الفصل الخامس: الخصائص الحرارية للمواد الصلبة

١-مراجعة في الميكانيك الاحصائي والحرارة

ان نمط اهتزاز الذرات في البلورة يكون معقدا جدا، وحساب الطاقة الكلية للبلورة من خلال جمع طاقة كل ذرة على انفراد غير ممكن ايضا. لذا فأن:

بفرض ان النظام (البلورة) في حالة اتزان حراري بحيث ان جميع الذرات لها درجة حرارة متساوية، فمن الممكن تطبيق بعض قوانين الميكانيك الاحصائي لحساب الاحتمالية النسبية للجسيمة المهتزة في النظام. بمعنى، ايجاد عدد الجسيمات التي من المحتمل ان تكون عند الطاقات ..... $E_1, E_2,$.

ان دالة الاحتمالية *f(E)* ، التي تدل على احصائيات النظام، تنقسم الى ثلاثة انواع اعتمادا على نوع النظام و الجسيمات المكونة له. فاحصاء ماكسويل – بولتزمان يستخدم للجسيمات المتميزة و المستقلة بعضها عن بعض والتي ليس لها برم. واحصاء فيرمي – ديراك يستخدم للجسيمات غير المتميزة والمستقلة و تمتلك برم (مثلاً: الكترون، بروتون). بينما احصاء بوز – اينشتاين فيستخدم للجسيمات غير المتميزة وغير المستقلة و لا تمتلك برم (مثلاً: فوتون، فونون).

ان جميع هذه القوانين الاحصائية التي تطبق على الانظمة المختلفة تفترض بأن حالة الطاقة لأي جسيمة لا تعتمد على حالة الطاقة في الجسيمات المجاورة لها.

يعطى قانون ماكسويل – بولتزمان للاحصاء للجسيمات المتميزة بالعلاقة التالية:

$$f_{M.B}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E}{K_B T}}}$$

و يعطى قانون فيرمي – ديراك للاحصاء للجسيمات غير المتميزة وتمتلك البرم بالعلاقة التالية:

$$f_{F.D}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\epsilon_f}{K_B T}} + 1}$$

بينما يعطى قانون بوز – اينشتاين للاحصاء للجسيمات غير المتميزة ولا تمتلك البرم بالعلاقة التالية:

$$f_{B.E}(E) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_f - E}{K_B T}} - 1}$$

ومن الجدير بالملاحظة، عند امتلاك الجسيم طاقة عالية (يعتبر نظام من الجسيمات المتميزة) فان كل من قانون فيرمي – ديراك و قانون بوز – اينشتاين يقتربان من قانون ماكسويل – بولتزمان.

ان المفهوم الفيزيائي للحرارة هو عبارة عن انتقال طاقة. وهذه الطاقة تنتقل من موقع الى موقع اخر في المواد الصلبة بواسطة كمات الطاقة الاهتزازية للشبيكة وهذه الكمات تدعى الفونونات. وعليه فأن، الخواص الحرارية للمواد الصلبة تعتمد اعتماداً اساسياً على اهتزاز الذرات (حركية الشبيكة، كما مر في الفصل السابق). فتسخين المادة الصلبة يعني اعطاء طاقة اضافية الى الذرات وهذا يسمح للذرات بالاهتزاز بشدة وازاحة معينة حول مواقع اتزانها.

و بزيادة التسخين فان الازاحة عن موقع الاتزان للذرات ستزداد اكثر وهذا ما يسبب تمدد المادة الصلبة. و هكذا و باستمرار التسخين فان سعة الاهتزاز تزداد الى الحد الذي يجعل الذرات تترك مواقعها وتصبح شبه حرة، اي ان الطاقة الحرارية للذرات تغلبت على الطاقة الكامنة الناتجة من قوى التجاذب الكهروستاتيكي بين الذرات.

ان مقدار كمية الطاقة dQ المكتسبة للمادة الصلبة تكافئ مقدار الشغل المنجز dW زائداً الطاقة الداخلية dU. اي ان: $dQ = dW + dU$ وهذا هو القانون الاول للثرموداينمك.

اما الطاقة الداخلية، فهي عبارة عن مجموع الطاقات التي تمتلكها كافة ذرات البنية البلورية، وتشمل:

١- طاقة حركية اهتزازية تعتمد على اهتزاز الذرات في البنية البلورية للمادة الصلبة. وهي اهم الطاقات لحساب الحرارة النوعية للمواد الصلبة.

٢- طاقة حركية دورانية تعتمد على دوران الذرات في المادة الصلبة باتجاه واحدد او اكثر.

٣- طاقة حركية انتقالية مرتبطة بسرعة الذرات وهذه الطاقة مسؤولة عن تحديد درجة الحرارة للمادة الصلبة.

٤- طاقة كامنة لذرات المادة الصلبة ناتجة من ترتيب الذرات ومواقعها بعضها من بعض في البنية البلورية للمادة الصلبة.

٥- طاقات نووية وكهربائية داخلية ضمن الذرات والجزيئات الداخلة في البنية البلورية للمواد الصلبة.

٢-الفونون:

عند انتشار موجة صوتية في شبيكة بلورية افترض العالم اينشتاين أن طاقة المتذبذبات يتم التعبير عنها بواسطة ميكانيك الكم بدلا من الميكانيك الكلاسيكي، أي انه افترض أن جميع المتذبذبات تهتز بنفس التردد الزاوي ω علاوة على ذلك فقد افترض اينشتاين أن طاقة المتذبذب (الذرة) عبارة عن كمية مكممة ويمكن كتابتها على الصورة $\boldsymbol{E_n = n\hbar\omega}$ حيث n عدد صحيح موجب أو صفر، و ω مقدار ثابت يمثل التردد الزاوي. تكون الطاقة الكلية للنظام (البلورة) مساوية للمجموع الجبري لكل مستويات الطاقة للذرات الموجودة. ان طاقة المتذبذب تنفصل بعضها عن البعض بمقدار ثابت من الطاقة يساوي $\hbar\omega$.

لقد تم تعريف المتذبذب الذي له كتلة تساوى كتلة الذرة وله طاقة تساوى $\hbar\omega$ بالفونون أي أن الفونون هو موجة يمكن أن تمتص أو تنبعث بواسطة الشبيكة اثناء الاهتزاز الحراري ولها وحدة الطاقة الكمية $\hbar\omega$.

يمكن معاملة الموجات المرنة في الجسم الصلب كغاز من الفونونات طاقة كل منها تساوى $\hbar\omega = h\nu$ وزخمها يساوي $p = \frac{\hbar\omega}{v_s} = \frac{h}{\lambda} = \hbar\mathrm{k}$ حيث v_s سرعة الصوت و k العدد الموجي.

باختصار، يمكن القول أنه على غرار اعتبار أن الموجات الكهرومغناطيسية عبارة عن سيل من الفوتونات (كم الطاقة الضوئية ، تنتشربسرعة الضوء) فيمكن اعتبار أن الموجات الصوتية المرنة عبارة عن سيل من الفونونات (كم الطاقة الاهتزازية /الحرارية ، تنتشر بسرعة الصوت) وعلى هذا الاساس فإن مفهوم الفونون له أهمية بالغة في فيزياء الحالة الصلبة في مجال تفاعله مع اشكال الطاقة الأخرى كالاشعة السينية والنيوترونات.

وبما ان الفونونات هي جسيمات غير متميزة (برمها يساوي صفر) لذا فهي تتبع قانون بوز– أينشتاين وان معدل الفونونات في نمط اهتزازي معين عند الاتزان الحراري يمكن ايجاده من العلاقة:

$$\langle \boldsymbol{n} \rangle = \frac{\mathbf{1}}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - \mathbf{1}}$$

ومن العلاقة نلاحظ ان عدد الفونونات يعتمد على درجة الحرارة T.

س/ اثبت ان معدل عدد الفونونات وفقاً لاحصاء بوز–اينشتاين هو، $\langle \boldsymbol{n} \rangle = \frac{K_B T}{\hbar\omega}$. (هي المعادلة التي استخدمها بلانك في نظريته عن اشعاع الجسم الأسود).

الحل/ من العلاقة $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1}$ نستنتج:

عندما T=0 فان $\langle n \rangle = \frac{1}{\infty} = 0$، ولكن بزيادة درجة الحرارة وخصوصا في درجات الحرارة العالية فان:

$$K_B T \gg \hbar\omega \ , \quad \frac{\hbar\omega}{K_B T} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad by\ using\ the\ approximation\ \ e^x = 1 + x$$

$$e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} = 1 + \frac{\hbar\omega}{K_B T}$$

$$\Rightarrow \quad \langle n \rangle = \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega}{K_B T} - 1} = \frac{K_B T}{\hbar\omega_B}$$

==========

٣–السعة الحرارية النوعية (الحرارة النوعية):

تعرف الحرارة النوعية بانها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة النظام درجة حرارية واحدة، وتعطى بالعلاقة:

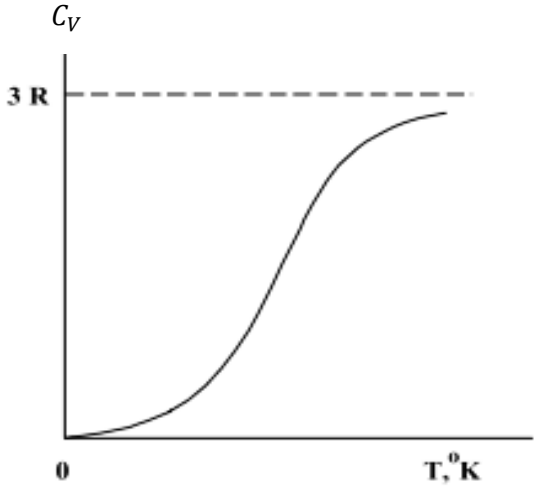
$$\boldsymbol{C_V = \frac{\Delta Q}{\Delta T}}$$

حيث ΔQ هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد مول من المادة بمقدار ΔT .

عند ثبات حجم المادة اثناء ارتفاع درجات الحرارة فان $\Delta Q = \Delta E$ وان ΔE هي التغير في الطاقة الداخلية للمادة الصلبة، وعليه فأن الحرارة النوعية ستعطى بالعلاقة:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

ومن الواضح بأن الحرارة النوعية تعتمد على درجة الحرارة وكما هو واضح من العلاقة اعلاه والشكل ادناه:



ملاحظات:

١- عند درجات الحرارة العالية (اعلى من درجة حرارة الغرفة) تقترب قيمة الحرارة النوعية عند ثبوت الحجم من المقدار $3R$ حيث R هو الثابت العام للغازات ($R = 8.314472\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

٢- عند درجات الحرارة الواطئة (بالقرب من الصفر المطلق) فأن الحرارة النوعية ستكون:

$C_V \propto T^3$ للعوازل و $C_V \propto T$ للمعادن، حيث يوجد العديد من النماذج النظرية الموضوعة لتفسير هذا التغير في الحرارة النوعية المعتمد على درجة الحرارة ونوعية المادة.

أولا: النظرية الكلاسيكية

النموذج المستخدم لوصف الجسم الصلب هو النموذج الذي يعتبر أن كل ذرة مقيدة في موقعها في الشبيكة بواسطة قوة توافقية (*harmonic force*) عند تسخين الصلب فإن الذرات تهتز حول مواقعها في الشبيكة وكأنها مجموعة من المتذبذبات التوافقية (*harmonic oscillators*) تكون الطاقة المصاحبة لهذه الحركة هي الطاقة E ، وكما هو معروف من مبادئ الفيزياء أن متوسط الطاقة الحركية المتولدة نتيجة الحرارة لمتذبذب في بعد واحد يساوي:

$E = K_B T$ حيث K_B هو ثابت بولتزمان .

وإن متوسط الطاقة لكل ذرة، باعتبارها متذبذب بثلاثة أبعاد (ثلاث درجات للحرية)، هو $E = 3K_B T$ والطاقة الكلية لمول واحد من المادة الصلبة هو $E = 3N_A K_B T$ حيث N_A هو عدد اوفوكادرو، وبما ان $N_A K_B = R$ اذن $E = 3RT$ وعليه فان الحرارة النوعية تعطى بالعلاقة:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R \approx 25 \quad J.mol^{-1}K^{-1}$$ **(قانون ديلونك – بيتي).**

من هذه المعادلة نجد أن الحرارة النوعية المحسوبة نظريا تتفق مع النتائج العملية عند درجات الحرارة العالية وتفشل في تفسيرها عند درجات الحرارة الواطئة.

مثال: اثبت ان معدل طاقة المتذبذب الواحد في المادة الصلبة حسب النموذج الكلاسيكي تكون مساوية الى $K_B T$.

الحل: نفرض ذرة كتلتها m تتحرك حركة توافقية بسيطة وسعتها A وترددها الزاوي ω تحت تأثير قوة معيدة خطية وثابتها هو μ. نفرض ان إزاحة الذرة في أي لحظة عن موقع اتزانها تساوي x وان سرعتها v وبذلك تكون معادلة الحركة لها،

$$m\ddot{x} = \mathrm{F} = -\mu x$$

والطاقة الكلية المرافقة للذرة المتذبذبة عند أي لحظة زمنية هي،(الطاقة الكلية = الطاقة الحركية + الطاقة الكامنة)

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}\mu x^2$$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \qquad \text{حيث } \omega = \sqrt{\frac{\mu}{m}}$$

وبتطبيق نظريات الميكانيك الاحصائي الكلاسيكي (توزيع ماكسويل – بولتزمان) فان،