



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

2.- PROPIEDADES TÉRMICAS

2. Propiedades térmicas

- Capacidad Calorífica.
- Ley de Dulong y Petit
- Modelos clásicos de Debye y Einstein. Dilatación térmica.
- Conductividad térmica.
- Procesos de interacción entre fonones.
- Criterio de Lindemann.
- Efecto termoeléctrico.

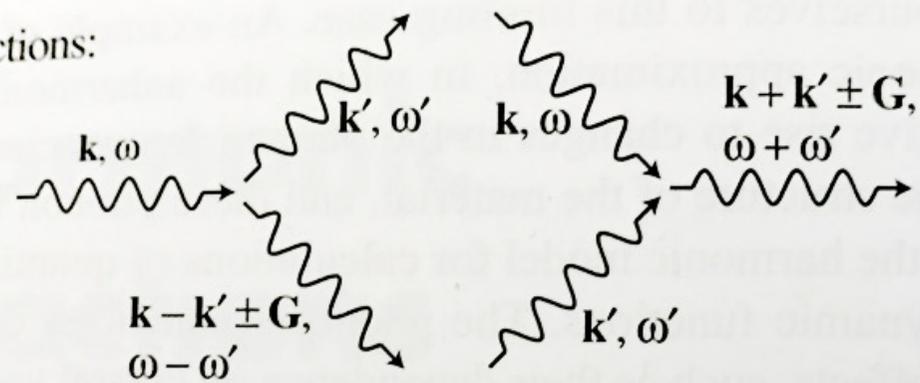
Efectos Anarmónicos

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{1}{x} \left[1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12} + O(x^3) \right]$$

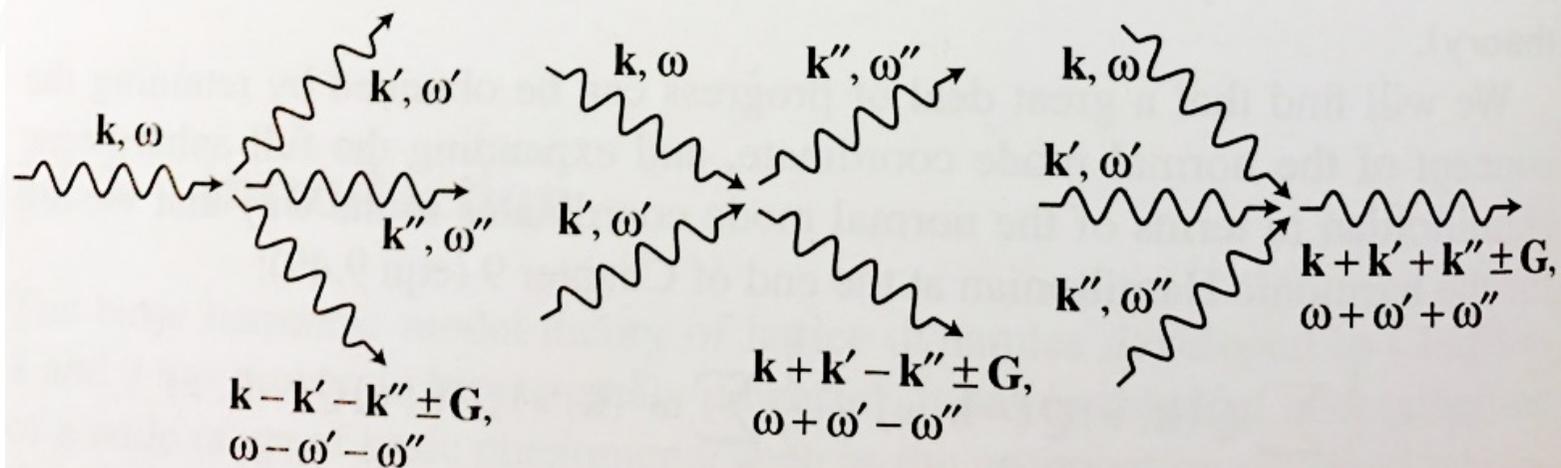
A alta T, no siempre c_v sigue la ley de Dulong-Petit. Además en las medidas de dispersión de fonones mediante técnicas de dispersión, los picos tienen una cierta anchura.

Los efectos anarmónicos nos permitirán explicar ciertas propiedades como la **dilatación térmica** y la **conductividad térmica**.

Cubic interactions:



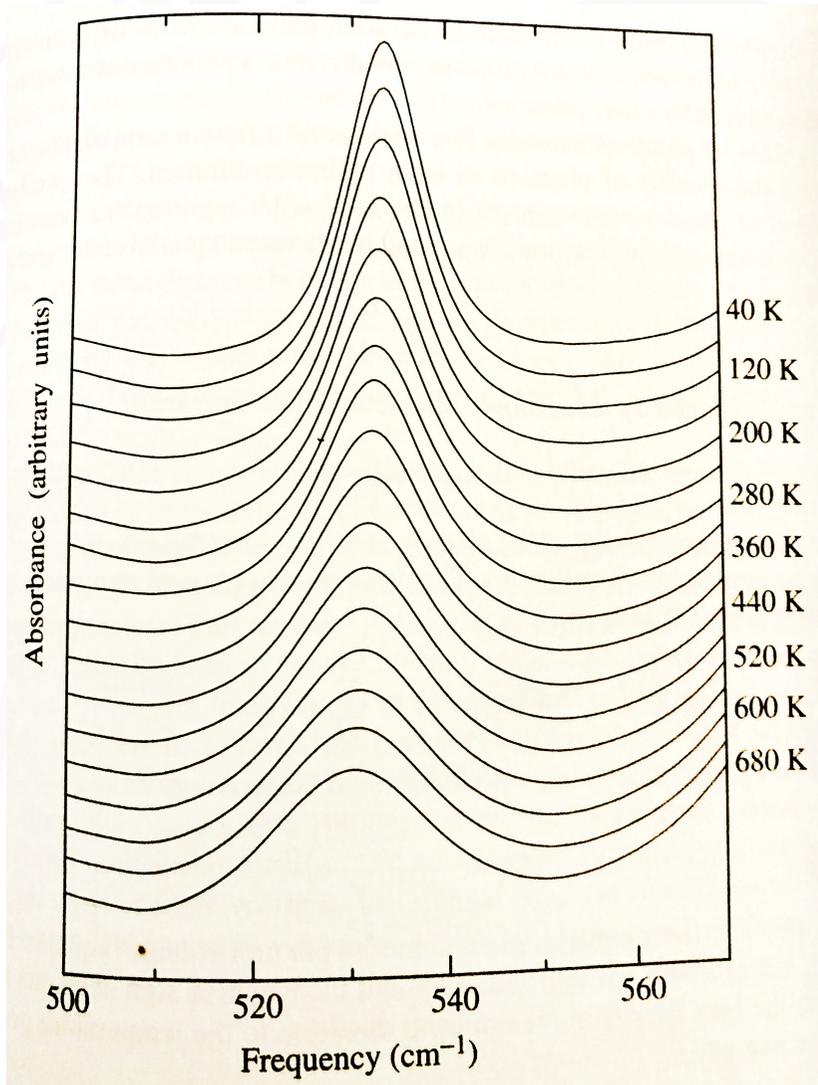
Quartic interactions:



Efectos Anarmónicos

En los procesos de colisión mostrados, los fonones mostrados parecen sugerir que el movimiento de las interacciones siempre va en la misma dirección pero las leyes de conservación del momento permiten un cambio en el vector de onda por la adición o sustracción de un vector de la red recíproca. Como consecuencia el flujo de energía puede cambiar, incluso invertirse.

El hecho de que podamos pensar en procesos anarmónicos como eventos que cambian el vector de onda y la energía, significa que podemos asignar un **tiempo de vida medio para los fonones**.

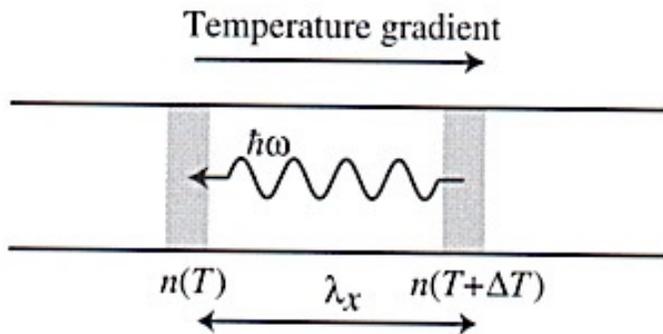


Espectro de espectroscopía infrarroja donde puede observarse el ensanchamiento del pico de absorción con la temperatura.

La anchura del pico es **inversamente proporcional** al tiempo de vida medio de los fonones.

Conductividad térmica

Analicemos la siguiente situación



Tomemos λ_x como la distancia media recorrida por un phonon a lo largo de la distancia x antes de sufrir "scattering"

La existencia de dos regiones a diferente temperatura origina un flujo de fonones desde la región más caliente a la más fría de tal manera que:

$$\Delta n = n(T + \Delta T) - n(T) = \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T \Rightarrow \begin{cases} \Delta T = \lambda_x \frac{dT}{dx} \\ \lambda_x = \tau v_x \end{cases} \Rightarrow \Delta n = \tau v_x \frac{\partial n}{\partial T} \frac{dT}{dx}$$

El flujo de fonones en un punto entre estas dos regiones vendrá dado por:

$$J_{ph} = -\frac{3N}{V} \Delta n v_x = -\frac{3N}{V} v_x^2 \tau \frac{\partial n}{\partial T} \frac{dT}{dx}$$

Conductividad térmica

$$J_{ph} = -\frac{3N}{V} \Delta n v_x = -\frac{3N}{V} v_x^2 \tau \frac{\partial n}{\partial T} \frac{dT}{dx}$$

El signo negativo tiene en cuenta que el flujo es contrario al gradiente de temperatura.

$3N/V$ representa el número de fonones por unidad de volumen (igual a 3 veces el número de átomos por unidad de volumen)

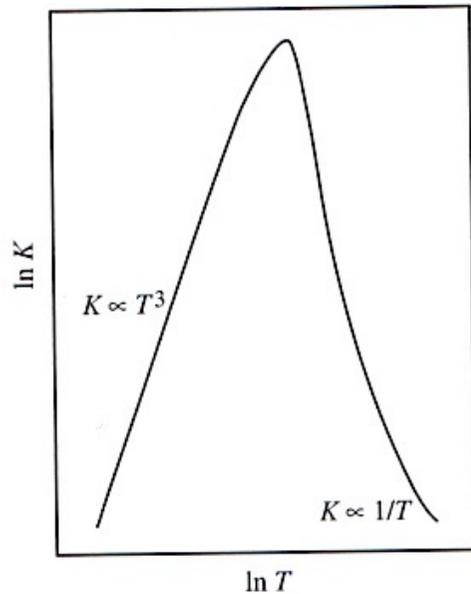
Si asumimos que cada phonon transporta una energía $\hbar\omega$ y teniendo en cuenta la velocidad cuadrática media de los fonones promediada a todas las direcciones del espacio $v_x^2 = \frac{v^2}{3}$, el flujo de energía será:

$$J_{Energía} = -\frac{1}{3} \overline{v^2} \tau \frac{3N}{V} \hbar\omega \frac{\partial n}{\partial T} \frac{dT}{dx} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} c_v = \frac{3N}{V} \hbar\omega \frac{\partial n}{\partial T} \\ K = \frac{1}{3} \overline{v^2} \tau c_v \end{array} \right\} \rightarrow J_{Energía} = -K \frac{dT}{dx}$$

Donde K es el coeficiente de conductividad térmica. Obsérvese que si $\lambda = \infty$, la conductividad térmica es infinita.

Conductividad térmica

Experimentalmente se ha comprobado que K decae cuando crece la temperatura incluso SIENDO LA CAPACIDAD CALORÍFICA CONSTANTE.



La dependencia de K con T es principalmente a través de τ , y este tiempo depende con $1/T$ debido a interacciones anarmónicas.

Conductividad térmica

Formalmente, el coeficiente de dilatación térmica puede ser escrito como:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = K_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{donde} \quad K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \sum_{i,j=1}^3 S_{ij}$$

K_T es el denominado coeficiente de compresibilidad isotérmico.

S_{ij} componentes del tensor inverso al tensor de las constantes elásticas.

Por otro lado sabemos que: $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$ Donde F es la energía libre del cristal.

Mediante la teoría de fonones sabemos que la energía libre viene dada por:

$$F = E + k_B T \sum_j \ln \left(\frac{\hbar \omega_j}{k_B T} \right)$$

Siempre que la temperatura sea suficientemente elevada.

Conductividad térmica

Por lo que tenemos que :

$$\beta = -K_T k_B \sum_j \frac{1}{\omega_j} \frac{\partial \omega_j}{\partial V}$$

Donde se ha asumido que las frecuencias no dependen de la temperatura, al menos directamente, pero sí del volumen.

Bajo ciertas aproximaciones es fácil determinar que:

$$\beta = \frac{K_T \gamma C_V}{V}$$

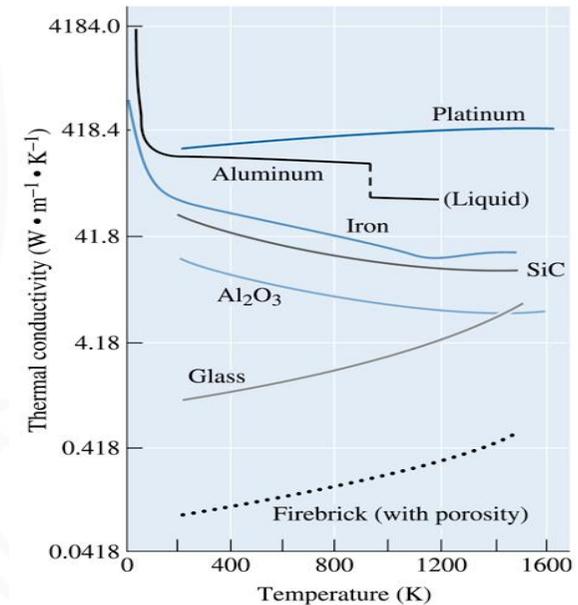
Siendo γ el parámetro de Grüneisen y que tiene en cuenta la variación de las frecuencias con el volumen

Conductividad térmica

TABLE 21-3 ■ Typical values of room temperature thermal conductivity of selected materials

Material	Thermal Conductivity ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	Material	Thermal Conductivity ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
Pure Metals:		Ceramics:	
Ag	430	Al_2O_3	16–40
Al	238	Carbon (diamond)	2000
Cu	400	Carbon (graphite)	335
Fe	79	Fireclay	0.26
Mg	100		
Ni	90	Silicon carbide	up to 270
Pb	35	AlN	up to 270
Si	150	Si_3N_4	up to 150
		Soda-lime glass	0.96–1.7
Ti	22	Vitreous silica	1.4
W	171	Vycor™ glass	12.5
Zn	117	ZrO ₂	4.2
Zr	23		
Alloys:		Polymers:	
1020 steel	100	6,6-nylon	0.25
3003 aluminum alloy	280	Polyethylene	0.33
304 stainless steel	30	Polyimide	0.21
Cementite	50	Polystyrene	0.13
		Polystyrene foam	0.029
Cu-30% Ni	50	Teflon	0.25
Ferrite	75		
Gray iron	79.5		
Yellow brass	221		

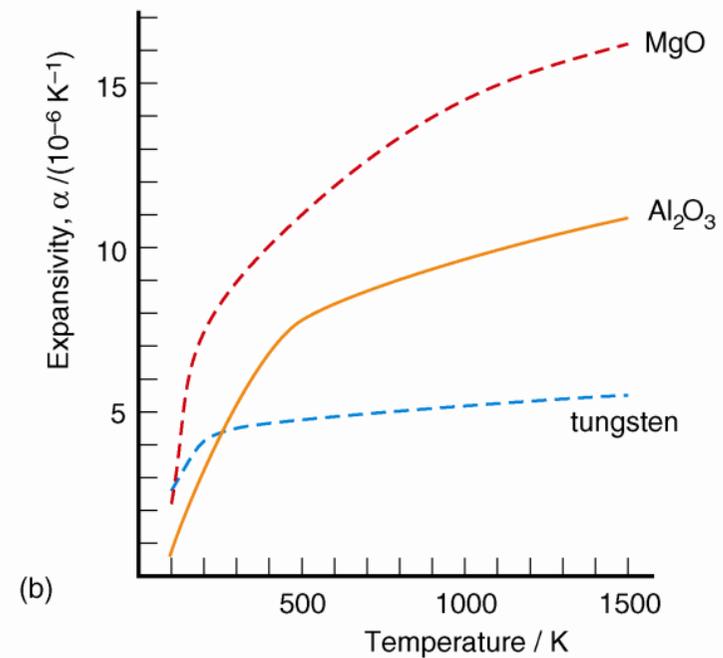
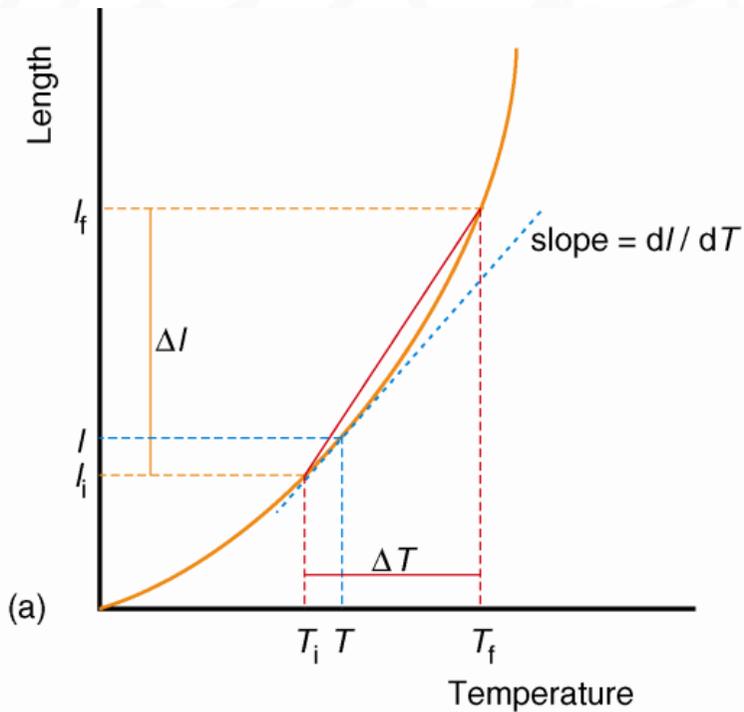
Note: $1 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot K = 418.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot K^{-1}$



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc.
Thomson Learning™ is a trademark used herein under license.

Dilatación térmica

- **Coeficiente de dilatación lineal** – Describe cuánto cambia la longitud de un material por unidad de longitud cuando cambia la temperatura.

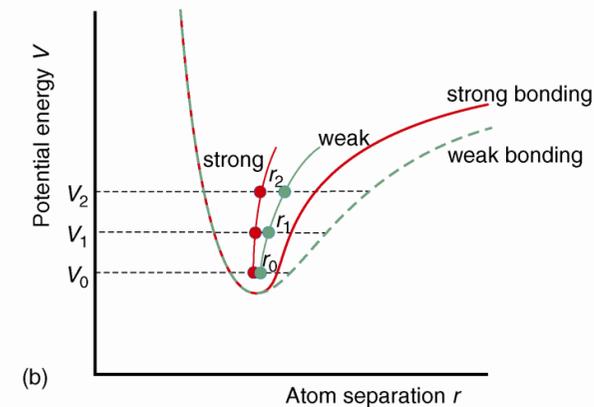
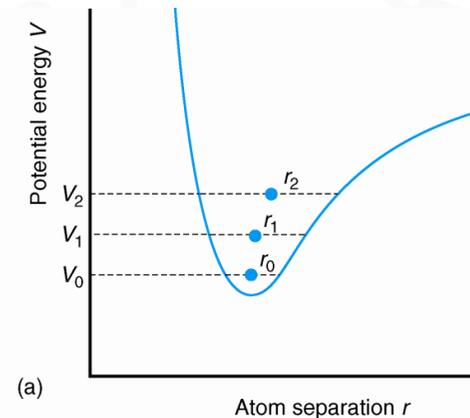


Dilatación térmica

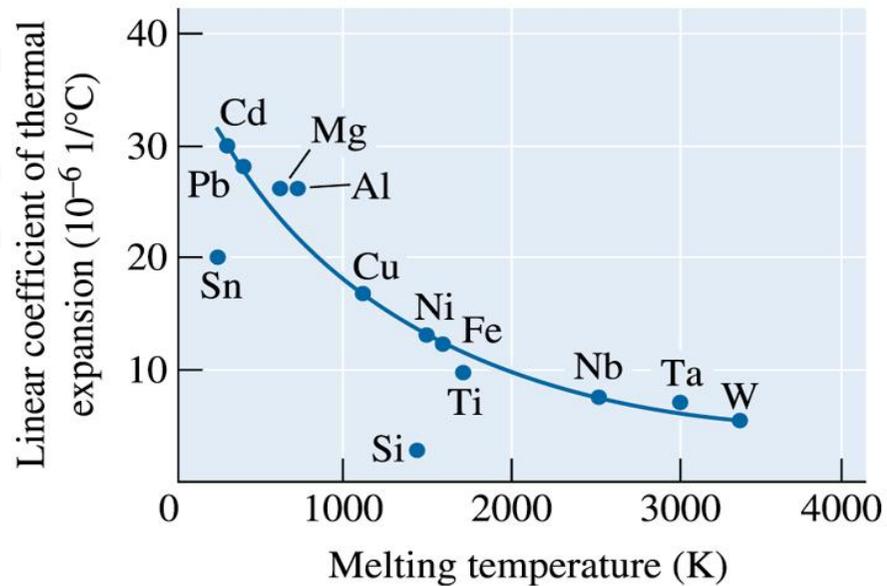
TABLE 21-2 ■ *The linear coefficient of thermal expansion at room temperature for selected materials*

Material	Linear Coefficient of Thermal Expansion ($\times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$)
Al	25.0
Cu	16.6
Fe	12.0
Ni	13.0
Pb	29.0
Si	3.0
W	4.5
1020 steel	12.0
3003 aluminum alloy	23.2
Gray iron	12.0
Invar (Fe-36% Ni)	1.54
Stainless steel	17.3
Yellow brass	18.9
Epoxy	55.0
6,6-nylon	80.0
6,6-nylon—33% glass fiber	20.0
Polyethylene	100.0
Polyethylene—30% glass fiber	48.0
Polystyrene	70.0
Al_2O_3	6.7
Fused silica	0.55
Partially stabilized ZrO_2	10.6
SiC	4.3
Si_3N_4	3.3
Soda-lime glass	9.0

(a) Variación de la energía potencial entre dos átomos como una función del espaciamento interatómico. (b) Curvas de energía potencial para un enlace entre dos átomos (fuerte o débil)



Dilatación térmica



©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc.
Thomson Learning™ is a trademark used herein under license.

Relación entre el coeficiente de dilatación lineal térmico y la temperatura de fusión en metales a 25°C. Los materiales con temperatura de fusión más alta tienden a una menor dilatación.

Criterio de Lindemann.

La fusión de los sólidos no es explicable dentro del modelo estático de los mismos. En base a los procesos de vibración de los átomos, es posible dar cuenta de la **FÓRMULA DE LINDEMANN**, que estima la temperatura de fusión de cualquier sólido en función de las distancias internas del mismo.

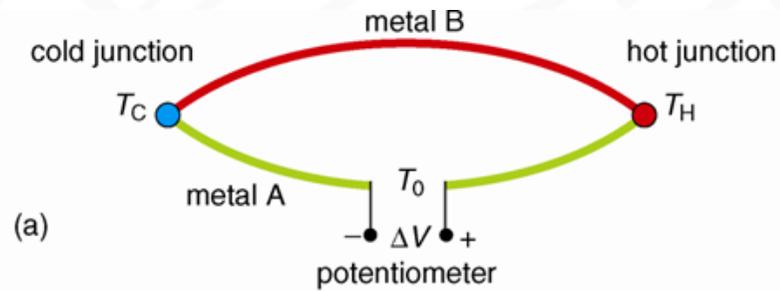
CRITERIO DE LINDEMANN PARA LA FUSIÓN DE LOS SÓLIDOS (1910):

Un sólido se funde cuando la amplitud de oscilación de los átomos supera una cierta fracción (del orden de 1/4) de la distancia entre átomos vecinos.

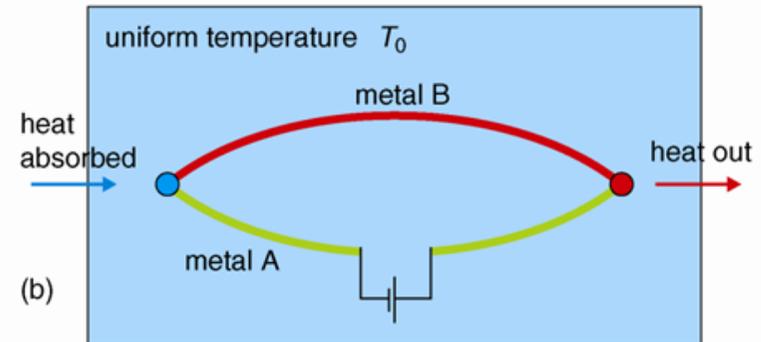
$$\sqrt{\langle |u|^2 \rangle} = \frac{r_s}{4}$$

Para ello ha de determinarse la amplitud promedio de las vibraciones atómicas u_i en función de la temperatura del sólido

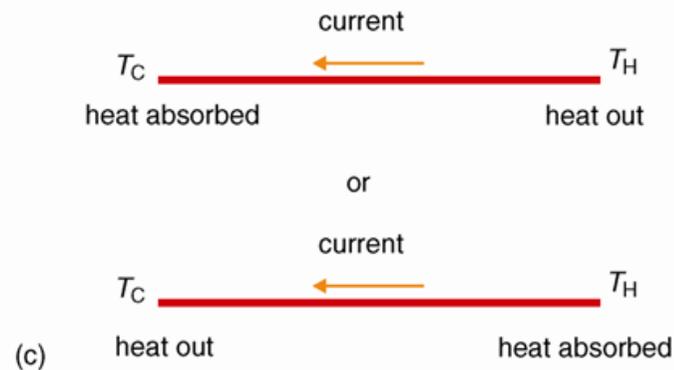
Efecto Termoeléctrico.



Efecto Seebeck



Efecto Peltier



Efecto Thompson

Efecto Termoeléctrico.

Conversión de energía térmica en eléctrica y viceversa.

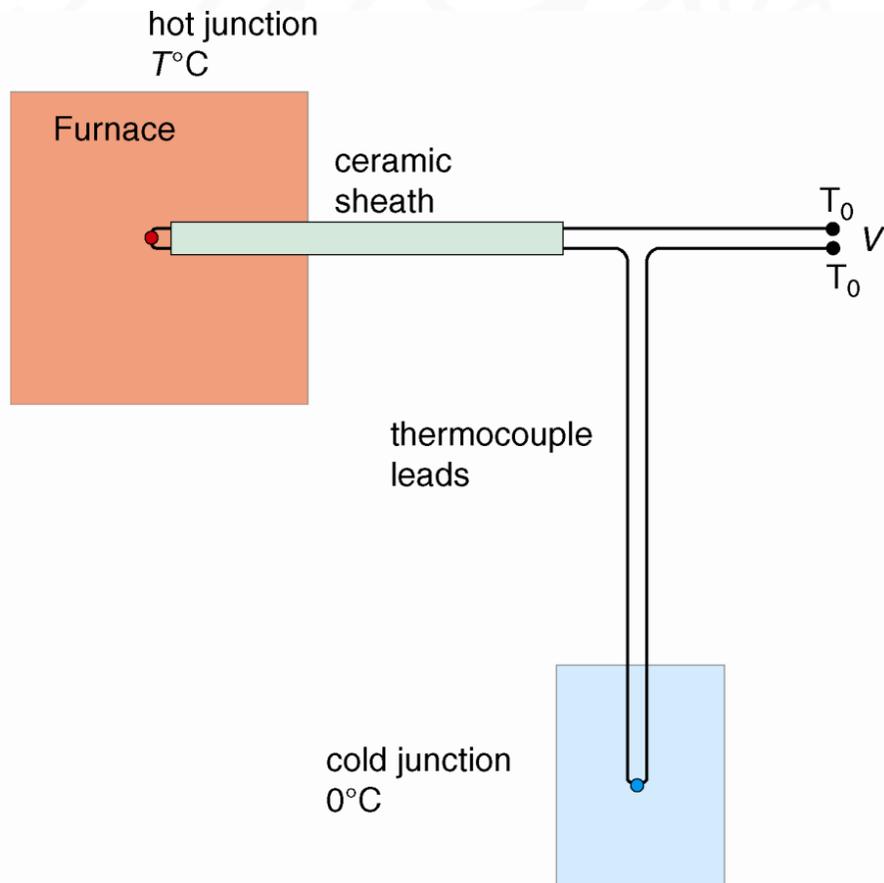
Efecto Seebeck: Corriente eléctrica inducida en un circuito formado por 2 hilos A y B, cuyas uniones están a diferente T.

Efecto Peltier: Una corriente eléctrica induce un cambio de temperatura entre las uniones de dos hilos X e Y. El calor se libera en B y se absorbe en A.

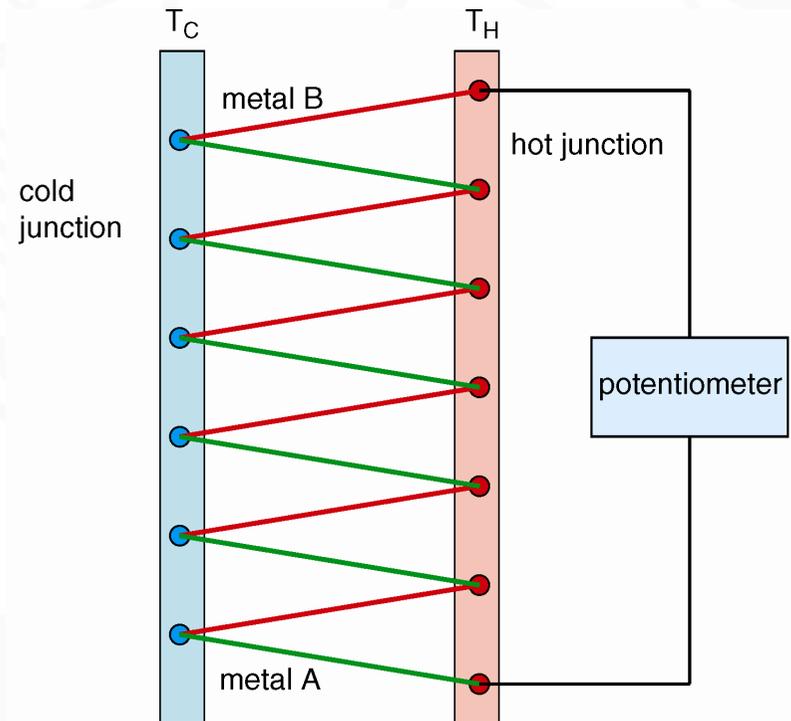
Efecto Thomson: En un material uniforme, si existe una corriente eléctrica en presencia de un gradiente térmico, se genera una energía en forma de calor.

Efecto Termoeléctrico.

Termopar



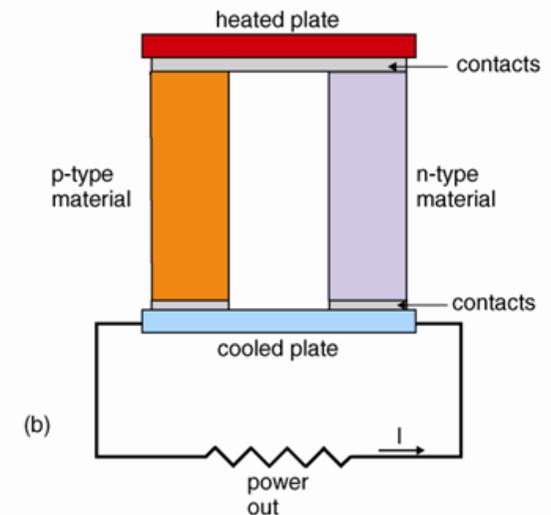
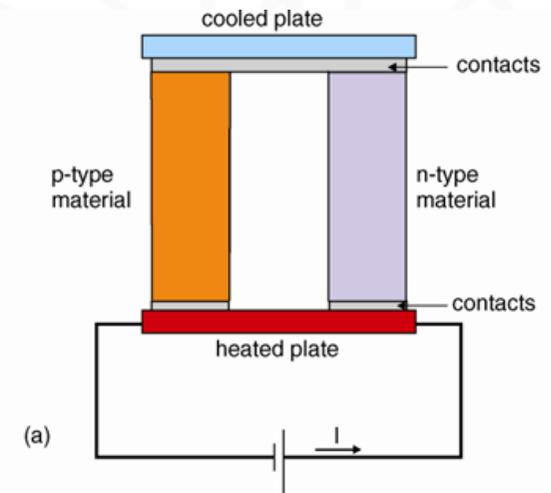
Termopila



Efecto Termoeléctrico.

Podemos usar el efecto Peltier para enfriar o calentar: Se hace circular una corriente a través de un circuito conteniendo un material termoeléctrico tipo n y otro tipo p. La corriente provoca que uno de las superficies que cierran el circuito esté fría y la otra caliente.

Podemos usar el efecto Peltier también para generar electricidad. En este caso la corriente podrá fluir por el circuito si tenemos una zona caliente y una zona fría conectadas por material termoeléctrico por un lado tipo n y por el otro tipo p



Efecto Termoeléctrico. (Ef. Seebeck)

En un conductor uniforme, el coeficiente Seebeck depende de la posición sólo a través de la temperatura de tal manera que $\nabla\alpha = (d\alpha/dT)\nabla T$. La corriente fluirá en la presencia de un gradiente de temperatura generando un calor (llamado Calor Thomson):

$$Q_T = J\mu_E \nabla T$$

Donde $\mu_E = \mu_E(x) = -T(x) d\alpha/dT$ es el denominado coeficiente Thomson en cada punto de la muestra.

El efecto Thomson es lineal con la corriente y puede ser positivo o negativo en contraste con el efecto Joule que es irreversible. Además sólo es necesario un único material para ser observado, en contra de lo que sucede con el efecto Seebeck y Peltier.

Efecto Termoeléctrico. (Ef. Seebeck)

Lo que demuestra que el coeficiente Seebeck puede ser entendido como el cambio de la entropía por portador de carga de tal manera que

$$\alpha \approx \frac{C_{elec}}{q} \approx \left(\frac{k_B}{e}\right) \frac{k_B T}{E_F} \quad \text{donde } E_F \text{ es la energía de Fermi}$$

Si tratamos semiconductores donde el portador de carga debe sobrepasar primero el "gap" de energía, podemos escribir:

$$\alpha \approx \frac{C_{elec}}{q} \approx \left(\frac{k_B}{e}\right) \frac{E_{gap}}{k_B T} \quad \text{donde } E_{gap} \text{ es la energía del gap}$$

En metales, α es del orden de 1-10 $\mu\text{V}/\text{T}$ y decrece con la temperatura

En semiconductores, α es del orden de 87 $\mu\text{V}/\text{T}$ y crece con la temperatura

Efecto Termoeléctrico. (Ef. Thomson)

El voltaje Seebeck aparece debido a la difusión de partículas cargadas desde la zona caliente a la zona fría. El desequilibrio en la carga da lugar a una diferencia de potencial ΔV . El trabajo requerido para transferir δN electrones en contra del campo ΔV viene dado por

$$\delta Q = q\delta N\Delta V$$

En aproximación lineal la energía es proporcionada por la pérdida de calor cuando estos electrones son transferidos desde la zona caliente a la fría por lo que:

$$\delta Q = \Delta T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) \delta N$$

Donde S representa la entropía del sistema. Teniendo en cuenta estas expresiones tenemos:

$$\alpha(T) = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{1}{e} \frac{\partial S(T, N)}{\partial N} = \frac{1}{e} \frac{\partial s(T, n)}{\partial n}$$



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

