

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

5.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξετασθεί η θερμική συμπεριφορά των υλικών και αναφέρεται στην απόκριση αυτών στην εφαρμογή θερμότητας που είναι συχνά κρίσιμη στην χρήση των υλικών. Οι δύο κύριες μορφές θερμικής ενέργειας στα περισσότερα στερεά είναι η ενέργεια δόνησης των ατόμων (ή ιόντων) γύρω από μία μέση θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα και η κινητική ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Σ ένα στερεό που απορροφά θερμότητα, ανυψώνεται η θερμοκρασία και αυξάνει η εσωτερική ενέργειά του. Οι θερμικές ιδιότητες όπως η θερμοχωρητικότητα (ή ειδική θερμότητα), η θερμική διαστολή και η θερμική αγωγιμότητα εξαρτώνται από τις μεταβολές στην ενέργεια των ατόμων και των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Ελαστικά κύματα μπορεί να αναπτυχθούν στα στερεά κρυσταλλικά υλικά εξαιτίας των ταλαντώσεων (δονήσεων) των ατόμων (ή ιόντων) τους γύρω από τη θέση ισορροπίας. Η ενέργεια που μεταφέρει ένα ελαστικό κύμα είναι κβαντισμένη και το quantum της ενέργειας λέγεται **φωνόνιο**, κατ' αναλογία προς το φωτόνιο που είναι το quantum της ενέργειας ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Έτσι, τα κύματα του ήχου που διαδίδονται μέσα στους κρυστάλλους αποτελούνται από φωνόνια. Επίσης, οι θερμικές ταλαντώσεις των κρυστάλλων αποτελούνται από φωνόνια που έχουν διεγερθεί θερμικά.

Η θερμοχωρητικότητα και η ειδική θερμότητα χαρακτηρίζουν την ικανότητα ενός υλικού να απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον, η οποία προκαλεί αύξηση της δονητικής ενέργειας των ατόμων των στερεών. Επειδή ισχύει πάντα η αρχή Pauli, η ικανότητα ενός ηλεκτρονίου να αυξήσει την ενέργειά του εξαρτάται από την ύπαρξη διαθέσιμων (άδειων) ενεργειακών σταθμών με μεγαλύτερη ενέργεια. Γενικά, μόνο ηλεκτρόνια κοντά στη στάθμη Fermi μπορούν να περάσουν σε άδειες ενεργειακές στάθμες και γι' αυτό η ηλεκτρονική συμβολή στην ειδική θερμότητα είναι σχετικά μικρή. Η θερμική διαστολή στα στερεά προέρχεται από την ασυμμετρία στην ισχύ των δεσμών μεταξύ ατόμων. Επειδή απαιτείται μικρότερη δύναμη για να χωρίσουν δύο άτομα παρά για να πλησιάσουν περισσότερο από την απόσταση στην

οποία ισορροπούν, η αυξημένη θερμική δόνηση οδηγεί στην αύξηση της μέσης διαατομικής απόστασης. Θερμική αγωγιμότητα είναι η μεταφορά θερμότητας μέσα από ένα στερεό με κίνηση φωνονίων και ηλεκτρονίων. Τα μέταλλα, που είναι οι καλύτεροι θερμικοί αγωγοί, άγουν την θερμότητα κυρίως με ελεύθερα ηλεκτρόνια, ενώ στα μονωτικά υλικά η θερμική αγωγιμότητα οφείλεται κύρια στα φωνόνια.

5.2 Θερμοχωρητικότητα- Ειδική θερμότητα

Η θερμοχωρητικότητα είναι το ποσόν της θερμότητας που απαιτείται για να ανυψωθεί η θερμοκρασία κατά ένα βαθμό και δίνεται από τη σχέση

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad 5.1$$

όπου Q είναι η ποσότητα της θερμότητας που προκαλεί την μεταβολή της θερμοκρασίας ΔT . Η θερμοχωρητικότητα εξαρτάται από τη μάζα του υλικού και συνήθως αναφέρεται ανά γραμμοάτομο (στοιχεία) ή γραμμομόριο (ενώσεις) σε μονάδες J/g-atom.K ή J/mol.K. Για πρακτικούς σκοπούς το μέγεθος που χρησιμοποιείται είναι η ειδική θερμότητα, c, που είναι το ποσόν της θερμότητας Q ανά μονάδα μάζας που απαιτείται για να ανυψωθεί η θερμοκρασία μάζας m κατά ένα βαθμό.

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} \quad 5.2$$

Η ειδική θερμότητα ενός στερεού υλικού, κάτω από συνθήκες σταθερού όγκου, ορίζεται (για ποσότητα υλικού ίση με 1Kg ή 1m³ ή 1 mol) από τη σχέση

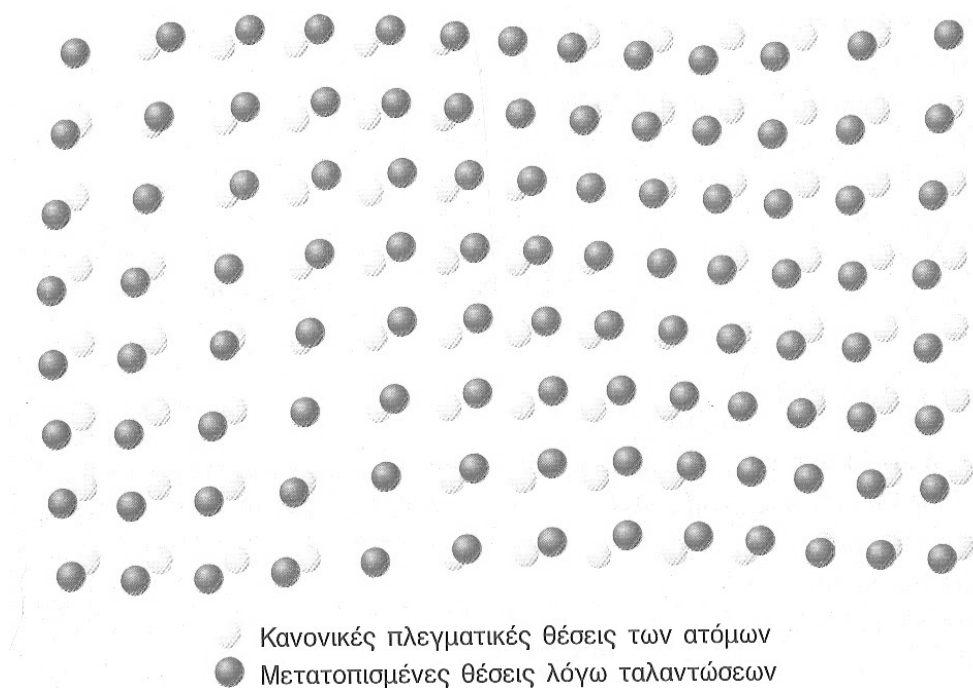
$$c_v = \left. \frac{\partial E_{ολ}}{\partial T} \right|_V \quad 5.3$$

Οι πειραματικές μετρήσεις δίνουν την ειδική θερμότητα κάτω από συνθήκες σταθερής πίεσης, c_p . Η διαφορά όμως $c_p - c_v$ είναι μικρή, ώστε να μπορούμε να την παραλείψουμε, ιδιαίτερα για θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου.

5.2.1 Θερμοχωρητικότητα και Ειδική θερμότητα πλέγματος (δόνησης)

Στα περισσότερα στερεά, ο κύριος τρόπος απορρόφησης της θερμικής ενέργειας είναι μέσω της αύξησης της δονητικής ενέργειας των ατόμων (ή ιόντων). Τα άτομα (ή ιόντα) ταλαντώνονται συνεχώς σε πολύ υψηλές συχνότητες γύρω από μία μέση θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα. Για μικρά πλάτη ταλαντώσεων, υποθέτουμε ότι η δύναμη που ασκείται σε ένα από τα άτομα είναι ανάλογη της σχετικής

μετατόπισής του σε σχέση με τα άλλα άτομα. Θεωρούμε τα άτομα ως απλούς αρμονικούς ταλαντωτές για τους οποίους ισχύει ο νόμος της ελαστικότητας του Hooke. Αντί να είναι ανεξάρτητες, οι ταλαντώσεις των γειτονικών ατόμων είναι συζευγμένες μεταξύ τους εξαιτίας των δεσμών μεταξύ των ατόμων. Αυτές οι ταλαντώσεις συντονίζονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να δημιουργούνται ταλαντώσεις πλέγματος που μεταδίδονται (ταξιδεύουν) όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.1. Οι ταλαντώσεις αυτές είναι ελαστικά κύματα ή απλά ηχητικά κύματα που έχουν μικρά μήκη κύματος και πολύ υψηλές συχνότητες και διαδίδονται μέσα στον κρύσταλλο με την ταχύτητα του ήχου. Η θερμική ενέργεια δόνησης αποτελείται από μία σειρά



Σχήμα 5.1 Σχηματική παράσταση της δημιουργίας πλεγματικών κυμάτων σε ένα κρύσταλλο μέσω των ατομικών ταλαντώσεων.

ελαστικών κυμάτων που έχουν ένα εύρος κατανομών και συχνοτήτων. Η ενέργεια που μεταφέρουν είναι κβαντισμένη και το quantum της ενέργειας λέγεται φωνόνιο. Έτσι αν το κύμα έχει συχνότητα ν η ενέργεια των φωνονίων είναι $h\nu$. Η μέση τιμή της δονητικής ενέργειας μιάς πλεγματικής ταλάντωσης συχνότητας ν δίδεται από το νόμο του Planck:

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} = \langle n \rangle \cdot h\nu \quad 5.4$$

όπου

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad 5.5$$

η ποσότητα $\langle n \rangle$ είναι ο αριθμός των φωνονίων συχνότητας ν που αντιστοιχεί κατά μέσον όρο στην πλεγματική ταλάντωση συχνότητας ν . Η εξ.(5.5) εκφράζει την περίφημη **συνάρτηση κατανομής Bose-Einstein**. Εκτός από τα φωνόνια, τη στατιστική αυτή κατανομή ακολουθούν τα φωτόνια και όλα τα σωματίδια με ακέραιο spin, τα οποία αναφέρονται και με το γενικό όρο **μποζόνια**.

Στις υψηλές θερμοκρασίες, όπου $kT \gg \hbar \omega_K$ ή $\frac{\hbar \omega_K}{kT} \ll 1$, η εξ.(5.5) ανάγεται (μετά από ανάπτυξη της σε σειρά) σε προσέγγιση πρώτης τάξης στη σχέση

$$\langle n \rangle = \frac{kT}{h\nu} \quad 5.6$$

και η μέση τιμή της ενέργειας μίας ταλάντωσης πλέγματος συχνότητας ν (ή φωνονίων συχνότητας ν), θα είναι

$$\langle E \rangle = kT \quad 5.7$$

που είναι η θερμική ενέργεια ενός αρμονικού ταλαντωτή κατά την Κλασσική Μηχανική, όπου ισχύει η στατιστική κατανομή Maxwell-Boltzmann. Βλέπουμε, ότι η στατιστική κατανομή Bose-Einstein ανάγεται για τις ψηλές θερμοκρασίες, στην κλασσική **στατιστική κατανομή Maxwell-Boltzmann**.

Νόμος των Dulong και Petit

Οι ειδικές θερμότητες των περισσότερων στερεών υλικών στη θερμοκρασία δωματίου και άνω είναι σχεδόν σταθερές σύμφωνα με τον νόμο των Dulong and Petit. Η ολική ενέργεια του στερεού ισούται με το άθροισμα της ενέργειας των N ανεξάρτητων ατομικών ταλαντωτών (N άτομα δονούμενα στις τρεις διαστάσεις) όπως δίνεται από τη σχέση

$$E_{ολ.} = 3N \langle E \rangle = 3N(kT) = 3RT \text{ mole}^{-1} \quad 5.8$$

Για ένα γραμμομόριο $N_A = 6,023 \times 10^{23}$ άτομα/mole

$$C_v = 3Nk = 3R = 24,9 \text{ J / mole.K} \quad 5.9$$

Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οι ειδικές θερμότητες μειώνονται, καθώς υπεισέρχονται κβαντικές διαδικασίες που περιγράφονται από το πρότυπο του Debye.

Θεωρία του πρότυπου Debye

Ο Debye απλοποίησε το πρόβλημα θεωρώντας ένα στερεό σαν ένα ισοτροπικό συνεχές δονούμενο μέσο. Η κατανομή των συχνοτήτων του πλέγματος (φάσμα φωνονίων) σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση είναι :

$$g(\nu) = \frac{4\pi\nu^2}{\nu_s^3} \quad 5.10$$

όπου ν_s είναι η ταχύτητα του ήχου στο στερεό. Ο Debye επίσης δέχτηκε μια μέγιστη συχνότητα δόνησης, ν_D , επειδή ο συνολικός αριθμός των συχνοτήτων που επιτρέπονται δεν πρέπει να ξεπεράσει τον $3N$ (N άτομα δονούμενα στις τρεις διαστάσεις). Επίσης, το ελάχιστο μήκος κύματος $\lambda_D = c_s/\nu_D$ δεν πρέπει να είναι μικρότερο από την δια-ατομική απόσταση του κρυστάλλου. Ολοκληρώνοντας το γινόμενο $g(\nu)d\nu$ επί την μέση ενέργεια ενός δονητή που δίνεται από την εξ. (5.4), ο Debye βρήκε για τον μοριακό όγκο του κρυστάλλου ότι ισχύει η σχέση :

$$E = \frac{9N}{\nu_s^3} \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \cdot \nu^2 d\nu \quad 5.11$$

Αν ορισθεί ότι $h\nu_D/kT \equiv \theta_D/T$, όπου θ_D η λεγόμενη *θερμοκρασία Debye*, τότε η ειδική θερμότητα κατά Debye είναι :

$$c_v = \left. \frac{dE}{dT} \right|_P = 3N \cdot k \cdot D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \quad 5.12$$

Όπου $D(T/\theta_D)$ λέγεται συνάρτηση Debye. Αν και η συνάρτηση Debye δεν μπορεί να ολοκληρωθεί αναλυτικά πλησιάζει τις οριακές τιμές :

$$D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \rightarrow 1 \quad \text{Όταν } T \rightarrow \infty \quad 5.13$$

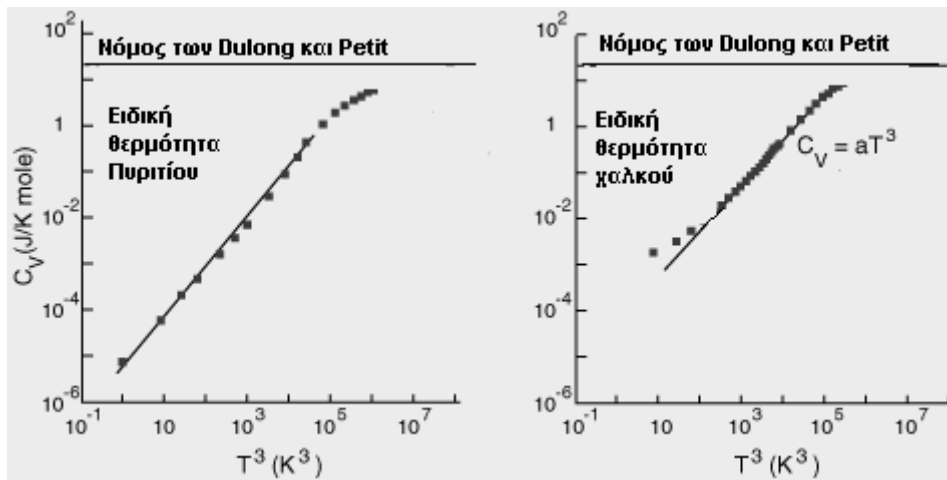
$$D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \rightarrow \frac{5}{4\pi^2} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^{-3} \quad \text{Όταν } T \ll \theta_D \quad 5.13$$

Έτσι η c_v σε ψηλές θερμοκρασίες ($T > \theta_D$) πλησιάζει την τιμή της κλασσικής θεωρίας $3R$. Σε χαμηλές θερμοκρασίες ισχύει :

$$c_v = \frac{12\pi^2}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 464,5 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad 5.14$$

Στο πρότυπο του Debye (εξ.5.14) η C_v έχει κυβική εξάρτηση από την απόλυτη θερμοκρασία, η οποία παρατηρείται συχνά στην πράξη για τα στερεά υλικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στα περισσότερα υλικά η θερμοκρασία θ_D είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία δωματίου (π.χ. Na, Pb, Ge, είναι 157K, 102K, 378K). Στον πίνακα 5.1 δίνονται πειραματικές τιμές της ειδικής θερμότητας για διάφορα υλικά.

Στο παρακάτω σχήμα βλέπουμε ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες, το πυρίτιο ακολουθεί μία συμπεριφορά ανάλογη του T^3 όπως προβλέπει το πρότυπο του Debye. Ο χαλκός όμως στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες διαφέρει, επειδή στην ειδική θερμότητα έχουν συνεισφορά και τα ηλεκτρόνια.



Σχήμα 5.2. Υπολογισμός της ειδικής θερμότητας C_V του πλέγματος ως συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας σύμφωνα με το θεωρητικό πρότυπο του Debye σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα για το πυρίτιο και το μεταλλικό χαλκό

5.2.2 Ηλεκτρονική ειδική θερμότητα

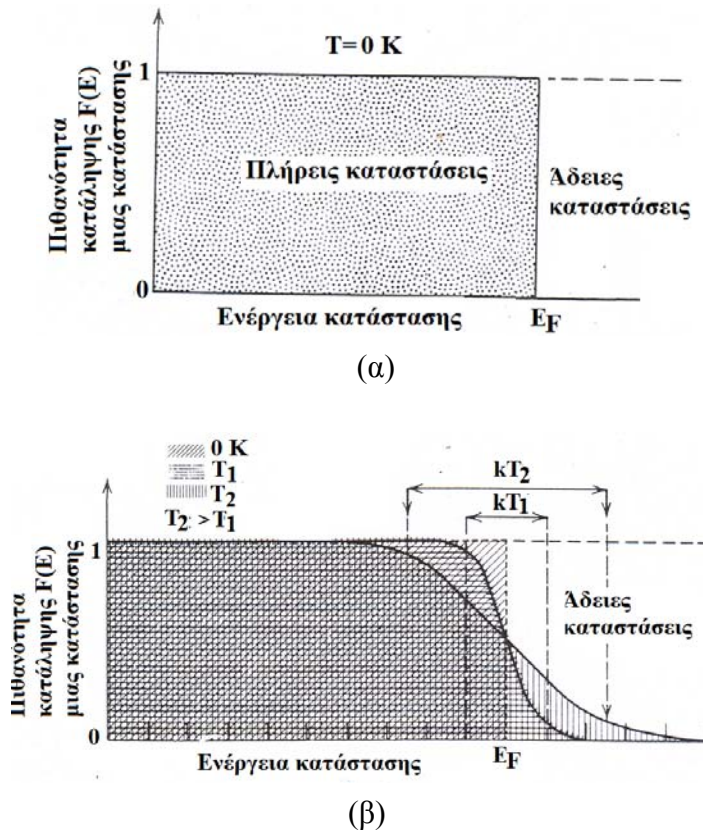
Το ποσό της θερμότητας που αντιπροσωπεύει η ειδική θερμότητα κατανέμεται στο μεγαλύτερο του ποσοστό στην αύξηση των δονήσεων των ατόμων του πλέγματος (φωνονική συνεισφορά) και μόνο ένα μικρό μέρος της διεγείρει ελεύθερα ηλεκτρόνια (αυξάνοντας την κινητική τους ενέργεια). Επειδή μόνο τα ηλεκτρόνια κοντά στη στάθμη Fermi μπορούν να περάσουν σε άδειες ενεργειακές στάθμες γι' αυτό η ηλεκτρονική συνιστώσα της ειδικής θερμότητας είναι σχετικά μικρή.

Στο απόλυτο μηδέν οι ηλεκτρονικές ενεργειακές στάθμες σε μια μερικά γεμάτη με ηλεκτρόνια ενεργειακή ταινία είναι γεμάτες μέχρι τη στάθμη Fermi E_F , ενώ οι στάθμες που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από E_F είναι άδειες όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3α. Η **ενέργεια Fermi ή στάθμη Fermi, E_F** , είναι μία σημαντική έννοια που ορίζεται ως η ενέργεια της ψηλότερης από τις κατειλημμένες ενεργειακές στάθμες στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός.

Σε ψηλότερες θερμοκρασίες ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να πάρει θερμική ενέργεια της τάξης kT και ν' ανέβει σε μία ψηλότερη ενεργειακή στάθμη, εφόσον η στάθμη αυτή είναι άδεια. Στο σχήμα 5.3 β φαίνεται η κατανομή των ηλεκτρονίων στο απόλυτο μηδέν και σε δύο ψηλότερες θερμοκρασίες. Είναι φανερό ότι μόνο ηλεκτρόνια μεταξύ E_F και $E_F - kT$ είναι πιθανό να ανέβουν σε άδειες στάθμες πάνω από την E_F . Στα σχήματα 5.3α και 5.3β η πιθανότητα κατάληψης μιας ενεργειακής στάθμης, με ενέργεια E , $F(E)$, από ένα ηλεκτρόνιο λέγεται συνάρτηση **Fermi-Dirac** (1926) και είναι της μορφής

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F) / kT]} \quad 5.15$$

Ηλεκτρόνια που έχουν ενέργειες πολύ χαμηλότερες από $E_F - kT$ δεν συμβάλλουν στην ηλεκτρονική θερμοχωρητικότητα του στερεού, επειδή όλες οι υπερκείμενες στάθμες είναι πλήρεις και επειδή ισχύει η αρχή του Pauli δεν είναι δυνατό να προστεθούν άλλα ηλεκτρόνια σ' αυτές. Μόνο ηλεκτρόνια κοντά στη στάθμη Fermi επηρεάζονται από την αύξηση της θερμοκρασίας και μόνο αυτά συμβάλλουν στην ειδική θερμότητα. Η θερμική ενέργεια που απορροφάει ένα ηλεκτρόνιο είναι της τάξης του kT ($=0,026$ eV για $T=300K$), ποσότητα που είναι πολύ μικρότερη από την E_F (που είναι 4-5 eV), οπότε **μόνο τα ηλεκτρόνια με ενέργειες πολύ κοντά E_F μπορούν να διεγερθούν**, χωρίς να παραβιάζεται η απαγορευτική αρχή του Pauli, μιας και οι ενεργειακές στάθμες πάνω από την E_F είναι κενές. Επομένως, ένα μικρό κλάσμα της τάξης kT/E_F -του συνολικού αριθμού, είναι ικανά να διεγερθούν θερμικά και έτσι



Σχήμα 5.3. Η κατανομή Fermi-Dirac για την πλήρωση των ενεργειακών καταστάσεων α) για $T=0K$ και β) για διάφορες θερμοκρασίες.

εξηγείται η μικρή ηλεκτρονική συνιστώσα της ειδικής θερμότητας C_V των μεταλλικών υλικών. Έτσι, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες, λιγότερο από 1% των ηλεκτρονίων σθένους συμβάλλουν στην ηλεκτρονική ειδική θερμότητα. Η ηλεκτρονική ειδική θερμότητα c_e μπορεί να υπολογισθεί προσεγγιστικά αν υποτεθεί

ότι καθένα από τα $n(kT/ E_F)$ ηλεκτρόνια που συμμετέχει απορροφά την κινητική ενέργεια $(3/2)kT$ της κλασσικής θεωρίας, οπότε δίνεται από τη σχέση:

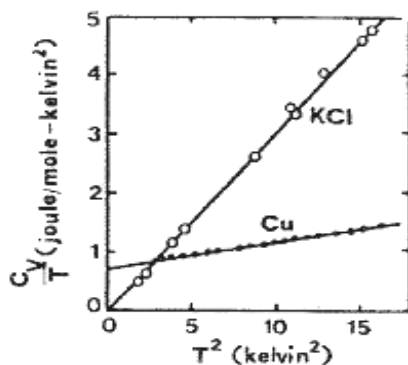
$$C_e = \frac{\partial E_{ολ.}}{\partial T} = \left(\frac{\pi^2 n k^2}{2E_F} \right) T \quad 5.16$$

όπου n είναι ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με αυτή τη θεώρηση, η ηλεκτρονική ειδική θερμότητα είναι μικρή και αυξάνει γραμμικά με τη θερμοκρασία. Η επίδρασή της είναι σημαντική σε χαμηλές θερμοκρασίες όταν η ειδική θερμότητα του πλέγματος πλησιάζει το μηδέν αλλά και σε ψηλές θερμοκρασίες στα ηλεκτρολυτικά μέταλλα.

Στο σχήμα 5.4 παριστάνεται γραφικά η ποσότητα (C_0/T) ως συνάρτηση της T^2 για το μονωτικό υλικό KCl και το μέταλλο Cu (πειραματικές τιμές σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες). Από το σχήμα αυτό είναι φανερό ότι για το KCl ισχύει η κυβική εξάρτηση T^3 του προτύπου Debye (ειδική θερμότητα του κρυσταλλικού πλέγματος), οπότε η τιμή της θ_D μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση της πειραματικής αυτής ευθείας γραμμής. Για το Cu όμως ισχύει η σχέση

$$c_v = c_e + c_l = \alpha T + \beta T^3 \quad 5.17$$

όπου ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί στην ειδική θερμότητα του κρυσταλλικού πλέγματος (δηλαδή στο πρότυπο Debye), ενώ ο πρώτος όρος οφείλεται στη συνεισφορά των ελεύθερων ηλεκτρονίων του μεταλλικού χαλκού.



Σχήμα 5.4 Ειδική θερμότητα των στερεών KCl και Cu ως συνάρτηση της απόλυτης θερμοκρασίας (πειραματικές τιμές μετρημένες σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες).

5.2.3 Άλλοι παράγοντες που συμβάλλουν στην ειδική θερμότητα

Εκτός από φωνονική ειδική θερμότητα (του πλέγματος) και την ηλεκτρονική ειδική θερμότητα, υπάρχουν κι άλλοι μηχανισμοί που μπορεί να συμβάλλουν στην απορρόφηση θερμικής ενέργειας σε μερικά στερεά. Τέτοιοι μηχανισμοί όπως η καταστροφή της πλεγματικής κανονικότητας μεγάλης εμβέλειας (τάξη - αταξία), η

τυχαία διάταξη των ηλεκτρονικών spins στα φερρομαγνητικά υλικά και η αλλαγή στην διανομή των ηλεκτρονίων σ' ένα υπεραγωγό, συμβάλλουν στην αύξηση της ειδικής θερμότητας. Αυτοί οι μετασχηματισμοί που λέγονται και *μετασχηματισμοί δεύτερης τάξης* προκαλούν ένα τοπικό μέγιστο στην καμπύλη της ειδικής θερμότητας. Πάνω από την θερμοκρασία στην οποία η τυχαία διάταξη συμπληρώνεται, η ειδική θερμότητα επιστρέφει στην κανονική της τιμή.

5.3 Θερμική διαστολή

Τα περισσότερα στερεά υλικά διαστέλλονται κατά τη θέρμανση και συστέλλονται κατά τη ψύξη. Η μεταβολή του μήκους με τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση

$$\frac{l_o - l_f}{l_o} = a_1(T_f - T_o) \quad 5.18$$

$$\text{ή } a_1 = \frac{\Delta l}{l_o \cdot \Delta T} \quad 5.19$$

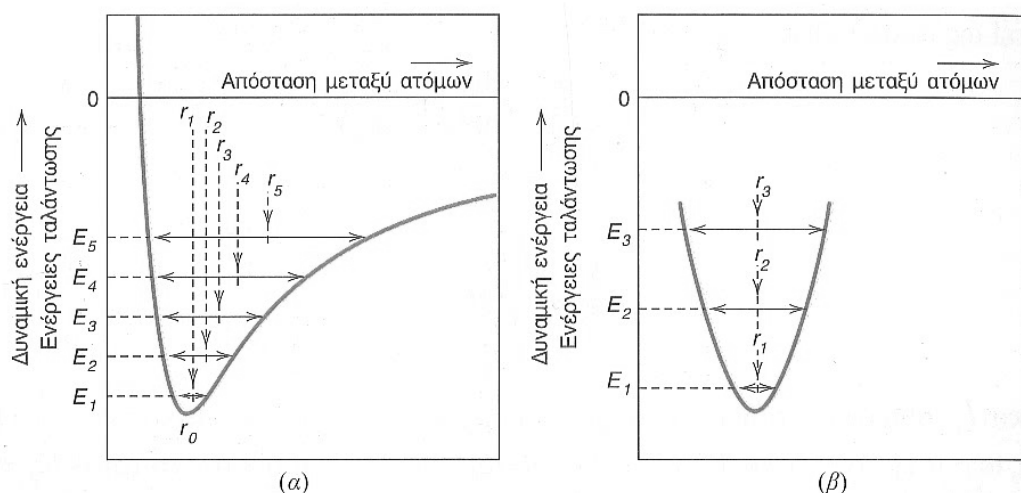
όπου l_o και l_f είναι το αρχικό και τελικό μήκος και η παράμετρος a_1 ονομάζεται συντελεστής γραμμικής διαστολής (σε $^{\circ}\text{C}$ ή $^{\circ}\text{F}$). Η μεταβολή του όγκου ΔV με τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση

$$\frac{\Delta V}{V_o} = a \Delta T \quad 5.20$$

όπου V_o και a είναι ο αρχικός όγκος και ο συντελεστής της θερμικής διαστολής κατ' όγκο. Σε πολλά υλικά η τιμή του a_1 είναι ανισότροπη που σημαίνει ότι εξαρτάται από την κρυσταλλική διεύθυνση στην οποία μετράται και συνήθως παίρνουμε μία μέση τιμή. Για υλικά που η θερμική διαστολή είναι ισότροπη, ο a είναι προσεγγιστικά ίσος με $3a_1$.

Σε ατομική βάση, η θερμική διαστολή αντιστοιχεί στην αύξηση της μέσης δια-ατομικής απόστασης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η καμπύλη της δυναμικής ενέργειας ως προς την απόσταση μεταξύ των ατόμων δεν είναι συμμετρική όπως φαίνεται στο σχήμα 5.5α. Η καμπύλη αυτή έχει τη μορφή ενός φρέατος δυναμικής ενέργειας και η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των ατόμων στους 0 K , r_o , αντιστοιχεί στο ελάχιστο του κοίλου. Η θέρμανση σε διαδοχικά μεγαλύτερες θερμοκρασίες T_1 , T_2 , T_3 , κ.λ.π. αυξάνει την ενέργεια ταλάντωσης από E_1 , σε E_2 , σε E_3 , κ.λ.π. Το μέσο πλάτος ταλάντωσης ενός ατόμου αντιστοιχεί στο εύρος του φρέατος σε κάθε θερμοκρασία και η μέση δια-ατομική απόσταση παριστάνεται σχηματικά από τη μέση θέση που αυξάνει με τη θερμοκρασία από r_o σε r_1 , σε r_2 , σε r_3 , κ.λ.π. Είναι φανερό ότι η μέση

δια-ατομική απόσταση αυξάνει καθώς η ενέργεια της δόνησης μεγαλώνει, επειδή η μορφή της καμπύλης δυναμικού είναι ασύμμετρη. Εάν η καμπύλη της δυναμικής ενέργειας ήταν συμμετρική (σχήμα 5.5β) δεν θα υπήρχε καμία μεταβολή της δια-ατομικής απόστασης και επομένως ούτε θερμική διαστολή.



Σχήμα 5.5 α) Δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των ατόμων όπου φαίνεται η αύξηση της απόστασης μεταξύ των ατόμων (από r_1 σε r_2 κ.ο.κ) με την αύξηση της θερμοκρασίας, β) Για συμμετρική καμπύλη ενέργειας ως προς την απόσταση μεταξύ των ατόμων δεν υπάρχει αύξηση της απόστασης ($r_1 = r_2 = r_3$) με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Για κάθε κατηγορία υλικών (μέταλλα, κεραμικά και πολυμερή), όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια δεσμών μεταξύ των ατόμων τόσο βαθύτερο και στενότερο είναι το φρέαρ δυναμικής ενέργειας (πιο απότομη άνοδος στο δεξιό μέρος της καμπύλης στο σχήμα 5.5α, έτσι αποκαθιστάται κάπως η συμμετρία) και τελικά προκαλεί μικρότερη αύξηση της δια-ατομικής απόστασης και συνεπώς μικρότερη θερμική διαστολή. Για πιο ασθενείς δεσμούς, όπως είναι ο μεταλλικός δεσμός, η δεξιά πλευρά της καμπύλης είναι πιο ομαλή γι' αυτό και ο συντελεστής διαστολής στα μέταλλα είναι μεγάλος. Ο πίνακας 5.1 περιέχει συντελεστές θερμικής διαστολής για διάφορα υλικά όπως και το σημείο τήξης.

Για ορισμένα συνήθη μέταλλα οι συντελεστές γραμμικής διαστολής κυμαίνονται μεταξύ 5×10^{-6} έως $25 \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C})$. Ο χαμηλός συντελεστής διαστολής για τα κράματα Fe-Ni (36% Ni) και Fe-Ni-Cb (λέγονται Invar και Kovar) οφείλεται στο ότι η τάση για διαστολή με θέρμανση εκμηδενίζεται από τη μαγνητοσυστολή καθώς προσεγγίζει το σημείο Curie. Πάνω από το σημείο Curie ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) τα κράματα αυτά διαστέλλονται κανονικά. Σήμερα έχουν κατασκευασθεί ειδικά τέτοια κράματα για διάφορες εφαρμογές που χρειάζονται περιορισμένη θερμική διαστολή.

Σε πολλά κεραμικά υλικά υπάρχουν σχετικά ισχυρές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων όπως φαίνεται από τους σχετικά μικρούς συντελεστές διαστολής που

κυμαίνονται μεταξύ $0,5 \times 10^{-6}$ έως 15×10^{-6} ($^{\circ}\text{C}$). Ο τηγμένος χαλαζίας (fused quartz) έχει πολύ μικρό συντελεστή διαστολής κατ' όγκο και γίνεται αρνητικός σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σαν συνέπεια αυτό παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση σε θερμικό σοκ. Τα περισσότερα όμως από τα υπόλοιπα γυαλιά και κεραμικά σπάζουν κάτω από τέτοιες συνθήκες. Σε μερικά πολυμερή (ελαστομερή) η εξαιρετικά μεγάλη θερμική διαστολή οφείλεται σε πολύ ασθενείς δευτερεύοντες δεσμούς και διασυνδέσεις μεταξύ των μορίων. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή έχουν μικρότερο α_L επειδή έχουν ισχυρές διασυνδέσεις.

Ο γραμμικός συντελεστής διαστολής είναι δυνατό να υπολογισθεί χρησιμοποιώντας το μοντέλο Debye σαν συνάρτηση της μοριακής θερμικής χωρητικότητας c_v , της συμπιεστότητας β και του μοριακού όγκου V ενός στερεού

$$a_1 = \frac{\gamma c_v \beta}{3V} \quad 5.21$$

όπου γ είναι η σταθερά Gruneisen η οποία ορίζεται από την εξίσωση

$$\gamma = - \frac{d \ln \nu}{d \ln V_a} \quad 5.22$$

όπου ν είναι η συχνότητα της δόνησης των ατόμων και V_a ο ατομικός όγκος.

5.4. Θερμική αγωγιμότητα στα στερεά υλικά

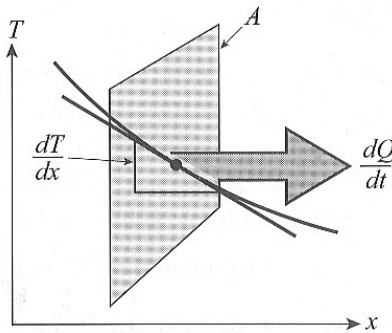
Αγωγή θερμότητας είναι το φαινόμενο κατά το οποίο η θερμότητα μεταφέρεται από περιοχές υψηλής σε περιοχές χαμηλής θερμοκρασίας. Η ιδιότητα που χαρακτηρίζει την ικανότητα ενός υλικού να μεταφέρει θερμότητα είναι η **θερμική αγωγιμότητα**. Οι μαθηματικοί τύποι για τη μεταφορά θερμότητας στα στερεά είναι ανάλογοι με αυτούς της διάχυσης. Η ανάλογη προς τη διαχυτικότητα, D , είναι η θερμική αγωγιμότητα (ή συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας), k , που ορίζεται από το νόμο του *Fourier*:

$$k = - \frac{dQ}{dt} \frac{1}{A \left(\frac{dT}{dx} \right)} \quad 5.23$$

όπου dQ/dT είναι ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας διά μέσου μιας επιφάνειας εμβαδού A (ή θερμική ροή) που προκαλείται από την ύπαρξη διαφοράς

θερμοκρασίας (ή κλίσης της θερμοκρασίας) κατά τη διεύθυνση x ροής της θερμότητας, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.6. Οι μονάδες για την k είναι $J/(s.m.K)$. Για σταθερό ρυθμό μεταφοράς θερμότητας διά μέσου επίπεδης επιφάνειας τα διαφορικά της εξ. (5.22) γίνονται μέσες τιμές:

$$k = - \frac{\frac{\Delta Q}{\Delta t}}{A \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right)} \quad 5.24$$



Σχήμα 5.6. Σχηματική παράσταση της θερμικής ροής

Η θερμότητα στα στερεά υλικά μεταφέρεται τόσο με πλεγματικές ταλαντώσεις (φωνόνια) όσο και με ελεύθερα ηλεκτρόνια. Σε κάθε έναν από αυτούς τους μηχανισμούς αντιστοιχεί μια θερμική αγωγιμότητα, και η συνολική αγωγιμότητα είναι το άθροισμα των δύο συνεισφορών, ή

$$k = k_l + k_e \quad 5.25$$

όπου k_l και k_e παριστάνουν αντιστοίχως τις θερμικές αγωγιμότητες των ταλαντώσεων πλέγματος και των ηλεκτρονίων. Συνήθως κυρίαρχη είναι μία από τις δύο. Η θερμική ενέργεια που σχετίζεται με τα φωνόνια ή κύματα πλέγματος μεταφέρεται στη διεύθυνση της κίνησής τους. Η συνεισφορά k_l απορρέει από μια συνολική κίνηση των φωνονίων από υψηλής σε χαμηλής θερμοκρασίας περιοχές ενός στερεού, μεταξύ των οποίων υπάρχει θερμοκρασιακή βαθμίδα. Τα

ελεύθερα ηλεκτρόνια (ή ηλεκτρόνια αγωγιμότητας) στις θερμές περιοχές έχουν αυξημένη κινητική ενέργεια και στη συνέχεια, αυτά μετακινούνται σε

5.1 Πίνακας Θερμικών ιδιοτήτων για ορισμένα υλικά

<i>Material</i>	c_p (J/kg·K) ^a	α_f [(°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
Βολφράμιο	138	4.5	178	3.20
Χάλυβας 1025	486	12.0	51.9	—
Ανοξειδωτός χάλυβας 316	502	16.0	15.9	—
Μπρούτζος (70Cu-30Zn)	375	20.0	120	—
Κράμα Kovar (54Fe-29Ni-17Co)	460	5.1	17	2.80
Κράμα Invar (64Fe-36Ni)	500	1.6	10	2.75
Κράμα Super Invar (63Fe-32Ni-5Co)	500	0.72	10	2.65
<i>Ceramics</i>				
Αλουμίνα (Al ₂ O ₃)	775	7.6	39	—
Μαγνησία (MgO)	940	13.5 ^d	37.7	—
Σπίνελ (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	—
Βοριοπιριτική 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	—
Πολυστυρένιο	1170	90–150	0.13	—
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Τεφλόν)	1050	126–216	0.25	—
Πολυμερές Φαινόλης- φορμαλδεΐδης (βακελίτης)	1590–1760	122	0.15	—
Νάιλον 6,6	1670	144	0.24	—
Πολυϊσοπρένιο	—	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 μετρημένη στους 100 °C.

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

ψυχρότερες περιοχές όπου μέρος της κινητικής ενέργειας μεταφέρεται στα άτομα (ως ενέργεια ταλάντωσης) λόγω των συγκρούσεων με φωνόνια ή με άλλες ατέλειες εντός του κρυστάλλου. Η σχετική συνεισφορά του k_e στη συνολική θερμική αγωγιμότητα αυξάνει με τη συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων, καθώς περισσότερα ηλεκτρόνια είναι διαθέσιμα να συμμετάσχουν σε αυτή τη διαδικασία μεταφοράς θερμότητας.

5.4.1. Ηλεκτρονική θερμική αγωγιμότητα των μεταλλικών υλικών

Στα μέταλλα υψηλής καθαρότητας, η ηλεκτρονική συνεισφορά στη μεταφορά θερμότητας είναι πολύ μεγαλύτερη από τη φωνονική συνεισφορά επειδή τα

ηλεκτρόνια δεν σκεδάζονται τόσο εύκολα όσο τα φωνόνια και έχουν υψηλότερες ταχύτητες. Επιπλέον, τα μέταλλα είναι εξαιρετικά καλοί αγωγοί θερμότητας εξαιτίας της ύπαρξης σχετικά μεγάλου αριθμού ελεύθερων ηλεκτρονίων τα οποία συμμετέχουν στην αγωγή θερμότητας. Τιμές της θερμικής αγωγιμότητας για κοινά μέταλλα δίνονται στον Πίνακα 5.1. Γενικά, οι τιμές αυτές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, κυμαίνονται μεταξύ περίπου 20 και 600 W/m-K.

Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας για ένα "αέριο" ελεύθερων ηλεκτρονίων, που κινούνται με ταχύτητα v και έχουν ειδική θερμότητα (για τη μονάδα του όγκου) c_e και μέση ελεύθερη διαδρομή λ_m , δίδεται από τη σχέση

$$k_e = \frac{1}{3} \cdot c_e \cdot v \cdot \lambda_m \quad 5.26$$

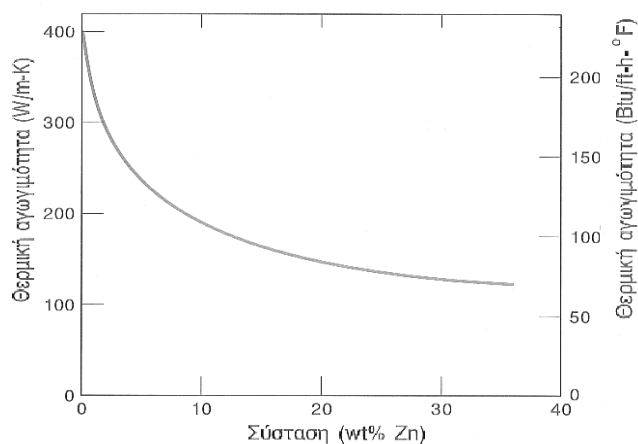
Παίρνοντας την ειδική θερμότητα από την εξ.(5.16) και θεωρώντας ότι οι συγκρούσεις (σκεδάσεις) προϋποθέτουν μόνο ηλεκτρόνια που βρίσκονται ενεργειακά κοντά στη στάθμη Fermi, χρησιμοποιούμε τη σχέση $E_F = \frac{1}{2} m v_F^2$, οπότε θα έχουμε για το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας:

$$k_e = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{nk^2 T}{m v_F^2} \cdot v_F \cdot \lambda_m(E_F) \quad 5.27$$

Δεδομένου ότι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στα καθαρά μέταλλα είναι υπεύθυνα τόσο για την ηλεκτρική όσο και για τη θερμική αγωγή, οι δύο αγωγιμότητες θα πρέπει να συσχετίζονται σύμφωνα με το νόμο Wiedemann-Franz:

$$\frac{k_e}{\sigma} = \left(\frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2}{e^2} \right) \cdot T \quad \text{νόμος Wiedemann – Franz} \quad 5.28$$

όπου σ είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, T η απόλυτη θερμοκρασία και L μια σταθερά. Η θεωρητική τιμή του $L=2,44 \times 10^{-8} \Omega \cdot W / (K)^2$, είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και ίδια για όλα τα μέταλλα εάν η θερμική ενέργεια μεταφέρεται αποκλειστικά από ελεύθερα ηλεκτρόνια. Κραμάτωση των μετάλλων με προσμίξεις οδηγεί σε μείωση της θερμικής αγωγιμότητας (Σχ.5.6), για τον



Σχήμα 5.6 Θερμική αγωγιμότητα συναρτήσει της σύστασης για κράματα Cu-Zn.

ίδιο λόγο που μειώνεται και η ηλεκτρονική αγωγιμότητα. Δηλαδή, τα άτομα πρόσμιξης, ειδικά εάν πρόκειται για στερεό διάλυμα, δρουν ως κέντρα σκέδασης (μείωση του λ_m , δηλαδή της απόστασης που κινούνται τα ηλεκτρόνια) ελαττώνοντας την αποτελεσματικότητα της κίνησης των ηλεκτρονίων.

5.4.2. Θερμική αγωγιμότητα πλέγματος

Τα μη μεταλλικά υλικά είναι συνήθως θερμικοί μονωτές δεδομένου ότι στερούνται μεγάλου αριθμού ελευθέρων ηλεκτρονίων. Συνεπώς τα φωνόνια είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνα για τη θερμική αγωγιμότητα: το k_e είναι κατά πολύ μικρότερο του k_l . Και σε αυτή την περίπτωση, τα φωνόνια δεν είναι τόσο δραστικά στη μεταφορά θερμότητας όσο τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, εξαιτίας της πολύ αποτελεσματικής σκέδασης των φωνονίων από τις ατέλειες πλέγματος. Από την αναλογία που υπάρχει ανάμεσα στο “φωνονικό αέριο” και στο μοριακό αέριο, με τη βοήθεια της κινητικής θεωρίας των αερίων, παίρνουμε την εξής σχέση για το συντελεστή k_l

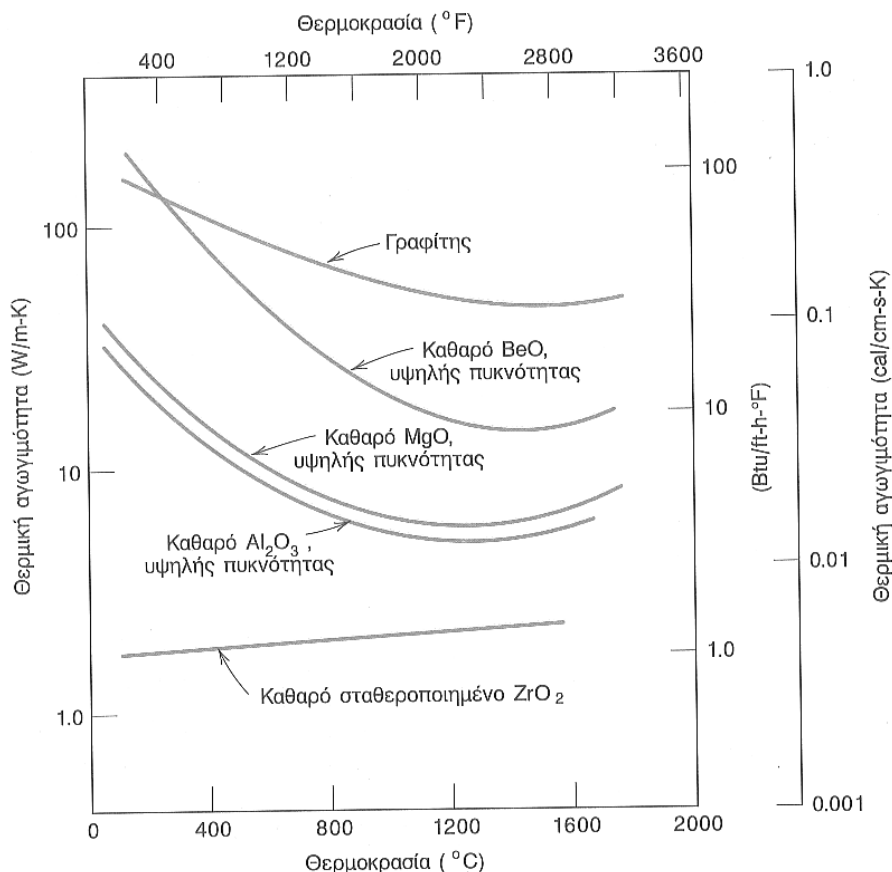
$$k_l = \frac{1}{3} c_l \cdot v_s \cdot \Lambda_m \quad 5.29$$

όπου c_l είναι η ειδική θερμότητα του υλικού, που αντιστοιχεί στη μονάδα του όγκου και αποτελεί το μέτρο της συγκέντρωσης φωνονίων, v_s είναι η ταχύτητα των φωνονίων (ταχύτητα του ήχου στο στερεό υλικό) και Λ_m είναι η **μέση ελεύθερη διαδρομή** των φωνονίων ανάμεσα στη γένεση και στον εκμηδενισμό τους λόγω της σύγκρουσης των φωνονίων από άλλα φωνόνια, από ατέλειες του κρυσταλλικού υλικού καθώς και από ηλεκτρόνια.

Τιμές της θερμικής αγωγιμότητας για έναν αριθμό κεραμικών υλικών περιέχονται στον Πίνακα 5.1. Η θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, κυμαίνεται μεταξύ περίπου 2 και 50 W/m-K. Το γυαλί και άλλα άμορφα κεραμικά υλικά έχουν χαμηλότερες αγωγιμότητες από τα κρυσταλλικά κεραμικά καθώς η σκέδαση φωνονίων είναι κατά πολύ πιο αποτελεσματική όταν η ατομική δομή είναι σε υψηλή αταξία ή ακανόνιστη.

Η σκέδαση των φωνονίων γίνεται περισσότερο έντονη με την αύξηση της θερμοκρασίας (απότομη μείωση του Λ_m), συνεπώς η θερμική αγωγιμότητα των περισσότερων κεραμικών υλικών κατά κανόνα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχήμα 5.7). Όπως υποδηλώνεται από το Σχήμα 5.7 η αγωγιμότητα αρχίζει να αυξάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που οφείλεται στη μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία: σημαντικές ποσότητες

υπέρυθρης ακτινοβολούμενης θερμότητας είναι δυνατό να μεταφερθούν διά μέσου ενός διαφανούς κεραμικού υλικού. Η αποτελεσματικότητα αυτής της διαδικασίας αυξάνεται με τη θερμοκρασία.



Σχήμα 5.7 Θερμική αγωγιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας για διάφορα κεραμικά

Η ύπαρξη πόρων στα κεραμικά υλικά μπορεί να έχει μια δραματική επίπτωση στη θερμική αγωγιμότητα. Η αύξηση του όγκου των πόρων έχει σαν αποτέλεσμα, στις περισσότερες περιπτώσεις, μια μείωση της θερμικής αγωγιμότητας. Πράγματι, πολλά κεραμικά που χρησιμοποιούνται για θερμική μόνωση είναι πορώδη. Η μεταφορά θερμότητας δια μέσου των πόρων είναι συνήθως αργή και αναποτελεσματική. Οι εσωτερικοί πόροι συνήθως συνεχίζουν να περιέχουν αέρα ο οποίος έχει μια εξαιρετικά χαμηλή θερμική αγωγιμότητα-προσεγγιστικά 0,02 W/m-K. Η μεταγωγή θερμότητας μέσω των αερίων στους πόρους είναι επίσης αναποτελεσματική.