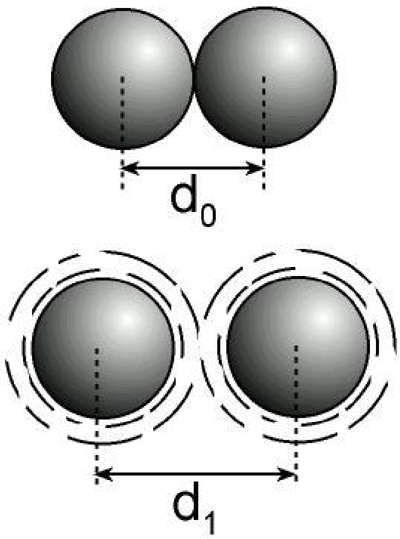
DILATACIÓ TÈRMICA

Quan la temperatura d'un cristall varia, es produeix un canvi en les seves dimensions (dilata o contrau), i sovint de forma, que es coneix com dilatació tèrmica. Quan es recupera la temperatura inicial, es recuperen les dimensions i la forma, i per tant, el fenòmen és reversible.



Un increment de temperatura implica, normalment, un augment de les distàncies interatòmiques (i per tant, una dilatació) degut a l'increment de la vibració tèrmica de cada un dels àtoms. Si imaginem un sistema senzill format per dos àtoms enllaçats, a 0ºK el sistema és estàtic, no hi ha vibració tèrmica i els centres dels àtoms es troven a una distància determinada d_0.

En augmentar la temperatura, els àtoms vibren al voltant de posicions d'equilibri, i per tant, la distància promig entre els dos centres (d_1) és més gran i el sistema dilata. A la figura, per simplificació s'ha representat una vibració esfèrica al voltant del centre, per be que en realitat no té aquesta forma). Intuitivament, es fàcil imaginar que a major temperatura, més ampla és la vibració, i més gran la distància entre els àtoms, amb el límit d'estabilitat del sistema (transformació o fussió, en el cas dels cristalls).

En els cristalls, la situació és més complexe perquè el sistema és tridimensional, amb enllaços de diferents energies, i existeixen interaccions entre els àtoms, i per tant, l'aument de temperatura no sempre implica un augment de les distàncies, si no que, a vegades, hi ha contracció.

Fins i tot en cristalls formats per una sola mena d'àtoms, sovint els enllaços en diverses direccions són diferents (aquest és el cas del grafit o dels polimorfs del sofre, per exemple), i per tant, és d'esperar comportaments diferents en les diferents direccions. Això porta a suposar que el fenònem pot ser, freqüentment, anisotròpic.

Sent la dilatació tèrmica anisotròpica, les diferents variacions de dimensions en les diverses direcions pot causar la deformació dels poliedres de coordinació i la variació de les dimensions de la cel·la fonamental. De fet, aquestes variacions són de l'ordre de 10^{-5}A/ºC.

Dilatació d'un cos policristal·lí

En un sòlid policristal·lí la dilatació tèrmica serà homogènia en augmentar la temperatura, per tant una línia de longitud l s'expandeix δl per un cert increment de T, per tant δl/l és independent de la longitud incial l.

Per tant, a una temperatura TºC, una longitud l en qualsevol direcció, passa a (l+δl) a (T+1)ºC. Això permet definir una constant (*coeficient de dilatació linial*) que s'expressa de la següent manera:

$$\alpha = {}^{\delta l}\!/_{l} \text{ , i per tant } \delta l = l\alpha$$

on α és el canvi de longitud per unitat de longitud, per grau centígrad.

Per una substància homogènia i isotròpica, el coeficient de dilatació tèrmica és independent de la direcció, i per tant qualsevol distància l es transforma en l(1+α) en augmentar 1ºC la temperatura.

Si en el rang de temperatura considerat α és constant, l'increment d'una longitud l en augmentar tºC serà lαt. No obstant, en la majoria de les subtàncies α varia amb la temperatura, i només es pot considerar constant per intèrvals limitats, per tant l'increment de l entre t_1 i t_2 val

$$\delta l = l_{t_1} \int_{t_1}^{t_2} \alpha_t dt$$

Si el cos policristal·lí té un volum V i s'incremente 1ºC la temperatura, l'increment de volum és

$$\delta V = \alpha_V V$$

on α_V és el coeficient de dilatació volumètrica.

Suposem que el cos sigui un cub d'aresta l, i per tant V=l$^{3.}$ Es pot escriure que

$$V + \delta V = (l + \delta l)^3$$

i tal com s'ha vist

$$V(1 + \alpha_V) = l^3(1 + \alpha)^3$$

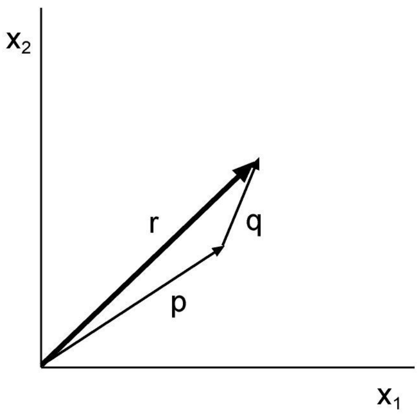
per tant

$$\alpha_V = (1 + \alpha)^3 - 1$$
$$\alpha_V = (1 + 3\alpha + 3\alpha^2 + \alpha^3) - 1 \approx 3\alpha$$

perquè les segona i tercera potència d'α es poden despreciar en ser valors extraordinàriament petits.

Dilatació d'un cristall

La dilatació tèrmica dels cristalls és un fenòmen homogeni, però no necessàriament isotròpic, la qual cosa vol dir que la variació de dimensions no serà idèntica en totes les direccions. En un cristall isotròpic, un vector **p** es dilata **q** en la seva mateixa direcció, de manera que la longitud final és

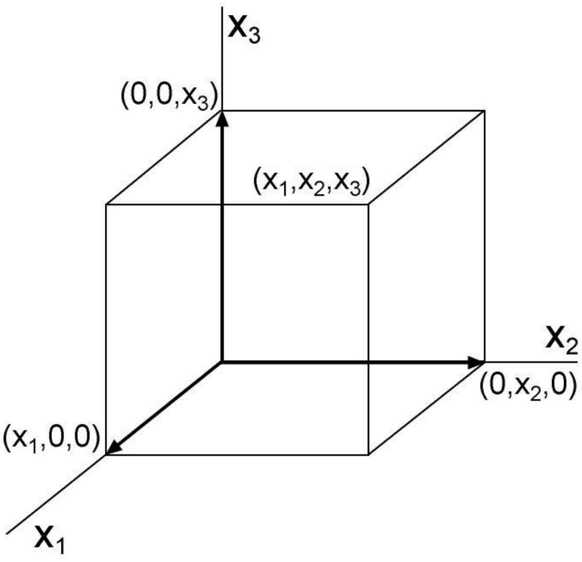


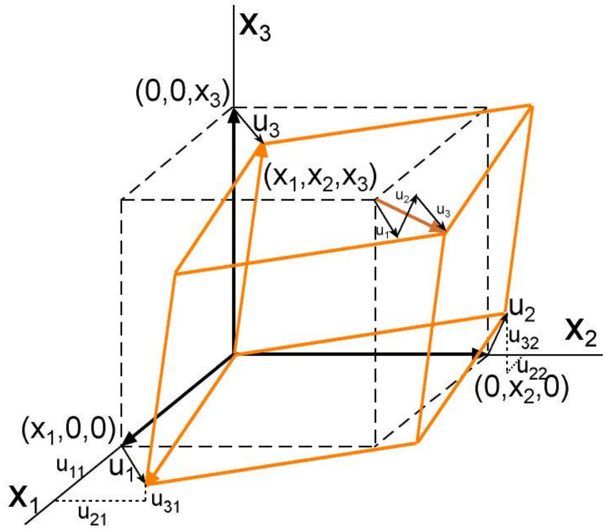
$$\vec{r} = \vec{p} + \vec{q}\,,$$

expressió que és vàlida per qualsevol direcció de **p**, i per tant, α tindrà el mateix valor en totes direccions.

Si el cristall és anisotròpic, en general, quan s'augmenta T el vector **p** passa a ser **r**, i també es compleix l'anterior expressió, però aquest cop **p**, **q** i **r** no són codireccionals. En aquest cas, per tant, la determinació del coeficient de dilatació α és una mica més complexe.

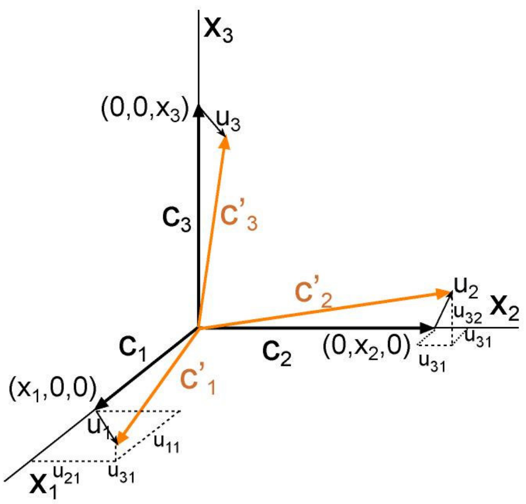
Considerem que passa amb un cub infinitament petit situat de manera que tres de les arestes coincideixin amb un sistema ortigonal d'eixos x_1, x_2 i x_3. Si s'augmenta la temperatura 1ºC, el cub es deforma homogèniament, de manera que una imaginària esfera situada a l'interior del cub es convertiria en un elipsoide, i dues rectes paral·leles es mantindrien com a tals.





Desprès de la deformació cada costat del cub ha canviat de longitud i de direcció, com abans s'ha mostrat amb el vector **p**, els nous costats (dibuixats en color) són les arestes d'un paral·lelepíped resultat de la deformació del cub.

Les arestes que estaven sobre els eixos s'han deformat els vectors u_i, que tenen per components (u_{1i},u_{2i},u_{3i}) sobre els tres eixos de coordenades. Llògicament, la diagonal del cub s'ha transformat un vector que és la suma dels vectors u_i de les arestes.



Cada aresta del cub c_i passa a ser una nova aresta c'_i i es compleix que

$$c_i + u_i = c'_i$$

Cada un dels vector u_i que descriuen la deformació de les arestes té unes components sobre els eixos

$$u_1 = u_{11} + u_{21} + u_{31}$$
$$u_2 = u_{12} + u_{22} + u_{32}$$
$$u_3 = u_{13} + u_{23} + u_{33}$$

Per tant, les components sobre els eixos de la deformació del punt (x_1,x_2,x_3) són

$$s / x_1 \rightarrow u_{11} + u_{12} + u_{13}$$
$$s / x_2 \rightarrow u_{21} + u_{22} + u_{23}$$
$$s / x_3 \rightarrow u_{31} + u_{32} + u_{33}$$

Com s'ha vist abans, δl/l és independent de l, per tant, convè definir la *deformació* (*strain*, en anglès) com el desplaçament dividit per la distància original.

Així dons, per cada aresta del cub:

$$a_1 = {}^{u_1}\!/_{x_1}; a_2 = {}^{u_2}\!/_{x_1}; a_3 = {}^{u_3}\!/_{x_1}$$

i els components de la *deformació* respecte dels eixos valen

- per a_1 $\quad a_{11} = \dfrac{u_{11}}{x_1}; a_{21} = \dfrac{u_{21}}{x_1}; a_{31} = \dfrac{u_{31}}{x_1}$

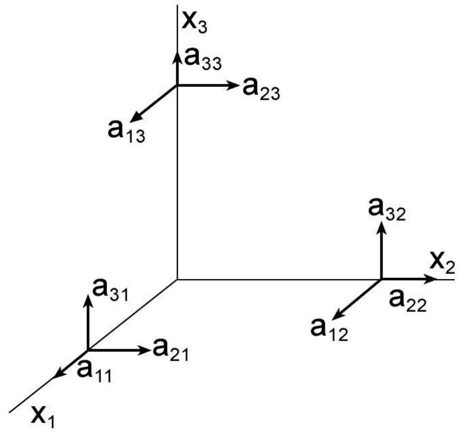
- per a_2 $\quad a_{12} = \dfrac{u_{12}}{x_2}; a_{22} = \dfrac{u_{22}}{x_2}; a_{32} = \dfrac{u_{32}}{x_2}$

- i per a_3 $\quad a_{13} = \dfrac{u_{13}}{x_3}; a_{23} = \dfrac{u_{23}}{x_3}; a_{31} = \dfrac{u_{33}}{x_3}$

Aquests components defineixen un tensor de 9 (3^2) components que descriuen la deformació causada per un increment d'1ºC

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$$

i si es representa sobre els eixos de coordenades que com en la figura.



Cada un dels components ha estat definit, per un increment d'un grau com $a_{ij} = \dfrac{u_{ij}}{x_i}$, i havent definit $\alpha = \dfrac{\delta l}{l}$, podem admetre que

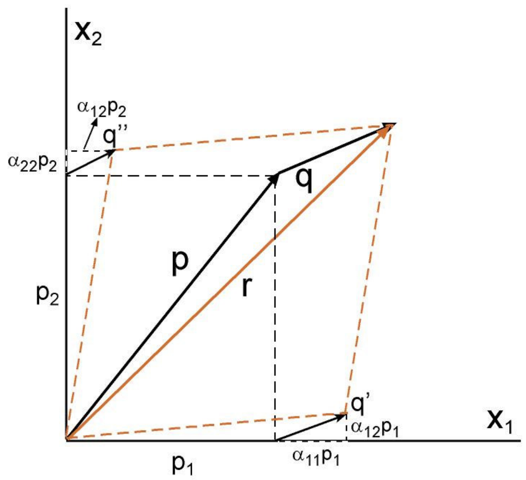
$$a_{ij} = \alpha_{ij}$$

essent α el coeficient de dilatació linial, i per tant es pot escriure el tensor de dilatació tèrmica

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

Com que la dilatació tèrmica és centrosimètrica $\delta[uvw] = \delta[\overline{u}\,\overline{v}\,\overline{w}]$ el tensor queda

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ & & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$



Significat físic dels components α_{ij}

Per millor comprenssió, imaginem en primer lloc un espai bidimensional i suposem un vector **p** referit a dos eixos x_1 i

x_2, que és la diagonal d'un rectangle de costats p_1 i p_2. Desprès d'un increment de temperatura d'1ºC, es deforma el vector **q** i el rectangle es transforma en un altre paral·lelogram de diagonal **r**

$$\vec{r} = \vec{p} + \vec{q}$$

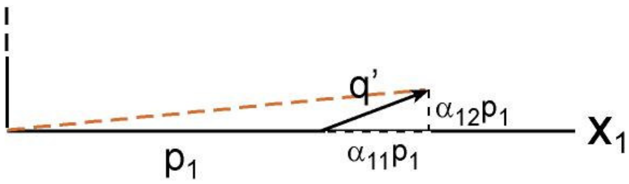
En dues dimensions, el tensor dilatació tèrmica queda

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ & \alpha_{22} \end{bmatrix}$$

Per tant, el vector deformació **q** resulta del producte

$$\begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ & \alpha_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \end{bmatrix},$$

és a dir $\begin{matrix} q_1 = \alpha_{11} p_1 + \alpha_{12} p_2 \\ q_2 = \alpha_{21} p_1 + \alpha_{22} p_2 \end{matrix}$, com que el tensor és simètric, $\alpha_{12}=\alpha_{21}$.



Analitzem la deformació d'un línia, un dels costats del rectangle de l'anterior figura: p_1 expandeix q', de components sobre els eixos

$$q'_1 = \alpha_{11} p_1, \quad \text{i} \quad q'_2 = \alpha_{21} p_1$$

- α_{11} representa la dilatació per unitat de longitud de la línia incialment paral·lela a x_1

- α_{12} representa l'angle de rotació de la línia cap a l'eix x_2, atès que en ser un número molt petit l'angle, el sinus i la tangent s'igualen

De la mateixa manera, una línia p_2 paral·lela a x_2, expandeix

$$q''_1 = \alpha_{22} p_2 \qquad \text{i gira} \qquad q''_2 = \alpha_{12} p_2$$

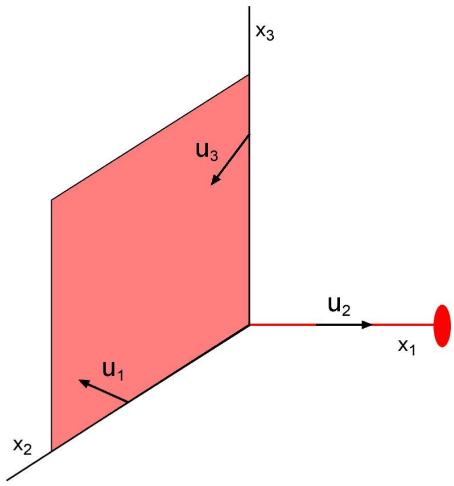
El rectangle considerat fins ara, de costats p_1 i p_2 s'ha distorsionat per donar lloc a un altre paral·lelogram, i com que el tensor és simètric ($\alpha_{12}=\alpha_{21}$ i en general $\alpha_{\iota\varphi}=\alpha_{\varphi\iota}$), el nou paral·lelogram està disposat simètricament respecte dels eixos x_1 i x_2, i els angles entre els costats passen de ser 90º a $(90 \pm 2 arctg\, \alpha_{12})$, i com que α_{ij} són molt petits, $(90 \pm 2\alpha_{12})$. La línia **p**, que era la diagonal del rectangle, passa a ser **r**, la diagonal del nou paral·lelogram, que en general, no són coincidents.

De manera general, qualsevol línia que no coincideixi amb els eixos de la quàdrica representativa del tensor, rota respecte d'un punt fixe i canvia de longitud. Nomès en els eixos de l'elipsoide el canvi queda limitat a un canvi de mida, sense rotació.

Convè tenir present, no obstant, que els components del tensor de la dilatació tèrmica són de l'ordre de 10^{-5}, per tant, la rotació és menor d'un segon de grau per grau centígrad. En la major part dels treballs pràctics, aquesta desviació és despreciable.

Efecte de la simetria

Si un dels eixos x_i coincideix amb un eix de simetria o es trova sobre un pla de simetria, el tensor queda notablement simplificat, com en altres casos considerats en anteriors capítols.



Suposem un cristall del sistema monoclínic, en el qual l'eix binari coincideix amb x_2. Com que la dilatació tèrmica és centrosimètrica, el grup de Laue és 2/m. En aquestes condicions,

- u_2 coincideix amb l'eix binari i per tant, $u_{12}=u_{32}=0$

- u_1 i u_2 estan sobre el pla m, per tant les seves components sobre x_2 s'anulen: $u_{21}=u_{23}=0$

Conseqüentment, el tensor queda

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & \alpha_{13} \\ & \alpha_{22} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

Per als cristalls ròmbics, en els quals x_1, x_2 i x_3 coincideixen amb els tres binbaris del grup de Laue mmm, el tensor queda

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{22} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

Pel cristalls trigonals, tetragonals i hexagonals, que contenen un eix de simetria d'ordre superior a 2 en la direcció de c, els mòduls de u_1 i u_2 s'igualen, i el tensor queda com

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{11} & 0 \\ & & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

I en el cas dels cristalls cúbics, la presència dels tres eixos binaris en les direccions [111] i equivalents, els mòduls de les tres components u_i són iguals, i a més coincideixen amb eixos de simetria, per tant el tensor es simplifica de la següent manera:

$$\begin{bmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ & \alpha_{11} & 0 \\ & & \alpha_{11} \end{bmatrix}$$

Representació gràfica

La variació de l'expanssió tèrmica d'un cristall en funció de la direcció es pot representar de diverses formes. Una d'elles és considerar la variació d'una esfera de radi unitari en escalfar-la 1ºC.

L'equació de l'esfera de radi unitat és

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1 \quad \text{i talla als eixos a } x_1, x_2 \text{ i } x_3$$

l'increment de la temperatura en 1ºC causa la dilatació de les línies en la direcció dels eixos en la següent manera

$$x'_1 = (1+\alpha_{11})x_1$$
$$x'_2 = (1+\alpha_{22})x_2$$
$$x'_3 = (1+\alpha_{33})x_3$$

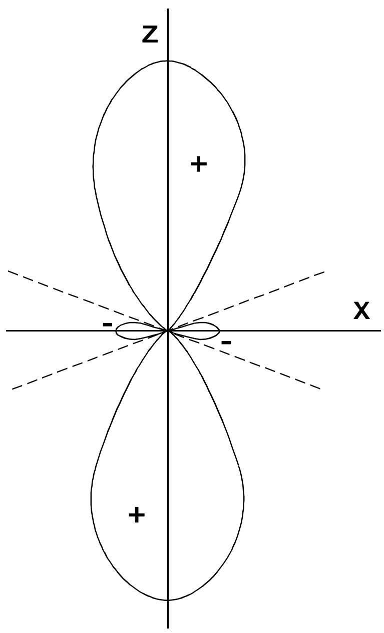
i aïllant x_1, x_2 i x_3,

$$x_1 = x'_1 / (1+\alpha_{11}),\ x_2 = x'_2 / (1+\alpha_{22}),\ \text{i}\ \ x_3 = x'_1 / (1+\alpha_{33})$$

i substituint aquests valors en l'aquació de l'esfera,

$$\frac{x'^2_1}{(1+\alpha_{11})} + \frac{x'^2_2}{(1+\alpha_{22})} + \frac{x'^2_3}{(1+\alpha_{31})} = 1$$

que es l'equació d'un tensor de semieixos $(1+\alpha_{11})$, $(1+\alpha_{22})$ i $(1+\alpha_{33})$, Evidentment, en els cristalls tetragonals, trigonals i hexagonals dos dels semiexos són iguals i l'elipsoide és de revolució, i en els cristalls cúbics és una esfera major o menor que la de partida.

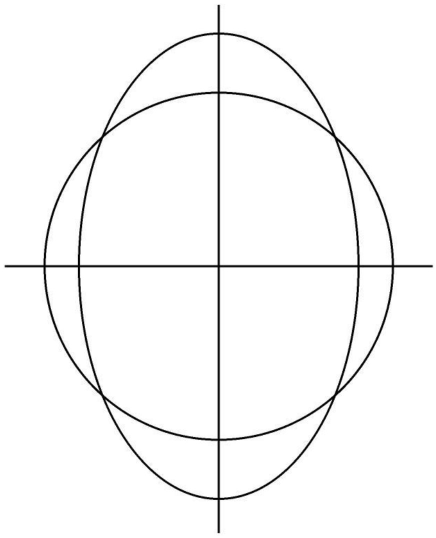


Aquest elipsoide representa la variació d'una esfera, per tant, no és proporcional a la deformació, únicament mostra l'evolució d'aquesta.

Un altre forma de representació és la quàdrica representativa del tensor

$$\alpha_{11}x^2 + \alpha_{22}y^2 + \alpha_{33}z^2 = 1 \quad \text{, on el radi vector és } \sqrt{\alpha_{ii}}$$

en la qual, si tots els coeficient són positius, és un elipsoide, i si un o dos són negatius resulta un hiporboloide d'una o dues fulles, respectivament.



Prenen com exemple la dilatació tèrmica de la calcita (forma trigonal del $CaCO_3$), en augmentar la temperatura, aquest mineral dilata en algunes direccions, mentre que d'altres contrau (alguns dels coeficients són negatius). La primera de les representacions proposada (evolució d'una esfera de radi unitari) és un elipsoide de revolució (és del sistema trigonal) de secció circular menor que el radi de la esfera perquè contrau en les direccions properes al pla (001).

En la figura s'ha representat una secció paral·lela a c, en la qual la variació de les dimensions s'ha exagerat per millor comprenssió del dibuix. Una secció similar de la quàdrica mostra que, com que dos dels coeficients són negatius, es tracta d'un paraboloide.