

Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης
Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών
Προπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Τμήματος ΗΜΜΥ
Ακαδ. Έτος 2023-2024

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΥΛΙΚΩΝ

Διάλεξη 5
Θερμικές ιδιότητες

1

- Πως αποθηκεύεται η θερμότητα στα υλικά;
- Πως μεταφέρεται η θερμότητα στα υλικά;
- Υπάρχει συσχέτιση μεταξύ θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων;

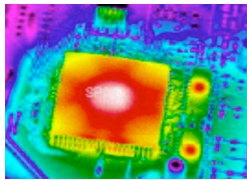
2

Θερμικές ιδιότητες στερεών υλικών

□ Εφαρμογές στην επιστήμη του Ηλεκτρολόγου μηχανικού

- Η γνώση της διαχείρισης της θερμότητας είναι εξαιρετικά σημαντική
- Ηλεκτρονική (επεξεργαστές, Φ/Β, αισθητήρες, ηλεκτρονικά στοιχεία,...)
 - Στην ενέργεια (μηχανές, Φ/Β, ηλεκτρονικά ισχύος,...)
 - Τηλεπικοινωνίες (κυκλώματα RF, κεραίες, ...)

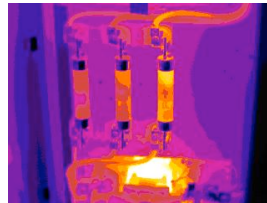
-Θερμότητα εκλύεται μέσω του φαινομένου του Joule



Θερμότητα που εκλύεται από μικροεπεξεργαστή



Ειδική ψύκτρα για τη διαχείριση της θερμότητας



Θερμοφωτογραφία ηλεκτρικών ασφαλειών

3

Θερμικές ιδιότητες στερεών υλικών

- Φύση θερμότητας
- Θερμοχωρητικότητα, ειδική θερμότητα
- Θερμική διαστολή
- Θερμική αγωγιμότητα
- Πίνακας θερμικών ιδιοτήτων
- Εφαρμογές

□ Φύση θερμότητας

Δύο κύριες μορφές απορρόφησης θερμικής ενέργειας:

- ✓ Ενέργεια ταλάντωσης των ατόμων (ή ιόντων) του κρυσταλλικού πλέγματος
- ✓ Κινητική ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων

4

Θερμχωρητικότητα (heat capacity) Σε μακροσκοπική κλίμακα

Εκφράζει την ικανότητα απορρόφησης θερμότητας από το περιβάλλον

Ορισμός θερμχωρητικότητας C: Το ποσό της θερμικής ενέργειας Q που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία κατά 1 βαθμό K ενός υλικού (1 mole)

$$C \text{ (σε J/mol-K)} = \frac{Q}{\Delta T}$$

Δύο είναι οι τρόποι μέτρησης της C: θερμχωρητικότητα σε σταθερή πίεση C_p
θερμχωρητικότητα σε σταθερό όγκο C_v
Συνήθως $C_p > C_v$

Παράδειγμα :

4,18 J αυξάνουν τη θερμοκρασία κατά 1 K 1gr H₂O
4,18 J αυξάνουν τη θερμοκρασία κατά 1 K 11gr Cu } ⇒ το H₂O έχει μεγαλύτερη θερμχωρητικότητα

Ορισμός ειδικής θερμότητας: c Η θερμχωρητικότητα ανά μονάδα μάζας

$$c \text{ (σε J/kg-K)} = \frac{Q}{m\Delta T} = \frac{C}{m}$$

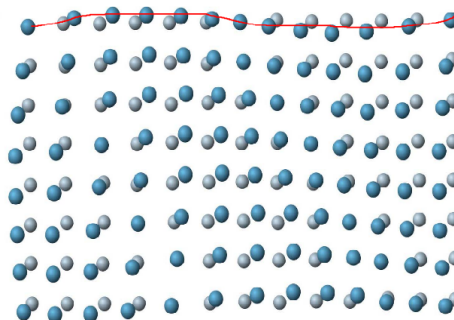
5

Θερμχωρητικότητα - Σε ατομική κλίμακα

Αύξηση της εσωτερικής ενέργειας: → αύξηση της θερμοκρασίας → αύξηση ενέργειας των ταλαντώσεων των ατόμων (σε όλα τα στερεά)

Ταλαντώσεις ατόμων-ελαστικά κύματα –φωνόνια

- ✓ Τα άτομα συνεχώς ταλαντώνονται σε πολύ υψηλές συχνότητες και με σχετικά μικρό πλάτος
- ✓ ισχύει ο νόμος του Hook $F=kx$
(x η μετατόπιση, k η δυσκαμψία (stiffness))
- ✓ συζευγμένες ταλαντώσεις εξαιτίας των ατομικών δεσμών
- ✓ παράγονται ελαστικά κύματα με υψηλές συχνότητες, μεταδίδονται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα με την ταχύτητα ήχου u_s
- ✓ Η ενέργειά τους είναι κβαντισμένη, το quantum της λέγεται **φωνόνιο**
- ✓ Ενέργεια φωνονίων συχνότητας ν , $E=h\nu$,
h σταθερή του Planck
- ✓ Δημιουργούνται φωνόνια με αύξηση της θερμοκρασίας T και εκμηδενίζονται με μείωση της T



Κανονικές πλεγμιακές θέσεις ατόμων
Μετατοπισμένες θέσεις ατόμων λόγω ταλαντώσεων

6

Θερμοχωρητικότητα ταλαντώσεων ατόμων

- > Τα φωνόνια έχουν ακέραιο αριθμό σπιν
- > Ακολουθούν την κατανομή Bose –Einstein
- > Τέτοια σωματίδια λέγονται μποζόνια (Bosons)

Για μία ταλάντωση με συχνότητα ν και θερμοκρασία T

Μέσος αριθμός φωνονίων $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$ Μέση ενέργεια φωνονίων $\langle E \rangle = \langle n \rangle h\nu$
 Αν $h\nu \ll kT$ (υψηλές θερμοκρασίες) $\langle n \rangle = \frac{kT}{h\nu} \Rightarrow \langle E \rangle = kT$ Θερμική ενέργεια ταλάντωσης ενός ατόμου Συμφωνία με τη στατιστική Boltzmann

Θερμοχωρητικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες : Νόμος των Dulong και Petit

Για N αριθμό ατόμων και ταλαντώσεις με ίδια συχνότητα σε τρεις διαστάσεις $\langle E \rangle = 3N kT$
 Για 1 γραμμομόριο ύλης : $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ άτομα/mole, $\langle E \rangle = 3N_A kT = 3RT$ όπου $R = N_A k = 8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$
 R είναι η σταθερά αερίων

Η θερμοχωρητικότητα ενός mole: $C = \frac{\langle E \rangle}{\Delta T} = 3R \cdot 1 \text{ mole} = 24,9 \text{ JK}^{-1}$

Δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία !

Η ειδική θερμότητα ενός υλικού με μάζα ίση με την ατομική μάζα (ατομικό βάρος AB σε g),

$c = \frac{\langle E \rangle}{m \Delta T} = \frac{3R}{AB} \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

7

Θερμοχωρητικότητα ταλαντώσεων ατόμων

Σε χαμηλές θερμοκρασίες : Πρότυπο Debye

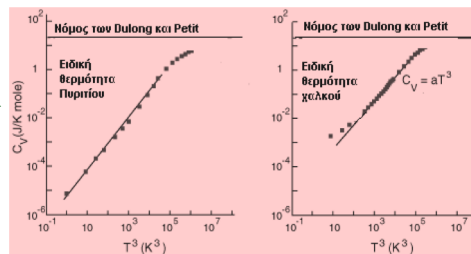
Υπολογισμός εσωτερικής ενέργειας για όλο το φάσμα συχνοτήτων των διάφορων τρόπων ταλάντωσης :

- 1) Υπολογισμός της πυκνότητας των τρόπων ταλάντωσης (αριθμός τρόπων ταλάντωσης ανά μονάδα συχνότητας)
- 2) Μέγιστος δυνατός αριθμός ταλαντώσεων = 3N
- 3) Μέγιστη συχνότητα ταλάντωσης, δηλ. ελάχιστο μήκος κύματος : διατομική απόσταση
- 4) Ολοκλήρωση γινομένου πυκνότητας επί κατανομής προκύπτει :

Ειδική θερμότητα $c_v = \frac{12\pi^2}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = 464,5 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$, ή $c_v = 1945 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

θ_D η θερμοκρασία Debye για την οποία $C_v \cong 0.96\%$ του $3R$ **Η C_v έχει κυβική εξάρτηση από την απόλυτη θερμοκρασία**

Σύγκριση μετρήσεων και υπολογισμών
 Πυρίτιο : ικανοποιητικό το πρότυπο Debye
 Χαλκός: Αποκλίσεις σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, συνεισφορά από την κίνηση ηλεκτρονίων



8

Θερμοχωρητικότητα κίνησης ηλεκτρονίων στα μέταλλα

Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η αύξηση της εσωτερικής ενέργειας οφείλεται στη διέγερση των ηλεκτρονίων με ενέργειες πολύ κοντά στην ενέργεια Fermi E_F και τη μετάβασή τους σε ανώτερες ενεργειακές καταστάσεις (ή θέσεις ηλεκτρονίων)

Προσεγγιστικός υπολογισμός επιπλέον ενέργειας που αποκτούν τα ηλεκτρόνια σε $T > 0$ K:

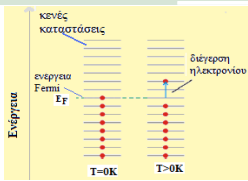
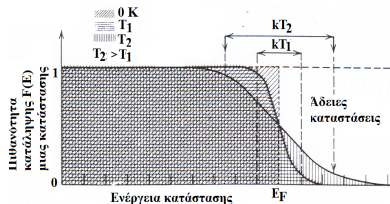
Διεγείρονται μόνο τα ηλεκτρόνια με $E > E_F + kT$
 Απο τα n ελεύθερα ηλεκτρόνια: μόνο $n(kT/E_F)$
 Κάθε ηλεκτρόνιο αποκτά $E : (3/2) kT$
 Συνολική ενέργεια: $E = \frac{3}{2} n k^2 T \frac{T}{E_F} \Rightarrow$
 Θερμοχωρητικότητα: $C_e = \frac{3}{2} n k^2 \frac{T}{E_F}$
 για n ελεύθερα ηλεκτρόνια ανά μονάδα όγκου

Συνοπτικά

$T > \theta_D$ $c_{\text{ελέγματος}} = 3RJ K^{-1} \text{mole}^{-1}$

$T < \theta_D$ $c_{\text{ελέγματος}} = 1945 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 J K^{-1} \text{mole}^{-1}$

$C_{\text{ηλεκτρονίων}} = \frac{1}{2} \pi^2 n k^2 \frac{T}{E_F} J K^{-1} \text{mole}^{-1}$ (πολύ μικρή)

Η κατανομή Fermi-Dirac για την πλήρωση των ενεργειακών σταθμών με ηλεκτρόνια για $T = 0K$ και $T > 0K$

Συνολική ειδική θερμότητα

$c = c_{\text{ελέγματος}} + c_{\text{ηλεκτρονίων}}$

Μορφή εξάρτησής της από τη θερμοκρασία

$c = \alpha T^3 + \beta T$

9

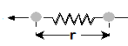
Θερμική διαστολή : Μεταβολή διαστάσεων του στερεού με τη θερμοκρασία

Αύξηση: Διαστολή, Μείωση: Συστολή

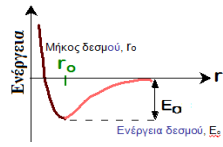
Γραμμική διαστολή: $\frac{l_0 - l_f}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0)$ ή $\alpha_l = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T}$, l_0, l_f αρχικό και τελικό μήκος, α_l συντελεστής γραμμικής διαστολής

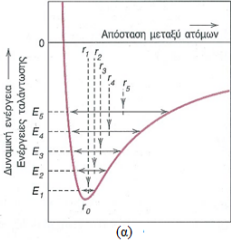
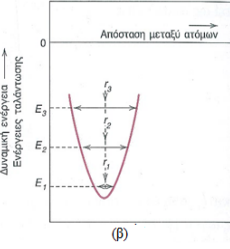
Διαστολή όγκου: $\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha \Delta T$ ή $\alpha = \frac{\Delta V}{V \Delta T}$ α συντελεστής διαστολής κατ' όγκο, V όγκος

- Σε ατομική βάση, η θερμική διαστολή αντιστοιχεί στην αύξηση της μέσης διατομικής απόστασης
- Οφείλεται στο ότι η καμπύλη της δυναμικής ενέργειας ως προς την διατομική απόσταση, δεν είναι συμμετρική



• Μήκος δεσμού, r_0
• Ενέργεια δεσμού, E_0



α) Μεγαλύτερη ενέργεια ταλάντωσης \rightarrow Μεγαλύτερο πλάτος ταλάντωσης \rightarrow Μετατόπιση σημείου ισορροπίας \rightarrow Αύξηση διατομικών αποστάσεων με την αύξηση της θερμοκρασίας

β) Δεν υπάρχει αύξηση της διατομικής απόστασης ($r_0 = r_1 = r_2 = r_3$) με την αύξηση της θερμοκρασίας

10

Θερμική αγωγιμότητα :

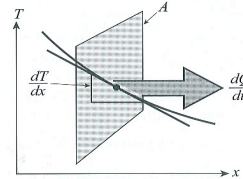
Η ικανότητα ενός υλικού να μεταφέρει θερμότητα από περιοχές υψηλής σε περιοχές χαμηλής θερμοκρασίας

Ο Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας k : καθορίζει την ικανότητα μεταφοράς θερμότητας, ορίζεται:

$$\text{Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας } k \text{ (σε J/s.m.K)} = - \frac{\frac{\Delta Q}{\Delta t}}{A \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right)}$$

Νόμος Fourier

dQ/dt θερμική ροή ανά μονάδα χρόνου διά μέσου επιφάνειας εμβαδού A που προκαλείται από την ύπαρξη διαφοράς θερμοκρασίας κατά τη διεύθυνση x ροής της θερμότητας.



Σε ατομική βάση : Μετάδοση θερμικής ενέργειας μέσω ταλαντώσεων πλέγματος (μέσω φωνονίων), k_l
Μετάδοση μέσω ελεύθερων ηλεκτρονίων, k_e

$$k = k_l + k_e$$

Στα μέταλλα η ηλεκτρονική μεταφορά θερμότητας είναι πιο αποδοτική από την φωνονική συνεισφορά

$$k_e \gg k_l$$

11

Θερμική αγωγιμότητα

Αγωγή μέσω ηλεκτρονίων

μόνο ηλεκτρόνια που βρίσκονται ενεργειακά κοντά στη στάθμη Fermi E_F . Θεωρώντας τα ως αέριο ελεύθερων ηλεκτρονίων και σύμφωνα με την κινητική θεωρία των αερίων, ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας:

$$k_e = \frac{1}{3} \cdot c_e \cdot v_e \cdot \lambda_m$$

c_e : Ειδική θερμότητα ηλεκτρονίων

$$\text{όπου } c_e = \frac{1}{2} \pi^2 n k^2 \frac{T}{E_F} \text{ και θέτοντας } E_F = \frac{1}{2} m v_F^2$$

v_F : Συνολική ταχύτητα των ηλεκτρονίων με ενέργεια Fermi

λ_m : Μέση ελεύθερη διαδρομή

n : Συγκέντρωση ηλεκτρονίων

$$k_e = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{n k^2 T}{m v_F} \cdot \lambda_m(E_F)$$

Οι καλοί θερμικοί αγωγοί είναι συνήθως καλοί ηλεκτρικοί αγωγοί

Στα μέταλλα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για την ηλεκτρική αγωγιμότητα σ ($1/\Omega m$)

$$\frac{k_e}{\sigma} = \left(\frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2}{e^2} \right) \cdot T = L \cdot T \quad \text{νόμος Wiedemann - Franz}$$

$$L = 2,44 \times 10^{-8} \Omega - W / K^2$$

- ✓ Η σταθερή L είναι ίδια για όλα τα μέταλλα εάν η θερμική ενέργεια μεταφέρεται αποκλειστικά από ελεύθερα ηλεκτρόνια
- ✓ Ατέλειες και Κραμάτωση των μετάλλων με προσμίξεις οδηγεί σε μείωση της θερμικής αγωγιμότητας επειδή μειώνεται το λ_m λόγω των σκεδάσεων των ηλεκτρονίων με τις ατέλειες-προσμίξεις
- ✓ Στην πράξη είναι πιο εύκολο να μετρήσουμε την ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα σ και από το νόμο Wiedeman-Franz να υπολογίσουμε το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας k_e

12

Θερμική αγωγιμότητα

Αγωγή μέσω ταλαντώσεων πλέγματος (δηλαδή μέσω φωνονίων)

Από την αναλογία που υπάρχει ανάμεσα στο "φωνονικό αέριο" και στο μοριακό αέριο, με τη βοήθεια της κινητικής θεωρίας των αερίων, ο συντελεστής k_l είναι:

$$k_l = \frac{1}{3} c_l \cdot v_s \cdot \Lambda_m$$

c_l : Ειδική θερμότητα πλέγματος

v_s : Μέση ταχύτητα φωνονίων

Λ_m : Μέση ελεύθερη διαδρομή φωνονίων ανάμεσα στη γένεση και στον εκμηδενισμό τους λόγω της σύγκρουσής τους από άλλα φωνόνια, από ατέλειες και από ηλεκτρόνια

Μη μεταλλικά υλικά (κεραμικά): τα φωνόνια είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνα για τη θερμική αγωγιμότητα

$$k_l \gg k_e$$

Τα φωνόνια δεν είναι τόσο αποδοτικά στη μεταφορά θερμότητας όσο τα ελεύθερα ηλεκτρόνια επειδή σκεδάζονται έντονα από τις ατέλειες του πλέγματος

Συμπεράσματα

Στους αγωγούς (μέταλλα): Μετάδοση Θερμότητας κυρίως από ηλεκτρόνια

(Η σκέδαση των φωνονίων είναι συχνότερη)

Στους μονωτές (κεραμικά υλικά) : Μετάδοση θερμότητας μόνο από φωνόνια

Τα μέταλλα είναι πολύ καλύτεροι αγωγοί της θερμότητας

Τα κεραμικά υλικά δεν άγουν εύκολα τη θερμότητα

13

5.1 Πίνακας Θερμικών ιδιοτήτων για ορισμένα υλικά

Material	c_p (J/kg·K) ^a	α [°C ⁻¹ × 10 ⁻⁶] ^b	k (W/m·K) ^c	L [Ω·W/(K) ² × 10 ⁻⁸]
<i>Metals</i>				
Αλουμίνιο	900	23.6	247	2.20
Χαλκός	386	17.0	398	2.25
Χρυσός	128	14.2	315	2.50
Σίδηρος	448	11.8	80	2.71
Νικέλιο	443	13.3	90	2.08
Άργυρος	235	19.7	428	2.13
Ευολφόρμιο	138	4.5	178	3.20
Χάλυβας 1025	486	12.0	51.9	—
Ανοξείδωτος χάλυβας 316	502	16.0	15.9	—
Μπρούτζος (70Cu-30Zn)	375	20.0	120	—
Κράμα Kovar	460	5.1	17	2.8
(54Fe-29Ni-17Co)	500	1.6	10	2.75
Κράμα Invar (64Fe-36Ni)	500	0.72	10	2.6
Κράμα Super Invar (63Fe-32Ni-5Co)	—	—	—	—
<i>Ceramics</i>				
Αλουμίνα (Al ₂ O ₃)	775	7.6	39	—
Μαγνησία (MgO)	940	13.5 ^d	37.7	—
Σπινέλ (MgAl ₂ O ₄)	790	7.6 ^d	15.0 ^e	—
Τηγμένη Silica (SiO ₂)	740	0.4	1.4	—
Υαλος νατρίου-ασβεστίου	840	9.0	1.7	—
Θερμοστατική υαλος	850	3.3	1.4	—
<i>Polymers</i>				
Πολυαιθυλένιο (υψηλής πυκνότητας)	1850	106-198	0.46-0.50	—
Πολυπροπυλένιο	1925	145-180	0.12	—
Πολυαιστερόνιο	1170	90-150	0.13	—
Πολυεταρραφθοροαιθυλένιο (Τεφλόν)	1050	126-216	0.25	—
Πολυμερές Φαινόλης- φορμαλδεΐδης (βακελίτης)	1590-1760	122	0.15	—
Νάιλον 6,6	1670	144	0.24	—
Πολυισοπρένιο	—	220	0.14	—

^a Για να μετατρέψετε σε cal/g·K, πολλαπλασιάστε με 2.39 × 10⁻⁴. Για να μετατρέψετε σε Btu/lb_m·°F πολλαπλασιάστε με 2.39 × 10⁻⁴.

^b Για να μετατρέψετε σε (°F)⁻¹, πολλαπλασιάστε με 0.56.

^c Για να μετατρέψετε σε cal/s·cm·K πολλαπλασιάστε με 2.39 × 10⁻³. Για να μετατρέψετε σε Btu/lb_m·°F πολλαπλασιάστε με 0.578.

^d Τιμή μετρομένη στους 100 °C.

^e Μέση τιμή που λήφθηκε σε εύρος θερμοκρασιών 0-1000 °C.

14