متوسط الطاقة = $\frac{\text{الطاقة الكلية لجميع الذرات}}{\text{العدد الكلي الذرات}}$

$$\langle E\rangle = \int_0^\infty \frac{E\langle n\rangle}{\langle n\rangle} = \frac{\int_0^\infty E e^{-E/K_BT}\, dE}{\int_0^\infty e^{-E/K_BT}\, dE}$$

نجعل $x = \frac{E}{K_BT} \Rightarrow E = K_BT\, x \Rightarrow dE = K_BT\, dx$ ، وباستخدام دالة كاما:

$$\int_0^\infty x^n\, e^{-x}\, dx = \Gamma(n+1) = n!$$

فأن البسط يصبح:

$$(K_BT)^2 \int_0^\infty x^1 e^{-x}\, dx = (K_BT)^2\, \Gamma(2) = 1!\ (K_BT)^2 = (K_BT)^2$$

و المقام سيصبح:

$$(K_BT) \int_0^\infty x^0 e^{-x}\, dx = (K_BT)\, \Gamma(1) = 0!\ (K_BT) = (K_BT)$$

اذن:

$$\langle E\rangle = \frac{(K_BT)^2}{(K_BT)} = K_BT$$

==

ثانيا: نموذج اينشتاين:

مع تطور الإمكانيات العملية لقياس الحرارة النوعية عند درجات حرارة منخفضة وجد أن النتائج النظرية لا تتفق مع النتائج العملية، بالرغم من أن المعادلة الكلاسيكية تتوقع قيمة ثابتة للحرارة النوعية إلا أن النتائج العملية تدل على أن الحرارة النوعية تتناقص مع درجة الحرارة وتتلاشى بالقرب من الصفر المطلق.

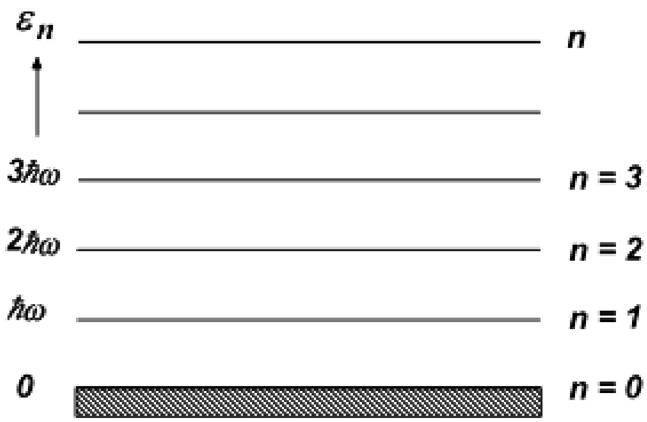
ومع إدخال مفاهيم جديدة وظهور ما يعرف بالفيزياء الحديثة واستخدام ميكانيكا الكم استطاع العالم اينشتاين من إزالة هذا التناقض من خلال نموذجه الشهير للحرارة النوعية.

افترض اينشتاين أنه، بالإضافة إلى اعتبارالذرات عبارة عن متذبذبات توافقية مستقلة، كذلك افترض أن طاقة المتذبذبات يتم التعبير عنها بواسطة ميكانيكا الكم بدلا من الميكانيك الكلاسيكي.

أي انه افترض أن جميع المتذبذبات تهتز بنفس التردد الزاوي ω وطاقة المتذبذب (الذرة) مكممة (quantized) ، ويمكن كتابتها على الصورة،

$$E_n = n\hbar\omega$$

وهي تمثل طاقة متذبذب مستقل ومعزول وبكمات متقطعة. و .....,n=0,1,2,3 . وهذه المعادلة توضح بأن طاقة الحالة الارضية (ادنى مستوى طاقة) تقابل $n=0$ و بالتالي $E_0=0$ وطاقة المستوى المثار الاول $E_1 = \hbar\omega$ ، وهكذا. اي ان الطاقات الاعلى من طاقة الحالة الارضية هي عبارة عن مضاعفات صحيحة للمقدار $\hbar\omega$. انظر الشكل ادناه.



المعادلة $E_n = n\hbar\omega$ تبينأن المتذبذب منعزل، في حين أن المتذبذبات الذرية في الجسم الصلب تكون غير منعزلة حيث تتبادل الطاقة مع الوسط المحيط، وفى هذه الحالة سيكون متوسط طاقة المتذبذب عند درجة حرارة T هو،

$$\langle \boldsymbol{E} \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \boldsymbol{E_n}\, \boldsymbol{e}^{-\frac{E_n}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} \boldsymbol{e}^{-\frac{E_n}{K_B T}}}$$

حيث $e^{-E_n/K_B T}$ عامل بولتزمان وهو يعطي احتمالية كون المستوي E_n مشغول. وبالتعويض عن $E_n = n\hbar\omega$ نحصل على:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}} = \frac{\hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_B T}}}$$

لغرض تبسيط العلاقة نفرض ان: $x^n = e^{-\frac{n\hbar\omega}{K_BT}}$ and $x = e^{-\frac{\hbar\omega}{K_BT}}$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n}$$

وبما ان: $\sum_i i\, x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$ و $\sum_i x^i = \frac{1}{1-x}$ فان:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega \frac{x}{(1-x)^2}}{\frac{1}{1-x}} = \hbar\omega \frac{x}{1-x} = \hbar\omega \frac{1}{\frac{1}{x} - 1}$$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_BT}} - 1} = \hbar\omega \langle n \rangle$$

يمكننا الآن، إيجاد طاقة الجسم الصلب مع ملاحظة أن كل ذرة تكافئ ثلاثة متذبذبات وبالتالي يكون العدد الكلى لمثل هذه المتذبذبات هو $3N_A$ وتكون الطاقة في هذه الحالة هي،

$$\boldsymbol{\langle E \rangle = 3N_A \frac{\hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{K_BT}} - 1}}$$

حيث ω_E تردد اينشتاين وهو التردد المميز للمتذبذبات. ويمكن إيجاد الحرارة النوعية بمفاضلة المعادلة السابقة لـ T،

$$\boldsymbol{C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R \left(\frac{\hbar\omega_E}{K_BT^2}\right) \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{K_BT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{K_BT}} - 1\right)^2}} \qquad (\boldsymbol{H.W.})$$

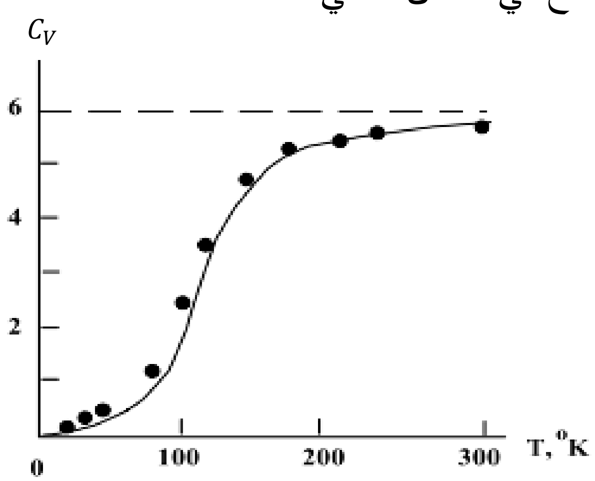
لتكن درجة حرارة اينشتاين $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{K_B}$ وكما معلوم ان $N_A K_B = R$ وعليه يمكن كتابة الحرارة النوعية لاينشتاين كما يلي:

$$C_V = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T}-1)^2} \quad ,or, \quad C_V = 3R\,F_E(\omega_E, T)$$

وتسمى الدالة F_E بدالة اينشتاين ، درجة الحرارة θ_E هي معامل قابل للضبط يتم اختياره ليعطى أحسن انطباق للقيم النظرية مع القيم العملية على كل مدى درجات الحرارة.

س/ هل يتفق نموذج اينشتاين مع النتائج العملية؟

عند رسم الحرارة النوعية مع درجة الحرارة، طبقا لمعادلة اينشتاين، نحصل على منحنى يدل على أن هذه النظرية في شكلها الحالي تتفق تقريبا مع النتائج العملية، على الأقل بشكل كافٍ لكل المدى الداخلي لدرجة الحرارة . فعندما $T \to 0$ فان $C_V \to 0$. وكما موضح في الشكل التالي:



عند درجات الحرارة الواطئة فان: $\theta_E \gg T$

$\frac{\theta_E}{T} \gg 1$ وبذلك يكون $e^{\theta_E/T} \gg 1$

وعليه $\left(e^{\theta_E/T}-1\right)^2 \approx e^{2\theta_E/T}$

والحرارة النوعية تساوي:

$$C_V = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T}$$

وواضح من العلاقة أعلاه ان الحرارة النوعية تتغير بشكل اضمحلال اسي مع درجة الحرارة في مدى درجات الحرارة الواطئة، مما يجعل النتائج غير منطبقة تماما مع النتائج العملية.

عند مدى درجات الحرارة العالية $T \gg \theta_E$ **فان:** $\frac{\theta_E}{T} \ll 1$ ويمكن كتابة $e^{\theta_E/T}$ كمتسلسلة قوى،

$$e^{\theta_E/T} = 1 + \frac{\theta_E}{T} + \cdots$$ (تهمل الحدود العليا لصغرها)

والحرارة النوعية تصبح:

$$C_V = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\left(1+\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left(1+\frac{\theta_E}{T}-1\right)^2} = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\left(1+\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2} = 3R\left(1+\frac{\theta_E}{T}\right)$$

بما ان $\frac{\theta_E}{T} \ll 1$ فان $1 + \frac{\theta_E}{T} \approx 1$ وعليه،

$$\boldsymbol{C_V = 3R}$$

فتكون قيم C_V ثابتة ومساوية لـ $3R$ ولا تتغير مع T وهو ما يتفق مع النموذج الكلاسيكي. وبذلك نجد أن:

نموذج اينشتاين قد حقق نجاحا على معظم مدى درجات الحرارة حيث تتفق نتائجه مع القياسات العملية. ماعدا عند درجات الحرارة الواطئة جداً، حيث يتوقع النموذج حرارة نوعية اقل بكثير من القيم المقاسة وبذلك لم يكن نجاح النظرية كاملا. و سبب هذا الاختلاف هو انه افترض ان جميع الذرات تهتز بتردد واحد فقط.

==

ثالثا: نموذج ديباي

افترض ديباي (*Debye*) ان البلورة تهتز ككل، بمعنى اخر ان الذرات لا تتذبذب باستقلالية بل تنسق حركتها بحيث ان جميع الذرات تتحرك بالسعة نفسها وبعلاقة طورية ثابتة (بنفس الطور) أي انها تخضع للعلاقة $\omega = \mathrm{k}\, v_s$ حيث v_s سرعة الصوت .

ان اوطأ تردد في نموذج ديباي هو $\omega = 0$ والذي يقابل $\lambda = \infty$ (الموجات الطويلة). ومعدل طاقة كل متذبذب توافقي حسب فرضية اينشتاين تعطى بالعلاقة:

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

وتعطى طاقة التذبذب للشبيكة ككل وفقا للعلاقة الاتية،

$$U = \int \langle E\rangle \, g(\omega) d\omega$$

حيث تجرى عملية التكامل على كل الترددات المسموح بها. $g(\omega)$ دالة كثافة الحالات، $g(\omega)d\omega$ هو عدد الأنماط في المدى من ω الى $\omega + d\omega$ ، و $\langle E\rangle$ معدل الطاقة لكل نمط من الأنماط المتذبذبة.

وبما ان $g(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2}\frac{\omega^2}{v_s^3}$ ، V حجم مكعب، v_s سرعة الصوت، فأن:

$$\boldsymbol{U = \frac{3V}{2\pi^2}\frac{1}{v_s^3}\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}}-1}\omega^2 d\omega \qquad (H.W.) \qquad .... (1)}$$

التردد الزاوي هنا سيرمز له ω_D و يمثل تردد ديباي ويسمى أيضا تردد القطع ويحدد وفق الفرضية الاتية:

افترض ديباي ان العدد الكلي للانماط المتذبذبة يساوي عدد درجات الحرية لجميع ذرات المادة الصلبة $(3N_A)$ والذي يمكن ان يعبر عنه بما يلي،

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega)\, d\omega = 3N_A$$

$$\frac{3V}{2\pi^2 v_s^3}\int_0^{\omega_D} \omega^2\, d\omega = 3N_A$$

$$\frac{3V}{2\pi^2 v_s^3}\frac{\omega_D^3}{3} = 3N_A$$

$$\omega_D^3 = \frac{2\pi^2 v_s^3}{V}\, 3N_A = 6\pi^2 v_s^3 n$$

$$\boldsymbol{\omega_D = (6\pi^2 n)^{1/3}\, v_s}$$