materiais onde ocorre elétrons livres (metais) a condutividade térmica é bem maior (3 a 4 ordens de grandeza maior) revelando a importante contribuição dos elétrons livres. Assim, um segundo mecanismo de transporte de calor nos sólidos é aquele através de elétrons livres.

Considerando-se, então, apenas estes dois mecanismos para a condutividade térmica dos sólidos, rede e elétrons livres, podemos afirmar de maneira geral, que materiais cuja natureza das ligações químicas localizam os elétrons de valência (ligações covalentes e iônicas, esquema de bandas com bandas totalmente preenchidas a 0 K) impedem o mecanismo de transporte pelo sistema eletrônico. Deste modo, em geral, estes materiais conduzem apenas pela rede e são considerados isolantes térmicos. Haveria exceções, nos casos em que intrinsecamente algum fator como, por exemplo, alta velocidade do som ocorresse,

como para os materiais extremamente rígidos, sendo assim este material seria um bom condutor térmico sem contar com a contribuição eletrônica e ser, portanto, um mau condutor elétrico.

Finalmente, em sólidos moleculares, tais como os polímeros, pode ocorrer um outro mecanismo de transporte de calor, tal como através da rotação, vibração ou translação molecular.

A Tabela 13.6, a seguir, mostra valores de σ_T , a 27°C para alguns materiais selecionados.

Tabela 13.6 - Valores de σ_T , a 27°C para alguns materiais.

Material	k_T (cal/cm.s.K)	Material	k_T (cal/cm.s.K)
Al	0,57	Ferro fundido cinzento	0,19
Cu	0,96	Cu 30%Ni	0,12
Fe	0,19	Ar	0,000043
Mg	0,24	C (grafite)	0,80
Pb	0,084	C (diamante)	1,54
Si	0,36	Vidro sódio-cálcio	0,0023
Ti	0,052	Sílica vítrea	0,0032
W	0,41	Vidro Vycor	0,0030
Zn	0,28	Chamote	0,00064
Zr	0,054	Carbeto de silício	0,21
Aço 1020	0,24	Nylon-6,6	0,29
Fe(α)+C	0,18	Polietileno	0,45
Aço inox 304	0,072	Cu 30%Ni	0,12

Considerando-se a discussão acima, deve-se refletir sobre a condutividade térmica do Cu, Pb, diamante, sílica e do polietileno!

Vale a pena, comentar que no caso dos semicondutores, o mecanismo de condução térmica muda de fónons para elétrons livres com o aumento da temperatura, já que a densidade de elétrons livres cresce nesse sentido.

13.4.1 Mecanismos de condução de calor

Pensando nos fónons e elétrons livres como partículas portadoras de calor, podemos de maneira mais simples idealizar como um gás de partículas com uma certa velocidade média. Estas partículas são espalhadas por colisões com outros elétrons, fónons, impurezas ou outras imperfeições, após mover-se uma distância média, entregando neste choque parte de sua energia. Pode-se assim, numa aproximação, empregar-se a teoria cinética dos gases para a descrição da condução de calor. Muito embora $E_{\text{fónon}}$ aumente com o aumento de C_v , a mobilidade é baixa devido aos choques entre si, ou com defeitos, assim como já foi discutido, o transporte de calor pela rede não é tão efetivo como aquele por elétrons livres.

Assim a condutividade térmica total pode ser escrita como a soma de dois termos, cada um para um tipo de partícula:

$$\sigma_{\text{térmica total}} = \sigma_{\text{elétrons}} + \sigma_{\text{rede}}$$

$$\sigma_T = \frac{1}{3} \cdot n_e \cdot C_{v,el} \cdot v_e \cdot l_e + \frac{1}{3} \cdot n_f \cdot C_{v,rede} \cdot v_f \cdot l_f \quad (13.32)$$

em que n_e e n_f são as densidades de elétrons livres e de fónons respectivamente, $C_{v,el}$ e $C_{v,rede}$ são os calores específico eletrônico e da rede, os quais aqui devem ser expressos por unidade de partículas, v_e e v_f são as velocidades média dos elétrons de condução e dos fónons, l_e e l_f são os livres caminhos médios dos elétrons e fónons. O fator $1/3$ advém da tridimensionalidade do transporte de calor.

Exemplo 5: Escreva pelo menos 3 equações de transporte conhecidas que são análogas.

$$V = RI, \text{ mas } I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}, \text{ e } V = R \frac{\partial Q}{\partial T}$$

$$J_{\text{difusão}} = D \frac{\partial C}{\partial x}; \quad \tau = \eta \frac{\partial V}{\partial x}; \quad q_{\text{fluxo de calor}} = k_{\text{Térmica}} \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = qnAv_d$$

13.4.2 Mecanismos de condução de calor por fónons

A condutividade térmica pode ser descrita, para isolantes, tanto como pela propagação de ondas elétricas anarmônicas através do continuum ou pela interação entre um quanta de energia térmica (fónons). Como já vimos para o calor específico da rede, estas frequências cobrem uma faixa de valores e mecanismos de espalhamento (fónons) ou de interação entre ondas (anarmonicidade) e podem depender da frequência.

Devesse considerar o espalhamento pela superfície da amostra, pela distribuição de massas atômicas dos elementos que formam o cristal, por impurezas presentes, por imperfeições da rede e por estruturas amorfas. Imperfeições que geram anarmonicidade, o que resulta também no espalhamento de fónons, causando uma diminuição no livre caminho médio e afeta a condutividade. A temperatura suficientemente alta, geralmente acima da temperatura ambiente, o espalhamento por imperfeições é independente da temperatura e da frequência vibracional para todos os tipos de imperfeições. A baixas temperaturas uma variedade de diferentes mecanismos de espalhamento resultante das imperfeições da rede, gera um aumento de resultados específicos. Efeitos de defeitos, de impurezas e microestrutura foram estudados sobre a condutividade térmica de dielétricos e os resultados, em geral, correspondem com previsões teóricas.

Em geral, a condutividade térmica por fónons apresenta, para os materiais cristalinos um máximo o qual separa duas regiões de temperatura. Este comportamento pode ser entendido através da definição de

$$\sigma_{T,f} = \frac{1}{3} n_f \cdot C_{v,rede} \cdot v_f \cdot l_f \quad (13.33)$$

Para os fónons assumindo uma fraca dependência de n e v com T , resta o comportamento de $C_{v,rede}$ e l_f como função da temperatura. Numa certa faixa de temperatura, relativamente alta, l_f diminui com o aumento de T (aumento do número de choques fónon-fónon), ao passo que $C_{v,rede}$ praticamente se torna constante (limite de alta temperatura para o calor específico da rede, modelo de Debye). Nestas condições, o produto $C_{v,rede} \cdot l_f$ decresce com o aumento da temperatura. Por

outro lado, na faixa de baixas temperaturas, l_f se torna limitado pelas dimensões do cristal ou outros defeitos fixos, de modo a se tornar constante, ao passo que, $C_{v,rede}$ decresce e atinge o valor zero para $T = 0K$ (modelo de Debye, limite de baixa temperatura). Nestas condições, então o produto $C_{v,rede} \cdot l_f$ decresce com a diminuição da temperatura. Na região de transição, entre estas duas faixas de temperaturas, ocorre um máximo na condutividade térmica em função da temperatura.

A Figura 13.11 mostra a condutividade térmica total para o cobre, o alumínio e um aço inox, comerciais, como função da temperatura. Note-se os máximos na região de baixa temperatura.

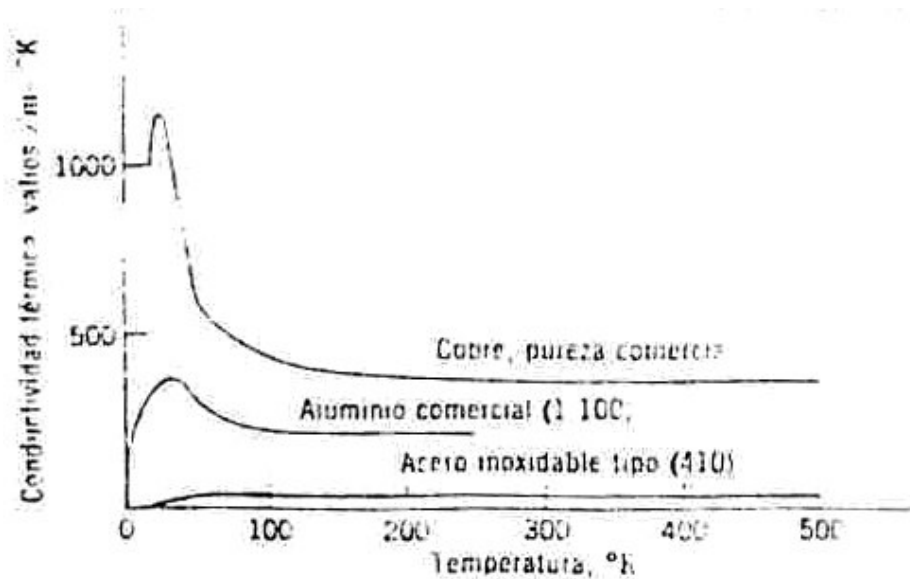


Figura 13.11 - Condutividade térmica para o cobre, o alumínio e um aço inox, comerciais a baixa temperatura.

A Figura 13.12 mostra a dependência da condução térmica por fónons de um material dielétrico, um monocristal de Al_2O_3 . A temperatura muito baixas o efeito da limitação de l_f é visível e pelo calor específico, σ_T decresce a zero a 0 K. A temperaturas não muito altas σ_T atinge um máximo e a interação fónon-fónon gera $\sigma_T \propto \exp(-\theta/\alpha T)$. Esta dependência exponencial muda para $\sigma_T \propto 1/T$ para níveis de temperatura acima da temperatura de Debye, θ_D . Aumentando-se ainda mais a temperatura, l_f se torna próximo ao valor do espaçamento interatômico e com isto prevê-se σ_T independente de T.

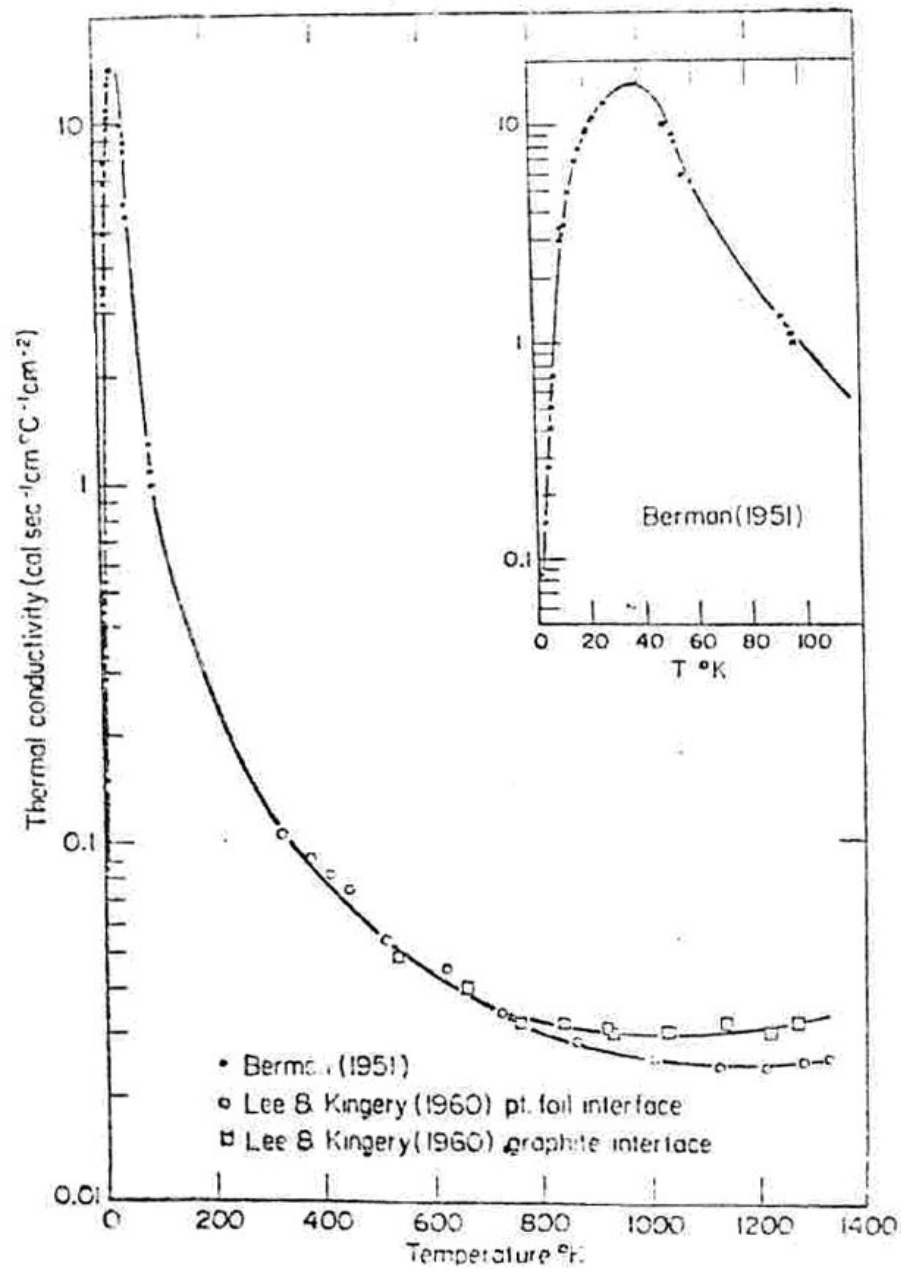


Figura 13.12 - Condutividade térmica condução térmica por fónons de um material dielétrico, um monocristal de Al₂O₃.

As Figuras 13.13 e 13.14 mostram a dependência da resistividade térmica com a temperatura de alguns óxidos que mostram uma condutividade proporcional ao inverso da temperatura, acima de θ_D . Mostra-se também o livre caminho médio, l , como função da temperatura, para os mesmos materiais, determinado a partir do módulo elétrico.

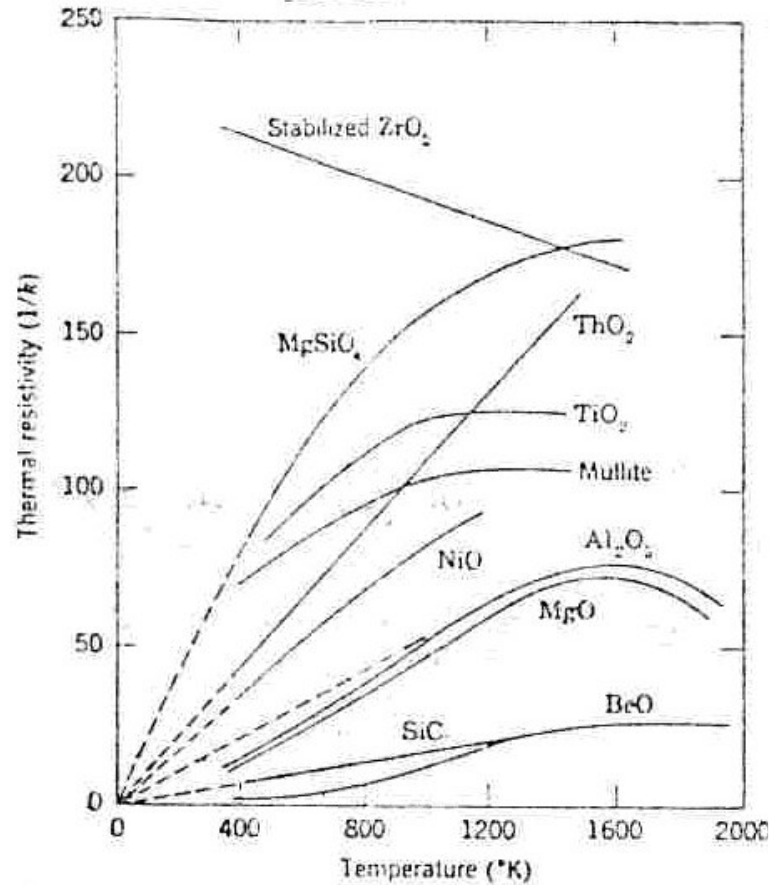


Figura 13.13 - Resistividade térmica de alguns óxidos.

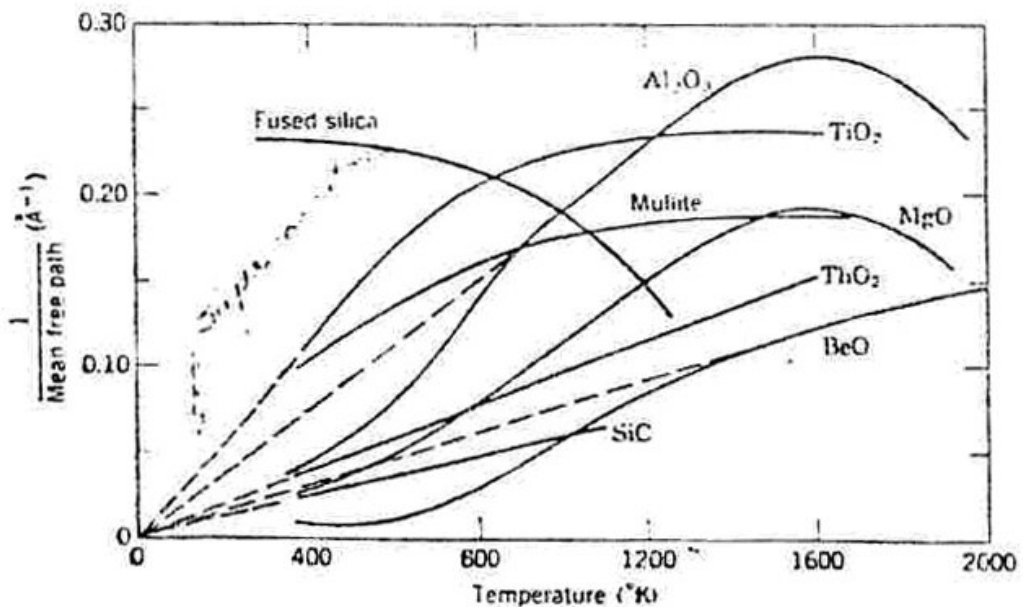


Figura 13.14 - Inverso do caminho livre médio do fónon para alguns óxidos cristalinos e sílica vítrea.

A Figura 13.15 mostra $\sigma_T \times T$ para o fluoreto de sódio de alta pureza, com detalhes a baixa temperatura.

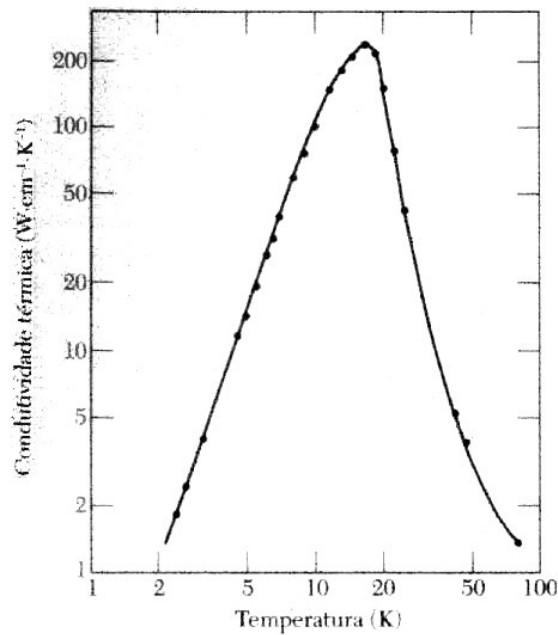


Figura 13.15 - Condutividade térmica $\sigma_T \times T$ para o fluoreto de sódio de alta pureza.

Na Figura 13.16 mostra-se o efeito de impurezas sobre a condutividade térmica. Com relação ao material puro, as impurezas fazem diminuir σ_T , já que o espalhamento de fónons aumenta. Aqui exemplifica-se este fato através da comparação de $\sigma_T \times T$ para o Ge enriquecido com 96% de Ge^{74} e o Ge natural que é composto por 20% de Ge^{70} , 27% de Ge^{72} , 8% de Ge^{73} , 37% de Ge^{74} e 8% de Ge^{76} . Abaixo de 5 K condutividade da amostra enriquecida aumenta por um fator de 3, $K=0,06T^3$.

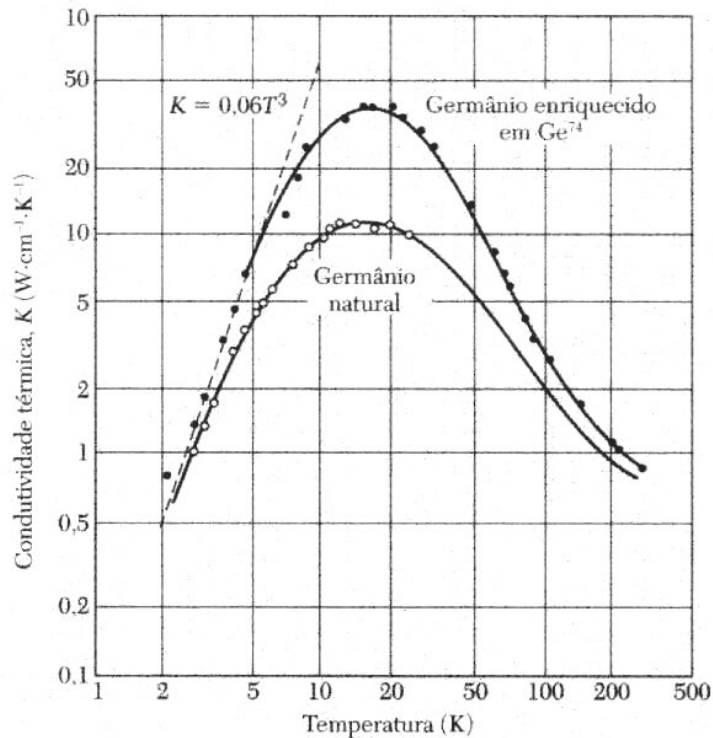


Figura 13.16 - O efeito de impurezas sobre a condutividade térmica.

Finalmente para os vidros, que são sistemas amorfos, desordenados, σ_T , apresenta baixos valores, e o livre caminho médio dos fónons está limitado à ordem de grandeza das distâncias interatômicas, por essa estrutura aleatória. Esta fixação de, l , pela estrutura leva a valores limitados de σ_T se comparado com os cristais. Já que l é limitado a um valor fixo independente da temperatura, σ_T segue então um comportamento paralelo ao do calor específico. A condutividade (e o calor específico) aumenta a baixas temperaturas e alcança um valor quase que constante para temperaturas acima de algumas centenas de graus Celsius. Medidas a altas temperaturas, normalmente mostram um aumento que corresponde a condutividade por fónons. Quando a condutividade por fónons é excluída, a condutividade permanece praticamente constante para temperaturas acima de 800 K, no caso do SiO_2 (amorfo) (ver Figuras 13.17 e 13.18).

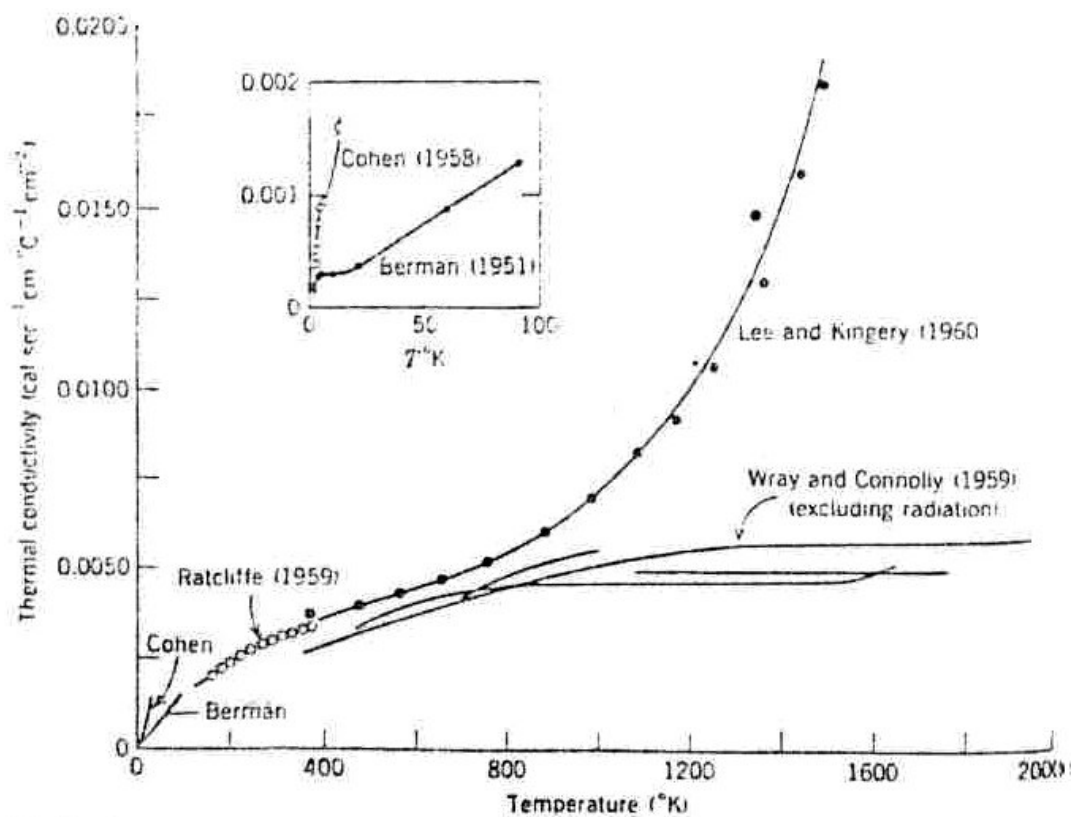


Figura 13.17 - Condutividade térmica da sílica fundida para ampla faixa de temperaturas.

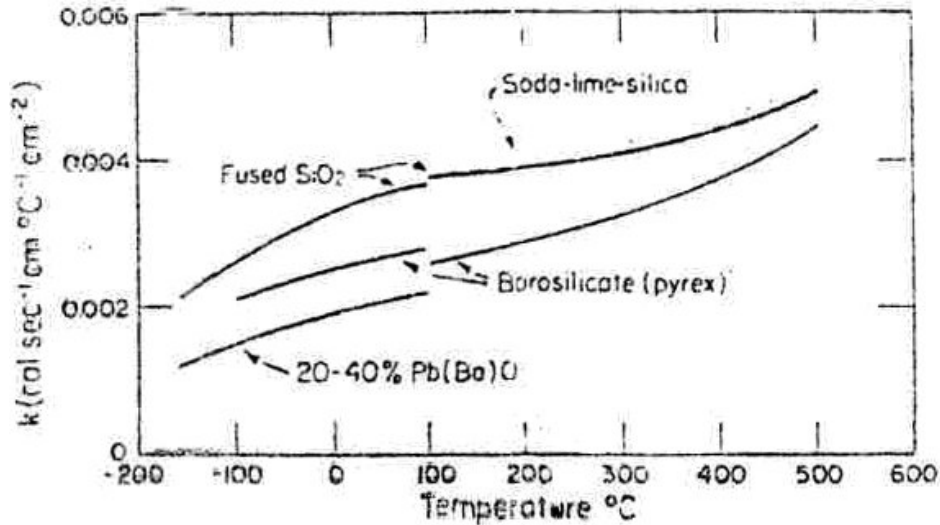


Figura 13.18 - Condutividade térmica para algumas composições de vidro.

13.4.3 Mecanismos de condução de calor por elétrons livres o caso dos metais

No caso dos condutores elétricos, nos quais a existência de elétrons livres é normal, a contribuição destes para a condutividade térmica é importante e predominante. Neste caso a primeira parcela da Equação 13.32 passa a ter destaque. Assim a condutividade térmica associada a um gás de Fermi (elétrons livres) pode ser descrita utilizando-se a Equação 13.28 para $C_{v,el}$, e ainda que $E_F = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v_F^2$, assim:

$$\sigma_{T,el} = \frac{1}{3} \cdot n_e \cdot C_{v,el} \cdot v_e \cdot l_e = \left(\frac{1}{3}\right) \cdot (n_e) \cdot \left(\frac{\pi^2 Nk}{2 T_F} \cdot T\right) \cdot (v_e) \cdot (l_e) \quad (13.34)$$

onde se emprega $N = 1$, já que $C_{v,el}$ aqui deve ser expresso por partícula. Como $kT_F = E_F = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v_F^2 \Rightarrow T_F = \frac{1}{2} \cdot \frac{m_e \cdot v_F^2}{k}$. A substituição deste valor em Equação 13.34 e definido $l_e/v_F = \tau_e$, ou seja, o tempo entre colisões para elétrons, obtém-se finalmente que:

$$\sigma_{T,el} = \frac{\pi^2 \cdot n_e \cdot k^2 \cdot T}{3m_e} \cdot \tau_e \quad (13.35)$$

Sendo τ_e , o tempo de relaxação médio. A temperatura ambiente, metais normalmente puros tendem a apresentar valores de σ_T (total) uma ou duas ordens de magnitude maior do que para os sólidos dielétricos, de modo que sob estas condições os elétrons devem transportar quase toda a corrente de calor. (Em metais puros, a contribuição eletrônica é dominante para todas as temperaturas).

Em metais de alta pureza, o mecanismo eletrônico de transporte de calor é muito mais eficiente do que a contribuição dos fónons, pois os elétrons não são tão facilmente dispersos como são os fónons, além de possuírem maiores velocidades. Além do mais, os metais são condutores de calor extremamente bons, pois existe número relativamente grandes de elétrons livres que participam na condução

térmica. As condutividades de vários metais comuns estão dadas na Tabela 13.2, os valores situam-se geralmente na faixa entre aproximadamente 20 e 400 W/m-K. A Figura 13.19 mostra $\sigma_T \times T$ para o cobre.

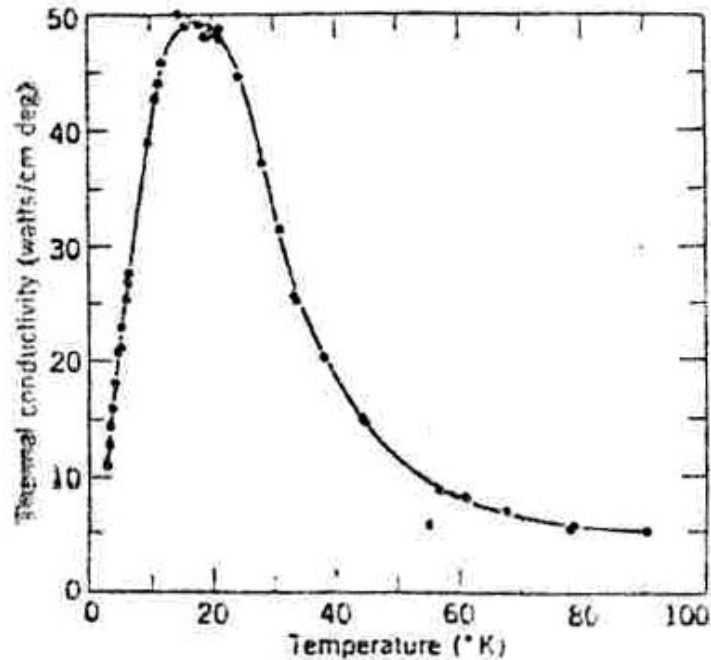


Figura 13.19 - Condutividade térmica por fónons para o cobre.

No caso dos metais impuros ou de ligas desordenadas, a contribuição dos fónons pode ser comparável aquela dos elétrons livres. A formação de ligas com os metais pela adição de impurezas resulta em uma redução na condutividade térmica, pela mesma razão que a condutividade elétrica é reduzida. Qual seja, os átomos de impurezas, especialmente se estiverem em solução sólida, atuam como centros de espalhamento ou dispersão, reduzindo a eficiência do movimento dos elétrons. Um gráfico da condutividade térmica em função da composição para ligas de cobre-zinco (Figura 13.20) exhibe esse efeito. Ainda, os aços inoxidáveis, que são materiais altamente ligados, se tornam relativamente resistentes ao transporte de calor.

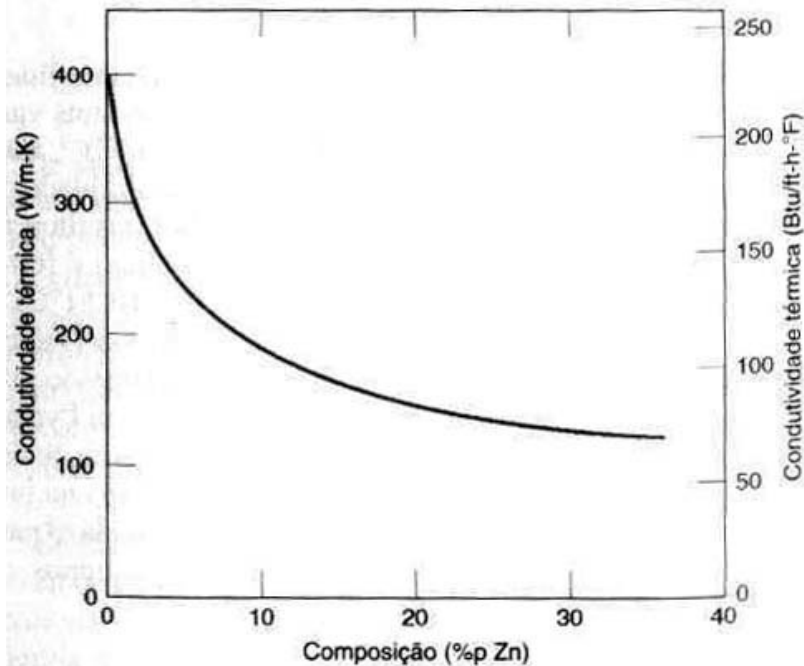


Figura 13.20 - Condutividade térmica em função da composição para ligas cobre-zinco.

13.4.3 Relação entre a condutividade térmica e elétrica

Uma vez que os elétrons livres são responsáveis tanto pela condução elétrica como pela condução térmica nos metais, os tratamentos teóricos sugerem que as duas condutividades devem estar relacionadas de acordo com a lei de Wiedemann-Franz:

$$L = \frac{k}{\sigma T} \quad (13.36)$$

onde σ representa a condutividade elétrica, T é a temperatura absoluta e L é uma constante. O valor teórico de L , $2,44 \times 10^{-8} \Omega \cdot W / (K)^2$, deve ser independente da temperatura e é o mesmo para todos os metais se a energia calorífica for transportada inteiramente através de elétrons livres. Incluídos na Tabela 13.2 estão os valores experimentais de L para esses vários metais. Observe que a concordância entre esses valores e os valores teóricos é bastante razoável (dentro de um fator de 2).

Para os metais, a lei de Wiedemann-Franz estabelece que a temperaturas não muito baixas, a razão entre a condutividade térmica e a condutividade elétrica é diretamente proporcional a temperatura e que o valor da constante de proporcionalidade é independente do metal particular.

Este resultado foi importante para a história do entendimento básico dos metais, suportando a imagem de um gás de elétrons. A lei de Wiedemann-Franz é encontrada fazendo-se a razão entre as relações já conhecidas, da condutividade elétrica que será deduzida no capítulo 14:

$$\sigma_e = \frac{n_e \cdot e^2 \cdot \tau_e}{m_e}$$

e a condutividade térmica definida na Equação 13.35

$$\sigma_{T,el} = \frac{\pi^2 \cdot n_e \cdot k^2 \cdot T}{3m_e} \cdot \tau_e \quad (13.35)$$

ou seja,

$$\frac{\sigma_{T,el}}{\sigma_e} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k}{e}\right)^2 \cdot T \quad (13.37)$$

O número de Lorenz, L , definido como $L = \frac{\sigma_T}{T \cdot \sigma_e} = \frac{\pi^2 \cdot k^2}{3e^2}$ deveria apresentar o valor de $2,45 \times 10^{-6} \text{ Watt.Ohm.K}^{-2}$. Este resultado notável não depende nem do n_e nem do metal específico. Ele também não envolve τ se como for assumido acima os tempos de relaxação para os processos elétricos e térmicos forem idênticos. A Tabela 13.7 mostra outros valores de L para alguns metais em duas temperaturas, confirmado a Equação 13.37.

Tabela 13.7 - Valores experimentais de L para alguns metais

Metal	Watt.Ohm.K ⁻²	
	0°C	100°C
Ag	$2,31 \cdot 10^{-8}$	$2,37 \cdot 10^{-8}$
Au	2,35	2,40
Cd	2,42	2,43
Cu	2,23	2,33
Ir	2,49	2,49
Mo	2,01	2,79
Pb	2,47	2,56
Pt	2,51	2,60
Sn	2,52	2,49
W	3,04	3,20
Zn	2,31	2,33

As temperaturas baixas, $T \ll \theta_D$, os valores de L tendem a diminuir. Para o cobre puro, em torno de 15K o valor observado é uma ordem de magnitude menor do que os $2,31 \times 10^{-8} \text{ W.Ohm.K}^{-2}$. A razão disto é atribuída a diferença nas colisões médias envolvidas nas condutividades térmicas e elétricas, de modo que nestas condições os tempo de relaxação são idênticos em valores.

Nota: Uma aplicação para a lei de Wiedemann-Franz em fenômenos de transporte

$$L = \frac{\sigma_T}{T \cdot \sigma_e} = \frac{\pi^2 \cdot k^2}{3e^2}$$

Deduzir uma expressão para o fluxo de calor Q em estado estacionário através das paredes de um recipiente esférico que contém oxigênio líquido o qual é

muito bem isolado e tem comunicação com a atmosfera. O raio interior e exterior são r_0 e r_1 e são conhecidas as temperaturas T_0 e T_1 correspondentes a esses raios. A condutividade térmica varia linearmente com a temperatura segundo a expressão:

$$k=k_0+(k_1-k_0)\left[\frac{T-T_0}{T_1-T_0}\right]$$

Qual o significado físico dessas constantes k_0 e k_1 ?

13.4.4 Cerâmicas

Os materiais não-metálicos são isolantes térmicos, uma vez que eles carecem de grandes números de elétrons livres. Dessa forma, os fónons são os principais responsáveis pela condutividade térmica: o valor de σ_{Te} é muito menor do que o valor de σ_{Tr} . Novamente, os fónons não são tão efetivos como os elétrons livres no transporte da energia calorífica, o que é um resultado do espalhamento muito eficiente dos fónons pelas imperfeições do retículo.

Os valores para a condutividade térmica de uma variedade de materiais cerâmicos estão apresentados na Tabela 13.2, as condutividades à temperatura ambiente variam entre aproximadamente 2 e 50 W/m-K. O vidro e outras cerâmicas amorfas possuem menores condutividades do que as cerâmicas cristalinas, uma vez que o espalhamento dos fónons é muito mais efetivo quando a estrutura é altamente desordenada e irregular.

O espalhamento das vibrações dos retículos se torna mais pronunciado com o aumento da temperatura; assim, a condutividade térmica da maioria dos materiais cerâmicos diminui normalmente em função de um aumento na temperatura, pelo menos a temperaturas relativamente baixas. Como a Figura 13.21 indica, a condutividade começa a aumentar a temperaturas mais elevadas, o que se deve à transferência de calor por radiação; quantidades significativas de calor radiante infravermelho podem ser transportadas através de um material cerâmico transparente. A eficiência desse processo aumenta em função de um aumento na temperatura.

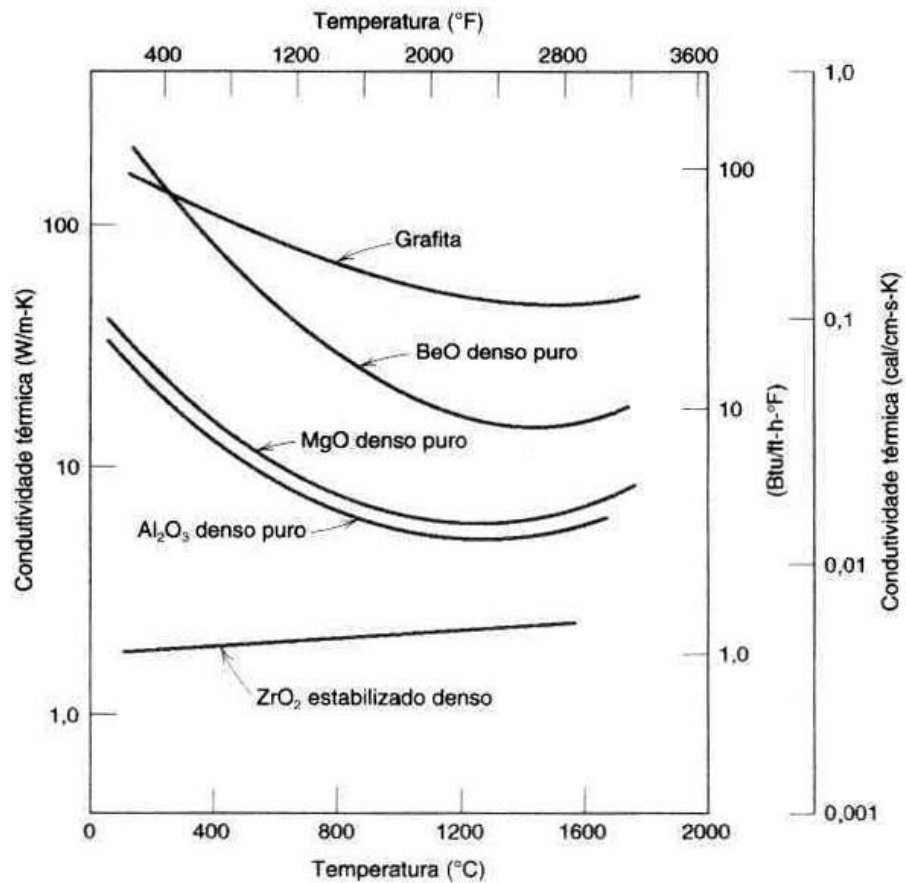


Figura 13.21 - Dependência da condutividade térmica em relação à temperatura para vários materiais cerâmicos.

A Figura 13.22 mostra, comparativamente, $\sigma_T \times T$, para diversos materiais.

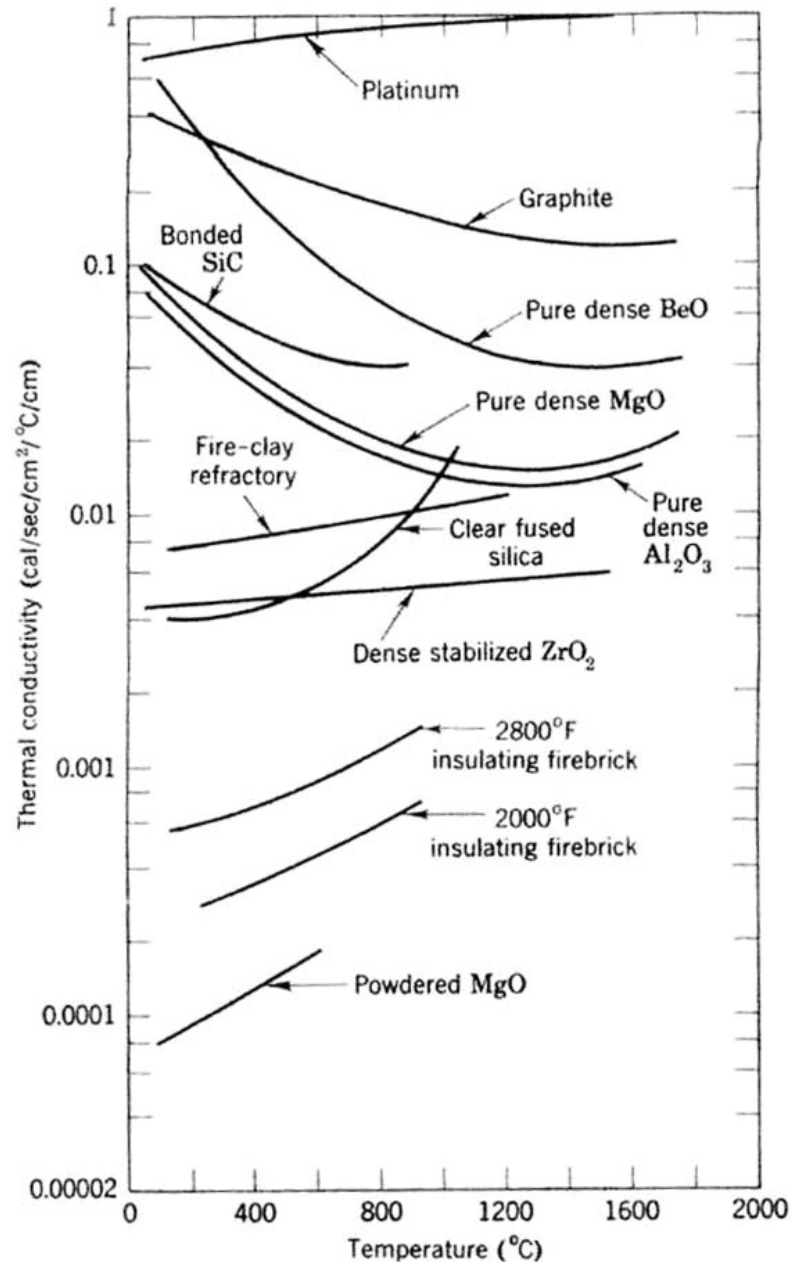


Figura 13.22 - Condutividade térmica para diversos materiais.

A porosidade nos materiais cerâmicos pode ter influência dramática sobre a condutividade térmica; o aumento do volume dos poros irá, sob a maioria das circunstâncias, resultar em uma redução da condutividade térmica. De fato, muitos materiais cerâmicos utilizados para isolamento térmico são porosos. A transferência de calor através dos poros é normalmente lenta e ineficiente. Os poros internos contêm, normalmente, ar estagnado, que possui condutividade térmica extremamente baixa, de aproximadamente 0,02 W/m-K. Além do mais, a convecção gasosa no interior dos poros também é comparativamente ineficiente.

13.4.5 Polímeros

Como pode ser observado na Tabela 13.2, as condutividades térmicas para a maioria dos polímeros são da ordem de 0,3 W/m-K. Para esses materiais, a transferência de energia é realizada através da vibração e da rotação das moléculas

da cadeia. A magnitude da condutividade térmica depende do grau de cristalinidade; um polímero com uma estrutura altamente cristalina e ordenada possuirá uma maior condutividade do que o material amorfo equivalente. Isso se deve à vibração coordenada mais efetiva das cadeias moleculares para o estado cristalino.

Os polímeros são utilizados com frequência como isolantes térmicos, devido às suas baixas condutividades térmicas. Como ocorre com os materiais cerâmicos, as suas propriedades isolantes podem ser melhoradas pela introdução de pequenos poros, os quais são introduzidos geralmente através da formação de uma espuma durante o processo de polimerização. A espuma de poliestireno (Styrofoam) é usada comumente para fabricar copos de bebidas e caixas isolantes.

13.5 Expansão térmica

A expansão térmica nos sólidos se produz pela assimetria das forças de ligação entre átomos. Como é necessária uma força menor para separar os átomos de um cristal do que para aproxima-los, a vibração térmica maior tende naturalmente a aumentar a distancia média entre os átomos.

A maioria dos materiais expande ou contrai com o aquecimento, havendo como conseqüência uma mudança de comprimento. A variação do comprimento em função da temperatura para um dado sólido pode ser expressa pela Equação 13.38,

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha_L \Delta T \quad (13.38)$$

Com $\Delta L = L_f - L_0$, e L_0 , L_f , representam os comprimentos inicial e final para uma variação inicial e final de temperatura T_0 , T_f . O parâmetro α [K^{-1}] é o Coeficiente linear de expansão térmica e consiste na mudança fracional de volume ou dimensão linear por grau de temperatura. Obviamente o aquecimento ou resfriamento afeta todas as dimensões do corpo, causando uma conseqüente mudança de volume. Assim a mudança de volume do corpo em função da temperatura é a Equação 13.39.

$$\alpha_l = \frac{\Delta l}{l \Delta T} \quad \text{ou} \quad \alpha_v = \frac{\Delta V}{V \Delta T} \quad (13.39)$$

Em muitos materiais o valor de α_v é anisotrópico, ou seja, que depende da direção cristalográfica ao longo da qual é medida a propriedade. Para materiais isotrópicos α_v vale aproximadamente $3\alpha_l$.

De uma perspectiva atômica, α expressa a distância média entre átomos, sendo a expansão térmica um aumento na amplitude de vibração dos átomos levando a uma expansão do retículo cristalino. Uma vez que esta propriedade está relacionada à estrutura e ligações químicas podemos ter um entendimento melhor do fenômeno consultando uma curva de potencial X espaçamento interatômico da Figura (13.23a e b). A curva encontra-se na forma de um poço de energia potencial, e o espaçamento interatômico em condições de equilíbrio a uma temperatura de 0 K, r_0 , corresponde ao ponto mínimo no poço de energia potencial. O aquecimento até temperaturas sucessivamente mais elevadas (T_1 , T_2 , T_3 etc.) aumenta a energia vibracional de E_1 para E_2 , para E_3 , e assim por diante. A amplitude vibracional média é representada a cada temperatura, e a distância interatômica média é representada

pela posição intermediária, que aumenta em função da temperatura de r_0 para r_1 , para r_2 , e assim por diante.

A expansão térmica é, na realidade, devida à curvatura assimétrica desse poço de energia potencial, e não devida às maiores amplitudes vibracionais dos átomos em função da elevação da temperatura. Se a curva da energia potencial fosse simétrica (Figura 13.23b), não existiria qualquer variação líquida ou global na separação interatômica e, conseqüentemente, não existiria qualquer expansão térmica.

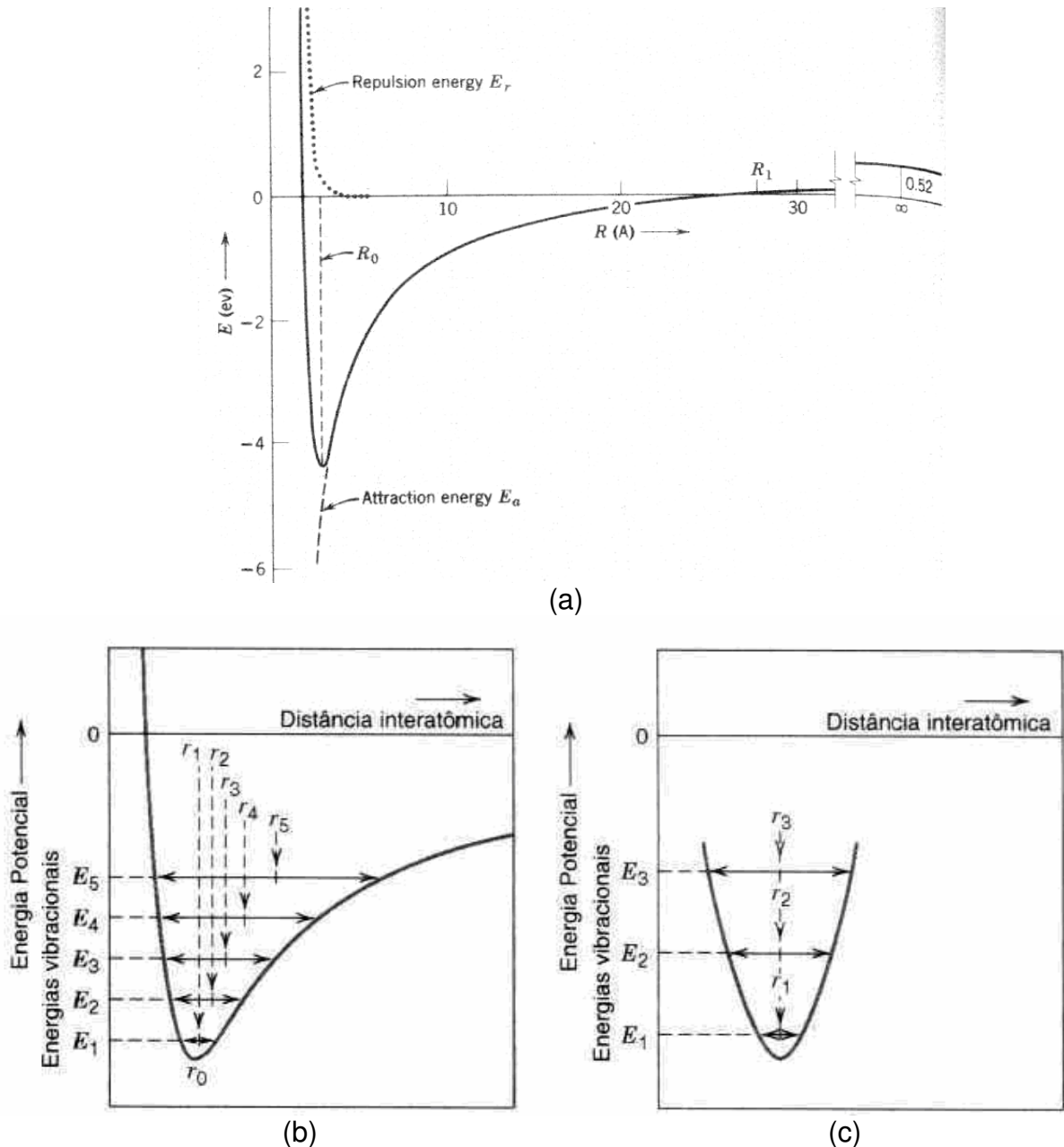


Figura 13.23 - a) Energia potencial em função da distancia interatômica. b) Aumento de r com o aquecimento T . c) para uma curva de energia potencial em função da distancia com forma simétrica, não existe qualquer aumento de separação devido à elevação da temperatura.

Para cada classe de material (metais, cerâmicas e polímeros), quanto maior for a energia da ligação atômica, mais profundo e mais estreito será esse poço de energia potencial. Como resultado, o aumento na separação interatômica em função de uma dada elevação na temperatura será menor, produzindo também um menor valor de α_l . A Tabela 13.2 lista os coeficientes lineares de expansão térmica para vários materiais. Com respeito à dependência em relação à temperatura, a magnitude do coeficiente de expansão aumenta com a elevação da temperatura. Os valores apresentados na Tabela 13.2 foram tomados à temperatura ambiente, a menos que esteja indicado o contrário. (A Tabela B.6, apêndice B do livro Ciência e engenharia de materiais, de William D. Callister Jr. fornece uma lista mais completa de coeficientes de expansão térmica.)

13.5.1 Metais

Como pode ser observado na Tabela 13.2, os coeficientes lineares de expansão térmica para alguns metais mais comuns variam entre aproximadamente 5×10^{-6} e $25 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$. Para algumas aplicações, é essencial um alto grau de estabilidade dimensional frente a flutuações de temperatura. Isso resultou no desenvolvimento de uma família de ligas ferro-níquel e ferro-cobalto com valores de α_l da ordem de $1 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$. Uma dessas ligas, que tem o nome comercial de Kovar, foi projetada para exibir características de expansão próximas àquelas apresentadas pelo vidro borossilicato (ou Pyrex); quando essa liga é unida ao Pyrex e submetida a variações de temperatura, as tensões térmicas e as possíveis fraturas na junção são evitadas. O Kovar e duas outras ligas de pequena expansão térmica (Invar e Super-Invar) que apresentam pequenos valores de α_l também estão incluídos na Tabela 13.2.

13.5.2 Cerâmicas

Forças de ligação interatômicas relativamente fortes são encontradas em muitos materiais cerâmicos, o que se reflete na forma de coeficientes de expansão térmica comparativamente baixos; os valores variam normalmente entre aproximadamente $0,5 \times 10^{-6}$ e $15 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$. Para as cerâmicas não-cristalinas e também para aquelas que possuem estruturas cristalinas cúbicas, o valor de α_l é isotrópico. Nos outros casos, ele é anisotrópico; e, de fato, alguns materiais cerâmicos, mediante o seu aquecimento, se contraem em algumas direções cristalográficas enquanto se expandem em outras. No caso dos vidros inorgânicos, o coeficiente de expansão depende da composição. A sílica fundida (vidro SiO_2 de alta pureza) possui um coeficiente de expansão pequeno, de $0,4 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$. Isso pode ser explicado através de uma baixa densidade de compactação atômica, de modo tal que a expansão interatômica produz alterações dimensionais macroscópicas relativamente pequenas, α é uma das principais características técnicas p/ vidros (resistência ao choque térmico): exemplo: termômetros, sistemas ópticos, junções etc. (Consultar a Tabela 47 - El Vidro. J.M. F Navarro)

Na Figura 13.24 são apresentadas curvas típicas dos coeficientes de expansão térmica para alguns óxidos cerâmicos.

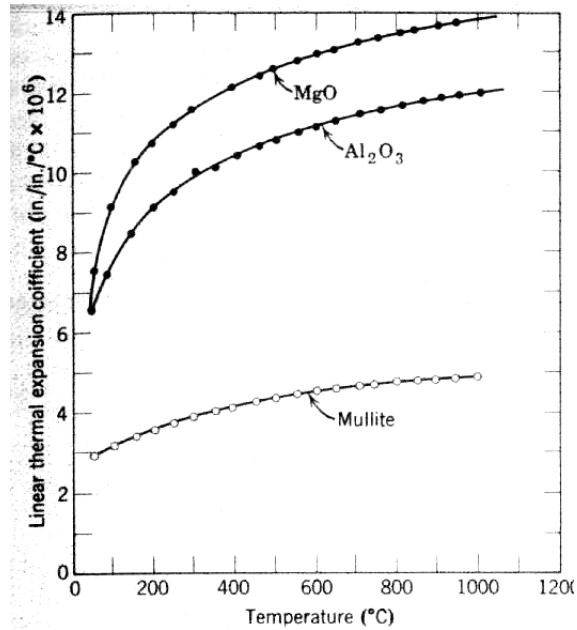


Figura 13.24 - Coeficiente de expansão térmica versus temperatura para alguns óxidos.

Os materiais cerâmicos que precisam ser submetidos a mudanças de temperatura devem possuir coeficientes de expansão térmica que sejam relativamente pequenos e, além disso, isotrópicos. De outra forma, esses materiais frágeis podem experimentar uma fratura em consequência de variações dimensionais não-uniformes, no que é conhecido por choque térmico.

13.5.3 Polímeros

Alguns materiais poliméricos experimentam expansões térmicas muito grandes ao serem aquecidos, como fica evidente através dos seus coeficientes lineares de expansão térmica, que variam entre aproximadamente 50×10^{-6} e $400 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$. Os maiores valores de α_l são encontrados para os polímeros lineares e com ramificações, pois as ligações intermoleculares secundárias são fracas, além de existir uma quantidade mínima de ligações cruzadas. Com o aumento da quantidade das ligações cruzadas, a magnitude do coeficiente de expansão diminui; os menores coeficientes são encontrados para os polímeros em rede termofixos, tais como fenol-formaldeído, onde as ligações são quase que inteiramente covalentes.

13.6 Tensões térmicas

Tensões térmicas são induzidas no corpo como resultado as mudanças de temperatura. O entendimento da natureza e origem das mesma é importante porque essas tesões podem produzir fratura ou deformação plástica indesejável. Um cilindro sólido homogêneo e isotrópico quando aquecido ou resfriado uniformemente (sem gradientes de temperatura) não apresenta nenhum tipo de tensão, entretanto se o movimento axial do mesmo for restringido por algum extremo rígido, tesões térmicas serão introduzidas. A magnitude da tensão, σ , resultante por efeito da mudança de temperatura de T_0 a T_f será

$$\sigma = E\alpha_1(T_0 - T_f) \quad (13.40)$$

aqui E é o módulo de elasticidade, e α_1 , o coeficiente de expansão térmica linear. Quando a temperatura final for maior que T_0 , aquecimento, $T_0 < T_f$, as tensões induzidas são compressivas e $\sigma < 0$. Obviamente, se a amostra está sendo resfriada, $T_0 > T_f$, a tensão é expansiva $\sigma > 0$.

13.6.1 Tensões resultantes de gradientes de temperatura

Quando um corpo sólido é aquecido ou resfriado, a distribuição interna de temperatura irá depender do seu tamanho e da sua forma, da condutividade térmica do material e da taxa de variação da temperatura. As tensões térmicas podem ser estabelecidas como resultado de gradientes de temperatura ao longo de um corpo, causados frequentemente por um rápido aquecimento ou resfriamento, onde a mudança de temperatura na parte exterior acontece mais rapidamente do que no interior; variações diferenciais das dimensões servem para restringir a livre expansão ou contração de elementos de volume adjacentes no interior da peça. Por exemplo, com o aquecimento, a parte exterior de uma amostra encontra-se mais quente e, portanto, terá se expandido em maior grau do que as regiões interiores. Dessa forma, são induzidas tensões superficiais de compressão, e estas são contrabalançadas por tensões internas de tração.

13.6.2 Choque térmico de materiais frágeis e Resistência ao choque térmico

No caso matérias dúcteis como os polímeros e metais, o alívio das tensões termicamente induzidas pode ser realizado através de uma deformação plástica. Entretanto, a não-ductilidade apresentada pela maioria dos materiais cerâmicos aumenta a possibilidade de ocorrência de uma fratura frágil a partir dessas tensões. O resfriamento rápido de um corpo frágil irá mais provavelmente causar esse tipo de choque térmico do que o aquecimento, uma vez que as tensões superficiais induzidas são de tração. A formação e a propagação térmica a partir de defeitos na superfície do corpo são mais prováveis quando é imposta uma tensão de tração.

A capacidade de um material resistir a esse tipo de falha é conhecida por resistência ao choque térmico. Para um corpo cerâmico que é resfriado rapidamente, a resistência ao choque térmico depende não somente da magnitude da variação de temperatura, mas também das propriedades mecânicas e térmicas do material. A resistência ao choque térmico é maior no caso dos materiais cerâmicos que possuem elevadas resistências à fratura, σ_f , elevadas condutividades térmicas, bem como reduzidos módulos de elasticidade e baixos coeficientes de expansão térmica. A resistência de muitos materiais a esse tipo de falha pode ser aproximada segundo um parâmetro de resistência ao choque térmico, RCT:

$$RCT \cong \frac{\sigma_f k}{E\alpha_1} \quad (13.41)$$

O choque térmico pode ser prevenido pela alteração das condições externas, de modo tal que as taxas de resfriamento e de aquecimento sejam reduzidas e os gradientes de temperatura através de um corpo sejam minimizados. A modificação das características térmicas e/ou mecânicas da Equação 13.40 pode também

melhorara a resistência ao choque térmico de um material. Dentre esses parâmetros, o coeficiente de expansão térmica é provavelmente o mais facilmente modificado e controlado. Por exemplo, os vidros de cal de soda comuns, que possuem um valor de α_l de aproximadamente $9 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$, são particularmente suscetíveis ao choque térmico, como qualquer pessoa que já cozinhou pode provavelmente atestar. A redução dos teores de CaO e Na₂O enquanto ao mesmo tempo se adiciona B₂O₃, em quantidades suficientes para formar vidro borossilicato (Pyrex) irá reduzir o coeficiente de expansão térmica para aproximadamente $3 \times 10^{-6} \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$; esse material é perfeitamente adequado para ser submetido aos ciclos de aquecimento e resfriamento que ocorrem em fornos de cozinha. A introdução de alguns poros relativamente grandes ou de uma segunda fase dúctil também pode melhorar as características de choque térmico de um material; ambos servem para impedir a propagação de trincas termicamente induzidas.

Com freqüência, torna-se necessário remover as tensões térmicas existentes nos materiais cerâmicos como um meio de se melhorar a resistência mecânica e as características óticas desses materiais. Isso pode ser realizado através de um tratamento térmico de recozimento.

13.7 Referências bibliográficas do capítulo

CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering**: an introduction. 4. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1997.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de ciência dos materiais**. Edgar Blucher, 1984.

WULFF, J.; MOFFAT, W. G.; HAYDEN, W. **Structure and properties of materials**. J. Wiley & Sons, 1965. V. 3.

Exercícios

- 1) Estime a energia necessária para elevar de 2 kg a temperatura dos seguintes materiais desde 20 até 100 °C: alumínio, vidro de cal de soda e polietileno de alta densidade.
- 2) Até que temperatura uma amostra de 25 lb, de aço 1025 a 25 °C seria elevada se 125 Btu de calor fossem alimentadas a essa amostra?
- 3) a) Determine a capacidade calorífica à temperatura ambiente e pressão constante para os seguintes materiais : alumínio, prata, tungstênio e bronze 70Cu-30Zn. b) Como estes valores comparam um com os outros? Como você explica isso?
- 4) Para o alumínio a capacidade calorífica a volume constante à 30 K é 0,81 J/mol-K, e a temperatura de Debye é 375 K. Estime o calor específico a) para 50 K e b) para 475 K.
- 5) A constante A na Eq. 13.29b é $12\pi^4 NK/5\theta_D^3$, sendo θ_D a temperatura de Debye (K). Estime o valor de θ_D para o cobre, dado que o calor específico a 10 K é de 0,78 J/kg.K.

6) a) Explique brevemente porque C_v aumenta com o aumento de temperatura à temperaturas próximas a 0 K. b) Explique brevemente porque C_v torna-se virtualmente independente da temperatura para temperaturas bem superiores a 0 K.

7) Uma tira bimetálica é construída a partir de tiras de dois metais diferentes que estão ligados ao longo de seus comprimentos. Explique como tal dispositivo pode ser usado em um termostato para regular a temperatura.

8) Um fio de alumínio com 10m de comprimento é resfriado desde 38°C até -1°C. qual será a variação de comprimento que esse fio experimentará?

9) Um bastão metálico com 0,1m (3,9 pol.) de comprimento se alonga 0,2mm (0,0079 pol.) ao ser aquecido de 20 até 100°C (68 até 212 °F). Determine o valor do coeficiente linear de expansão térmica para esse material.

10) Explique sucintamente a expansão térmica usando a curva da energia potencial em função do espaçamento interatômico.

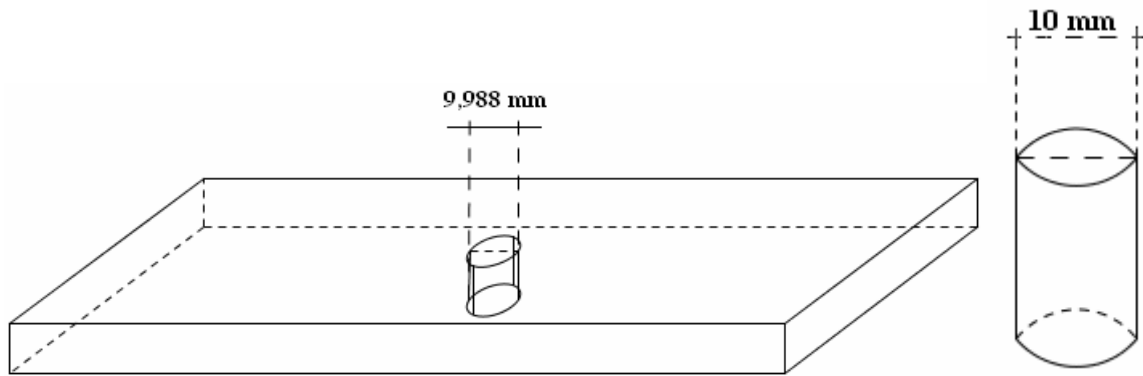
11) Quando um metal é aquecido, a sua densidade diminui. Existem várias fontes que dão origem a essa diminuição no valor de ρ , sendo que uma delas é a expansão térmica nos sólidos. Considere uma amostra de cobre à temperatura ambiente (20 °C) que possui uma densidade de 8,940 g/cm³. Determine a sua densidade após o aquecimento a 1000 °C quando somente a expansão térmica é considerada. Considere que o coeficiente de expansão térmica para o cobre é de $3 \cdot \alpha_1$.

12) A diferença entre os calores específicos a pressão constante e a volume constante é descrita pela expressão:

$$c_p - c_v = \frac{\alpha_v^2 \cdot v_o \cdot T}{\beta}$$

onde α_v representa o coeficiente volumétrico de expansão térmica, v_o é o volume específico (isto é, o volume por unidade de massa, ou o inverso da densidade), β é a compressibilidade e T é a temperatura absoluta. Calcule os valores de c_v à temperatura ambiente (293 K) para o cobre e para o níquel, usando os dados fornecidos na tabela 20.1: considere $\alpha_v = 3\alpha_1$. Os valores de β para o cobre e para o níquel são de $8,35 \times 10^{-12}$ e $5,51 \times 10^{-12} Pa^{-1}$ respectivamente.

13) Até que temperatura um bastão cilíndrico de tungstênio com 10 mm de diâmetro e uma placa de aço inoxidável 316 com um orifício circular de 9,988 mm de diâmetro devem ser aquecidos para que o bastão se ajuste exatamente no interior do buraco? Considere que a temperatura inicial seja de 25 °C. ($l_{\text{Bastão}} = l_{\text{Placa}}$)



- 14) Explique porque, em um dia frio, a maçaneta metálica de um automóvel parece mais fria ao toque do que um volante de plástico, embora ambos estejam à mesma temperatura.
- 15) a) Você espera que a Equação 13.36 seja válida para materiais cerâmicos e poliméricos? Por que sim, ou por que não? b) Estime o valor para a constante de Wiedemann-Franz, L [em $\Omega - W/(K)^2$], à temperatura ambiente (293 K) para os seguintes materiais não metálicos: silício (intrínseco), vidro-cerâmica (Pyroceram), sílica fundida, polycarbonato e politetrafluoretileno. Consulte as Tabelas C.7 e C.9, no apêndice C do Callister.
- 16) a) condutividade térmica de uma amostra de um monocristal é ligeiramente maior do que aquela apresentada por uma amostra policristalina do mesmo material. Por que? b) A Condutividade térmica de um aço carbono é maior do que a de um aço inoxidável. Por que acontece isso?
- 17) a) Explique sucintamente por que a porosidade diminui a condutividade térmica dos materiais cerâmicos e poliméricos tornando-os mais termicamente isolantes. b) explique sucintamente como o grau de cristalinidade afeta a condutividade térmica dos materiais poliméricos, e por quê.
- 18) Para alguns materiais cerâmicos, por que a condutividade térmica primeiro diminui e em seguida aumenta com a elevação da temperatura?
- 19) Para cada um dos seguintes pares de materiais, decida qual material tem a maior condutividade térmica. Justifique suas escolhas.
- Prata pura - Prata de lei (92,5%Ag, 7.5%Cu)
 - Sílica fundida – Sílica policristalina
 - Polietileno Linear (PM=450000 g/mol) – Polietileno levemente ramificado (PM=650000 g/mol)
 - Polipropileno atático (PM=10⁶ g/mol) – Polipropileno isotático (PM= 5x10⁵ g/mol)
- 20) Explique sucintamente porque as condutividades térmicas são maiores para cerâmicas cristalinas do que para as cerâmicas não cristalinas.
- 21) Podemos considerar um material poroso como sendo um compósito onde uma das fases é a fase poro. Estime os limites superior e inferior para a condutividade térmica à temperatura ambiente de um óxido de magnésio com fração volumétrica dos poros de 0,30, os quais são preenchidos com ar.

22) a) Se um bastão em aço 1025 c/ 0.5m (19,7 pol) de comprimento for aquecido de 20 até 80°C (68 a 176 °F) enquanto as suas extremidades são mantidas rígidas, determine o tipo e a magnitude da tensão que se desenvolve. Admita que a 20° o bastão esteja livre de tensões. b) qual será a magnitude da tensão se um bastão c/ 1m (39,4 pol) de comprimento for usado? c) Se o bastão citado na parte A for resfriado de 20° até -10°C (68 a 14 °F), qual tipo e magnitude de tensão irá resultar?

23) A lei de Dulong-Petit foi proposta em 1819 pelos físico químicos franceses Pierre Louis Dulong e Alexis Thérèse Petit, é a expressão clássica para a determinação do calor específico de um cristal devido às vibrações da rede. O Modelo de Debye desenvolvido por Peter Debye em 1912 assim como o modelo de Einstein, determina a contribuição dos fónons no cálculo do calor específico por uma dependência proporcional a T^3 para baixas temperaturas. Discuta a validade desses modelos considerando a massa dos elementos e as faixas de T você deve. Traçar em gráficos de $C_v \times T$ para basear sua discussão.

$$h\nu_D/k \cong \theta_D \text{ (}\theta_D \text{ recebe o nome de temperatura de Debye)}$$

24) Os dados experimentais do calor específico do potássio são dados na tabela abaixo, sabemos que o calor específico em baixas temperaturas para muitos sólidos obedece a Equação $C_v = AT^3 + \gamma T$ ou $C_{v\text{total}} = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{Nk}{\theta_D^3} \cdot T^3 + \frac{\pi^2}{2} \frac{Nk}{T_F} \cdot T$. a) Determine os

valores das constantes γ e A e obtenha parâmetros fundamentais para as propriedades térmica dos sólidos a partir dessas constantes. b) Estime o calor específico do potássio para 50K e para 300K.

Dados experimentais do calor específico do potássio

T, K	0.3379	0.4805	0.5661	0.7155	0.8332	0.9334	1.013
C, mJ K ⁻¹ mol ⁻¹	0.7962	1.292	1.659	2.458	3.310	4.083	4.899

25) O calor específico em baixas temperaturas para muitos sólidos obedece a Equação $C_v = AT^3 + \gamma T$ ou $C_{v\text{total}} = \frac{12}{5} \pi^4 \frac{Nk}{\theta_D^3} \cdot T^3 + \frac{\pi^2}{2} \frac{Nk}{T_F} \cdot T$. Determine os valores teóricos

das constantes γ e A para o Cobre se a T de Debye θ_D for 343K. Compare os valores de γ e A com aqueles obtidos experimentalmente, 0,695mJ/mol k² e 4,75x10⁻⁵ J/mol-k⁴, respectivamente. Estime o calor específico do cobre a a) para -200°C e b) para 25°C.

26) A condutividade térmica total para sólidos pode ser expressa por $\sigma_T = 1/3 n_e \cdot C_{vel} \cdot V_e \cdot l_e + 1/3 n_f \cdot C_{V\text{rede}} \cdot V_f \cdot l_f$; aqui v_e e v_f são as velocidades médias dos elétrons de condução e dos fónons, l_e e l_f os livres caminhos médios dos elétrons e fónons e o fator 1/3 advém da tridimensionalidade do transporte de calor. Explicar sucintamente baseando-se nos parâmetros fundamentais da σ_T (Total) a forma de cada curva da figura abaixo.

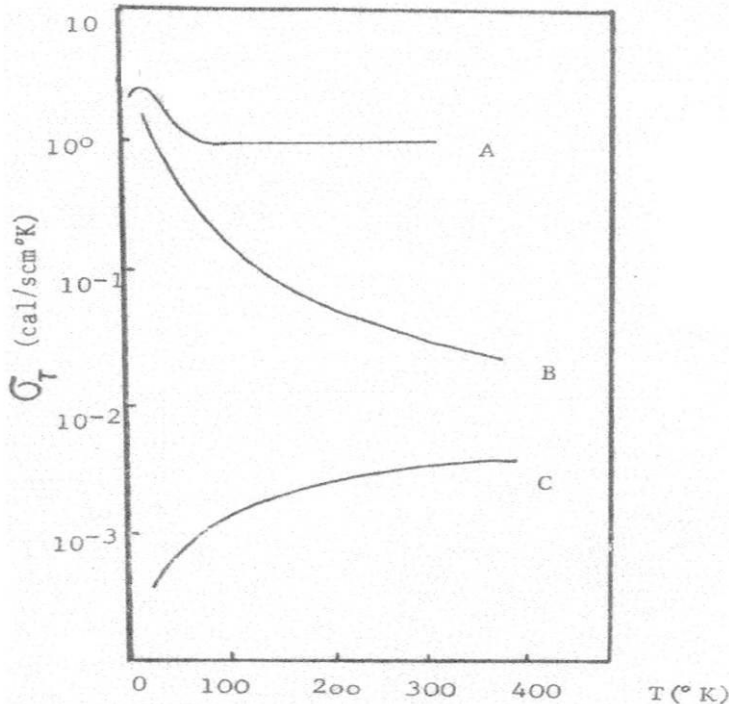


Figura - Variação da condutividade térmica total com a temperatura para três materiais:
 A - Cobre
 B - Cristal de quartzo (isolante cristalino), C - Vidro borosilicato (pirex, isolante elétrico não cristalino"amorfo).

27) A Figura 13.11 mostra o comportamento da condutividade térmica de um dielétrico cristalino (Al_2O_3). Explique o motivo do máximo apresentado pela curva, baseado na dependência com a temperatura dos principais parâmetros responsáveis pela condução térmica.

28) Uma parede com 12,5 cm de espessura possui uma condutividade térmica de $4,95 \times 10^{-4} \text{ cal}/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$. Qual será a perda de calor por hora através dessa parede, se a temperatura interna é de 60°C e a externa de 20°C ?

29) Tenho duas xícaras: uma de alumínio com parede de 1mm de espessura e outra de vidro Pyrex, com parede de 4mm.

- Quantas vezes a taxa inicial de escoamento de calor é maior através da xícara de alumínio que da de vidro, se nas duas se colocar café a mesma temperatura.
- Por que é mais provável que você queime seus lábios se tomar café quente na xícara de alumínio?

30) Explique como a condutividade térmica pode a) aumentar, o b) diminuir com a temperatura. Qual desses casos se aplicaria a metais, ligas, e sólidos iônicos e covalentes?

31) Para a maioria dos elementos puros da Tabela 13.3, o calor específico a 300K $\text{cal}/\text{mol} \cdot \text{K}$ está muito próximo do valor prognosticado por Dulong–Petit entretanto para o diamante é $1,44 \text{ cal}/\text{mol} \cdot \text{K}$. Para este caso você esperaria uma temperatura de Debye abaixo ou acima da temperatura ambiente?

32) O valor medido do calor específico do alumínio a 25°C é 0,11cal/mol.K. Dadas as frequências de Einstein e Debye, $6,42 \times 10^{12}$ e $8,26 \times 10^{12}$ por segundo respectivamente calcule os calores específicos de Einstein e Debye para o Al a 25°C.

33) Porque um material poroso fornece maior isolamento térmico que um material sólido.

Anexo I

Teoria cinética dos gases

Neste estudo, não interessa a identidade químico-física específica do material, senão as propriedades gerais que dependem do seu estado de agregação: propriedades que compartilham todos os gases (compressibilidade), rápida difusão, etc.

A termodinâmica clássica não informa sobre os átomos, apenas sobre variáveis macroscópicas (T, P, V). Explicaremos essas variáveis em termos do comportamento molecular.

As propriedades mais importantes dos gases ideais estão resumidas nos postulados das Leis dos Gases: Boyle, Charles, Dalton, Graham.

A teoria cinética-molecular é baseada em um modelo “bola de bilhar” descrito a seguir.

O gás ideal: um modelo

Quando os físicos desejam entender um sistema complexo, amiúde inventam um modelo. Um modelo é uma versão simplificada do sistema que permite fazer cálculos, mas sem perder sua realidade física. Um modelo pode começar com um grupo de hipóteses que simplificam e permitem que o sistema seja analisado usando um conjunto de leis existente, por exemplo, as Leis da Mecânica de Newton. A análise pode conduzir, então, a uma equação ou a um conjunto de equações que descrevem o sistema físico original. Posto que o modelo é uma simplificação da natureza, o resultado final não é, em geral, uma descrição verdadeira ou completa da natureza, mas se tivermos sido suficientemente cautelosos na formulação do modelo, o resultado final pode ser uma aproximação muito boa do comportamento do sistema. Como a coisa mais importante, o resultado pode proporcionar um caminho para estudar o sistema no laboratório e obter uma visão ainda mais penetrante. Um modelo é usado para descrever o movimento de um objeto completo como se fosse uma partícula pontual submetida a certas circunstâncias. As vezes, tem-se modelado também, a força entre os átomos de uma molécula, ou entre os átomos de um sólido, em termos da força de uma mola ($F = -Kx$), a qual se baseia em um tipo de modelo que simplifica (em certas condições elásticas) os complicados processos internos em um sólido sujeito a um esforço.

Um gás confinado em um recipiente é um exemplo de um sistema complexo difícil de analisar, usando as leis de Newton. As moléculas podem se chocar elasticamente, e a energia da colisão pode ser absorvida pelas moléculas como energia interna em uma variedade de modos. Acompanhar a seqüência destes processos para todas as moléculas seria um projeto de uma complexidade

impossível de vencer. Simplificamos este problema inventando um modelo que descreve as propriedades microscópicas do gás real. Este modelo, o qual chamamos de modelo do gás ideal, resulta ser inteiramente consistente com o conceito de gás ideal. Vimos que, especialmente à baixa densidade, as propriedades macroscópicas dos gases reais seguem de maneira aproximada um resultado geral, a da Lei do Gás Ideal.

Do ponto de vista microscópico, nosso modelo de gás ideal inclui as hipóteses seguintes. Baseados nelas, utilizamos as Leis de Newton para analisar a mecânica dos gases ideais: este procedimento constitui a base da teoria cinética.

1) Um gás contém certas partículas, chamadas moléculas. Dependendo do gás, cada molécula pode consistir em um átomo ou em um grupo de átomos. Se o gás é um elemento ou um composto e esta em estado estável, consideramos que todas as suas moléculas são idênticas.

2) As moléculas têm movimentos ao acaso e obedecem as leis do movimento de Newton. As moléculas se movem em todas as direções e com uma gama de velocidades. Ao descrever o movimento, supomos que a mecânica de Newton é válida a nível microscópico.

3) O número total de moléculas é grande. A velocidade (em magnitude e direção) de qualquer molécula pode trocar de forma repentina por meio de uma colisão com a parede ou com outra molécula. Qualquer molécula, em particular, segue uma trajetória em zig-zag devido a estas colisões. Contudo, já que existem tantas moléculas, suporemos que o grande número de colisões resultantes mantêm a distribuição do conjunto das velocidades moleculares e o caráter aleatório do movimento.

4) O volume das moléculas é uma fração desprezivelmente pequena do volume ocupado pelo gás. Sabemos que existem muitas moléculas e estas são extremamente pequenas. Sabemos que o volume ocupado por um gás pode mudar-se através de uma ampla faixa de valores com pouca dificuldade, e que quando um gás se condensa, o volume ocupado pelo líquido pode ser milhares de vezes mais pequeno do que do gás.

5) Nenhuma força apreciável atua sobre as moléculas exceto durante uma colisão. Assim, supõe-se que o alcance das forças moleculares é comparável ao tamanho molecular e muito mais pequena do que a distância típica entre as moléculas. Na medida em que isto seja assim, uma molécula se move com velocidade constante entre colisões. Por tanto, o movimento de uma molécula em particular é uma trajetória em zig-zag que consiste, em sua maior parte, e segmentos com velocidade constante modificada pelas forças impulsivas (processo de expansão).

6) As colisões são elásticas e de uma duração desprezível. As colisões de uma molécula com outra ou com as paredes do recipiente conservam o ímpeto e (suponhamos) a energia cinética. As moléculas não são partículas pontuais verdadeiras e possuem uma estrutura interna, assim, certa energia cinética pode ser convertida em energia interna durante a colisão. Suponhamos que a molécula não retém esta energia interna, a qual está, então, novamente disponível como energia cinética.

Relação matemática entre o volume de cada material e a pressão e volume resulta da combinação entre as leis:

- A Lei de Boyle $\rightarrow V \sim 1/P$ ($T = \text{cte}$)
- A Lei de Charles e Gay-Lussac $\rightarrow V \sim T$ ($P = \text{cte}$)

Combinando estes dois resultados

$$V \sim T/P \quad (n=\text{cte})$$

Introduzindo a constante:

$$V=cT/P$$

$$PV/T = c \quad (\text{Lei combinada dos gases})$$

sendo que c é proporcional à quantidade de gás.

Por exemplo, considere dois vasos idênticos enchidos com gás até a metade. Quando forem reunidas essas quantidades em um único vaso, o dobro da quantidade de gás ocupa o dobro do volume inicial de cada amostra de gás, mantidas a pressão e temperatura constantes. Portanto, podemos dizer que c é o produto de uma constante vezes o número de moléculas,

$$c \sim N \quad \text{ou} \quad c = KN$$

Substituindo em

$$PV = NKT$$

onde K é a constante de Boltzmann e seu valor para qualquer gás é $K = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

É comum que a quantidade de gás se exprima em moles. Um mol é a quantidade de substância que tem um número de Avogadro de moléculas ou átomos, ou seja, $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ átomos/mol. O número de moles contidos numa amostra é:

$$n = N/N_A = n^\circ \text{ de moléculas da substância} / N_A$$

ou

$$N = nN_A$$

Assim, tem-se que:

$$PV = nN_AKT = nKT$$

$R = N_AK$ é a constante universal dos gases, ou constante dos gases ideais. Os valores de R podem ser calculados a 0°C , $P = 1 \text{ atm}$. Para os gases: He, O_2 , CH_4 e C_2H_4 , os R não são idênticos, porque os gases não são ideais mas, é possível determinar um valor exato para R , fazendo diversas medidas de PV/T para gases reais a pressões progressivamente baixas e quando P for aproximadamente igual a zero, PV/nT , R alcança um valor limite: o valor real de R .

Anexo II

Segundo a hipótese quântica de Planck, cada um dos $3N$ osciladores harmônicos pode ter energias quantizadas:

$$E_n = nh \nu_E \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

O número de osciladores em cada estado de energia N_n , relativo ao número N_0 , no estado zero de energia pode determinar-se com a função de Boltzmann (pg 140 Shackelford)

$$N_n = N_0 \left(e^{-\frac{E_n}{KT}} \right) \Rightarrow N_n = N_0 \left(e^{-\frac{nh \nu_E}{KT}} \right) \quad (2)$$

a energia média de um oscilador

$$\bar{E} = \frac{E}{N_n} = \frac{\sum_n (E_n N_n)}{\sum_n N_n} = \frac{h \nu_E}{e^{\frac{h \nu_E}{KT}} - 1} \quad (3)$$

Com as Equações 1 e 3, Planck inicia a teoria quântica. Vamos demonstrar que a Equação 3 é válida:

$$\sum_n E_n N_n = \sum_n N_0 \left(e^{-\frac{h \nu_E}{KT}} \right) \cdot (nh \nu_E)$$

mas

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

para valores pequenos de x , podemos desprezar os termos a partir da potência quadrada.

$$e^x - 1 = x$$

$$\sum_n N_n = \sum_n N_0 \left(1 + e^{\frac{h \nu_E}{KT}} + e^{\frac{2h \nu_E}{KT}} \right)$$

- Buscar a soma da série $1 + x + x^2 + x^3 + \dots$
- Função de partição em mecânica estatística

$$\sum N_n E_n = N_0 \left(h \nu_E e^{\frac{h \nu_E}{KT}} + 2h \nu_E e^{\frac{2h \nu_E}{KT}} + \dots \right)$$

Considerando $3N$ osciladores independentes (N átomos, três dimensões) encontramos que,

$$E_{\text{mol}} = \frac{3Nh \nu_E}{e^{\frac{h \nu_E}{KT}} - 1} \quad (4)$$

e o calor específico de Einstein é obtido de

$$C_v = \left. \frac{dE}{dT} \right|_V = 3NK \left(\frac{h\nu_E}{KT} \right)^2 \cdot \left[\frac{e^{(h\nu_E/KT)}}{(e^{(h\nu_E/KT)} - 1)^2} \right] \quad (5)$$

Resolução da derivada:

Chamamos $A = h\nu_E$

$$E = \frac{3NA}{e^{(A/KT)} - 1} \Rightarrow \frac{dE}{dT} = 3N \frac{d}{dT} \left(\frac{A}{e^{(A/KT)} - 1} \right)$$

$$y = \frac{A}{B} \Rightarrow y' = \frac{A'B - AB'}{B^2} \quad (\text{derivada do quociente})$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{A'(e^{A/KT} - 1) - A(e^{A/KT})'}{(e^{A/KT} - 1)^2} = - \frac{3NA(e^{A/KT})'}{(e^{A/KT} - 1)^2}$$

$$\frac{dE}{dT} = - \frac{3NA \left[\left(\frac{A}{KT} \right) e^{A/KT} \right]}{(e^{A/KT} - 1)^2} = \frac{3NA}{(e^{A/KT} - 1)^2} \left(- \frac{A}{KT^2} e^{A/KT} \right)$$

$$= \frac{3NA^2 e^{A/KT}}{(e^{A/KT} - 1)^2 KT^2} = \frac{3NK A^2 e^{A/KT}}{K^2 T^2 (e^{A/KT} - 1)^2}$$

$$= 3NK \left(\frac{h\nu_E}{KT} \right)^2 \left[\frac{e^{h\nu_E/KT}}{(e^{h\nu_E/KT} - 1)^2} \right]$$

ou para o calor específico de Einstein

$$C_v = \left. \frac{dE}{dT} \right|_V = 3NK \left(\frac{h\nu_E}{KT} \right)^2 \left[\frac{e^{h\nu_E/KT}}{(e^{h\nu_E/KT} - 1)^2} \right] \quad (5)$$