

Chapter 3

الصفات الحرارية للمواد الصلبة (Thermal properties of solids)

السعة الحرارية النوعية للمواد الصلبة (Specific heat capacity of solids)

يمكن تعريف السعة الحرارية بأنها كمية الحرارة المسببة لتغير درجة حرارة مادة ما درجة مئوية (او مطلقه) واحده، فالسعة الحرارية هي صفة لنظام معين.

ويمكن تعريف السعة الحرارية النوعية وباختصار الحرارة النوعية : هي النسبة بين السعة الحرارية للنظام الجامع لتلك المادة وكتلة ذلك النظام (او عدد المولات في ذلك النظام) ووحدتها

هي جول لكل كيلو غرام (او مول) ولكل درجة حراره $\frac{\text{Joul}}{\text{Kg.deg}}$ او $\frac{\text{Joul}}{\text{mole.deg}}$

Heat Capacity of Solids

Depends on experimental results the specific heat of a solid materials at room temperature is given by the Dulong–Petit law which said

1. At high temperature (below melting point) $C_v = 3R$,

where $R = N_A k_B$, and $N_A = \text{Avogadro number } (6.03 \times 10^{23} \text{ atoms/mole})$ and $k_B = \text{Boltzmann's constant } (1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})$. Thus, give the result

$$U = 3N_A k_B T = 3RT$$

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v = 3R$$

$$C_v = 3 * 6.02 * 10^{23} \text{ mol}^{-1} * 1.38 * 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$C_v = 24.94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

The explanation of the Dulong–Petit law is based on the classical statistical mechanics. This assumes that each atom oscillates harmonically about its equilibrium position.

2. At low temp C_v decreases with temp decrease.
3. At very low temp $C_v \propto T^3$ when approach zero K.

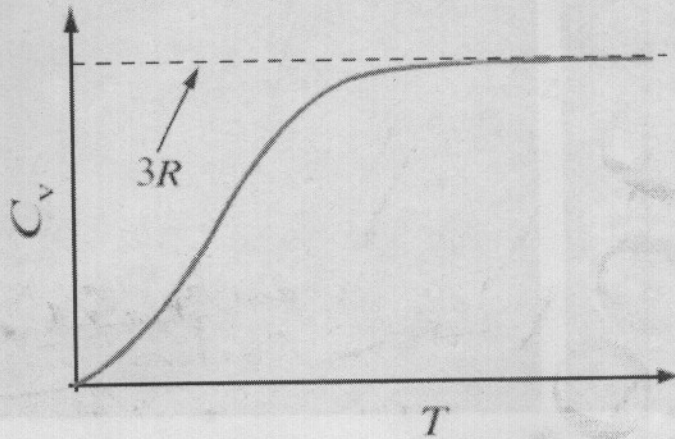


Figure: Specific heat dependence on temperature of a typical solid.

1- Free particle model (Kinetic theory of ideal gas) of specific heat

في هذا النموذج تكون الذرات في المادة الصلبة حرة الحركة وتمتلك فقط طاقة انتقاله حركيه تعطى بالعلاقة

$$E = \frac{\int_0^\infty E e^{\frac{-E}{K_B T}} dE}{\int_0^\infty e^{\frac{-E}{K_B T}} dE} = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{2} m v^2 e^{\frac{-\frac{1}{2} m v^2}{K_B T}} dv}{\int_0^\infty e^{\frac{-\frac{1}{2} m v^2}{K_B T}} dv} + y + z$$

توزيع بولتزمان
Boltzman
distribution

Let $a = \frac{m}{2K_B T}$

$\int_0^\infty u^n e^{-au} du$ at $n=2$ then $u=v$

$$\int_0^\infty u^2 e^{-au} du = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

At $n=0$ then

$$\int_0^\infty e^{-au} du = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$E = \frac{\frac{1}{2} m \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}} + y + z = \frac{m}{4a} + y + z$$

Substitute $a = \frac{m}{2K_B T}$ in above equation

$\Rightarrow 3 \left[\frac{m \cdot 2K_B T}{4m} \right]$

$$E = \frac{m}{4 \frac{m}{2K_B T}} + y + z = \frac{1}{2} K_B T + y + z = \frac{3}{2} K_B T$$

$$U = 3N \frac{3}{2} K_B T = \frac{9}{2} N_A K_B T$$

$$C_V = \frac{9}{2} N_A K_B$$

ان هذه النتيجة لا يمكن ان تفسر اي جزء بمنحني الحرارة النوعيه لذلك فشلت هذه النظرية في تفسير المنحني التجريبي للحرارة النوعيه.

2- Classical model of specific heat

يمكن حساب الطاقه في النموذج الكلاسيكي عن طريق حساب الطاقه الحركيه والكامنه للمتذبذب

التوافقي الكلاسيكي وكل منها يساوي $\left(\frac{K_B T}{2}\right)$

$$u_n = A \exp(i(knax - \omega t)) = -\omega^2 u_n$$

$$f = -cX, f = m\alpha \rightarrow \text{المشتقة الثانية} = -\omega^2 X$$

$$f = -cX = -m\omega^2 X \Rightarrow cX = m\omega^2 X$$

$$c = m\omega^2$$

$$E = \frac{\int_0^\infty E e^{\frac{-E}{K_B T}} dv}{\int_0^\infty e^{\frac{-E}{K_B T}} dv}$$

$$E_{\text{Total}} = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{2} m v^2 e^{\frac{-\frac{1}{2} m v^2}{K_B T}} dv}{\int_0^\infty e^{\frac{-\frac{1}{2} m v^2}{K_B T}} dv} + \frac{\int_0^\infty \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 e^{\frac{-\frac{1}{2} m \omega^2 x^2}{K_B T}} dx}{\int_0^\infty e^{\frac{-\frac{1}{2} m \omega^2 x^2}{K_B T}} dx}$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} c x^2$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} du = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} d = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$E = \frac{\frac{m}{2} \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{m}{2K_B T}\right)^3}}}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{m}{2K_B T}\right)}}} + \frac{\frac{mw^2}{2} \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{mw^2}{2K_B T}\right)^3}}}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{mw^2}{2K_B T}\right)}}} \Rightarrow \frac{m}{2} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{2K_B T}{m} \times \frac{2}{1} = \frac{1}{2} K_B T$$

$$\frac{mw^2}{2} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{2K_B T}{mw^2} \times \frac{2}{1} = \frac{1}{2} K_B T$$

$$E = \frac{1}{2} K_B T + \frac{1}{2} K_B T = K_B T$$

$$U = 3NK_B T$$

$$C_v = 3R$$

وبموجب هذه النتيجة فان الحرارة النوعية كميته ثابتة لجميع المواد الصلبة وفي جميع درجات الحرارة وتساوي $(3R)$ اي 24.94 جول لكل مول ولكل درجة حرارة مطلقة.

ان النظرية الكلاسيكية تصح جيدا لكثير من المواد الصلبة عند درجة حرارة الغرفة فما فوق اذا اخذنا بنظر الاعتبار اسهام اهتزاز الذرات فقط في الحرارة النوعية واهملنا بقية العوامل التي قد تسهم فيها، في حين فشلت في تفسير تناقص قيمة الحرارة النوعية بأنخفاض درجة الحرارة ولمعالجة هذا الفشل يجب ان نعلم لماذا يعتمد معدل الطاقه المرافقه لنمط اهتزاز ما على درجة الحرارة وعلى التردد الزاوي لذلك النمط . ان التمييز بين النظريات المختلفه للحرارة النوعية يستند اساسا على الفرضيات الموضوعه لتخيل طيف التردد الزاوي للمتذبذبات، اي كيفية حساب الاطوال الموجيه والترددات الزاويه لانماط الاهتزاز المحتمله في بلورة.

3- Einstein Model

To explain why the specific heat decreased as the temperature was lowered, Einstein made the assumption that the atomic vibrations were quantized.

Einstein used a very simple model in each atom vibrated with the same frequency ω . The probability of oscillator has energy E is proportional to $e^{-en/kBT}$. The Einstein temperature was treated as a parameter to be determined by comparison with experiment. The Einstein model reproduced the Dulong– Petit law at high temperature and showed that

C_v decreased as the temperature was lowered. Careful comparison of experimental data with the model showed that the low temperature behavior was not quite correct. The experimental data fit a T^3 law at low temperature (i.e., $C_v \propto T^3$) instead of decreasing exponentially as predicted by the simple Einstein model.

لقد استفاد انشتاين من نظرية بلانك الخاصة باشعاع الجسم الاسود التي تنص على ان المتذبذب التوافقي لا يمكن ان يمتلك طيفا مستمرا للطاقة كما افترضته النظرية الكلاسيكية بل ان هناك شروطا تقيدية يجب ان تتحقق لقيم المتذبذب التوافقي وهذه الشروط هي ان حالات طاقة المتذبذب التوافقي تكون مكمأة وتساوي عددا صحيحا مضروب في $h\nu$ حيث h يمثل ثابت بلانك و ν يمثل تردد المتذبذب التوافقي.

ان مقارنه بسيطه بين الميكانيك الكلاسيكي والميكانيك الكمي في اسلوب معالجة اهتزاز ذرة في بلورة تتضح النقاط الاتيه

١- في الميكانيك الكمي توجد قيمه صغرى (لا تساوي صفر) للطاقة عند درجة حرارة الصفر المطلق وغيرها من درجات الحرارة، بينما يسمح الميكانيك الكلاسيكي للذرة بالبقاء ساكنه وبطاقه تساوي صفر عند درجة الصفر المطلق.

٢- في الميكانيك الكمي توجد قيم محدده ومقيده لمستويات طاقة اهتزاز الذره بينما يسمح الميكانيك الكلاسيكي للذرة المهتز ه لان تمتلك اي قيمه للطاقة.

٣- الميكانيك الكلاسيكي يتنباء باحتمالية ثابتة عن وجود الذرة في موقع معين حيث تتناسب تلك الاحتمالية عكسيا مع سرعة الذرة في ذلك الموقع، بينما لا يتنباء الميكانيك الكمي باحتمالية ثابتة بل باحتماليه متذبذبه.

$$E = \frac{\sum_0^{\infty} E_n e^{\frac{-E_n}{K_B T}}}{\sum_0^{\infty} e^{\frac{-E_n}{K_B T}}}$$

$$E_n = n \hbar \omega$$

$$E = \frac{\sum_0^{\infty} n \hbar \omega e^{\frac{-n \hbar \omega}{K_B T}}}{\sum_0^{\infty} e^{\frac{-n \hbar \omega}{K_B T}}}$$

Let $x = e^{\frac{-\hbar\omega}{k_B T}}$

$$E = \frac{\sum_0^\infty n \hbar\omega x^n}{\sum_0^\infty x^n}$$

From mathematical tables we have:

$$\sum_0^\infty x^n = \frac{1}{1-x}, \quad \sum_0^\infty n x^n = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$E = \hbar\omega \left[\frac{x}{(1-x)^2} \right] / \left[\frac{1}{1-x} \right] \Rightarrow \hbar\omega \left[\frac{x}{(1-x)^2} \right] \Rightarrow \hbar\omega \frac{x}{(1-x)^2} \cdot \frac{(1-x)}{1}$$

$$E = \hbar\omega \left[\frac{x}{(1-x)} \right] \Rightarrow \hbar\omega \left[\frac{1}{x^{-1}(1-x)} \right]$$

$$E = \hbar\omega / (x^{-1} - 1) \Rightarrow \hbar\omega \left[\frac{1}{x^{-1} - 1} \right] \Rightarrow \frac{\hbar\omega}{x^{-1} - 1}$$

$$E = \hbar\omega / (e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)$$

$$U = 3N_A E$$

بموجب طريقة استنتاجنا تلك البلورة التي تحوي له من الذرات 3N من التردد الاهتزازي وكالتواتر زاوية متساوية

$$U = 3N_A \hbar\omega / (e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)$$

Q.Am 1983

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = (3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}) / \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2$$

$$T_E = \frac{\hbar\omega}{k_B}$$

$$C_V = \left(3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{\frac{T_E}{T}} \right) / \left(e^{\frac{T_E}{T}} - 1 \right)^2$$

$$\frac{3 N_A k_B \cdot e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

المقام \times متساوية البسط \times متساوية المقام
 (المقام)
 $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \cdot 0 - 3N \hbar\omega \cdot \left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)$
 $\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2$
 $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \cdot T^{-1} \Rightarrow -\frac{\hbar\omega T^{-2}}{k_B} = -\frac{\hbar\omega}{k_B T^2}$
 ← سعة زفير \times البسط

1- At high temperature

$$\frac{T_E}{T} = \text{small, then } e^{\frac{T_E}{T}} = \left(e^{\frac{T_E}{T}} - 1 \right)^2 = 1$$

$$C_v = 3R \frac{e^{\frac{T_E}{T}} \left(\frac{T_E}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{T_E}{T}} - 1 \right)^2} \Rightarrow e = 1 + \frac{T_E}{T} + \frac{T_E}{2T}$$

This agree with Cv curve

2- At low temperature

$$\frac{T_E}{T} = \text{large, then } e^{\frac{T_E}{T}} \gg \gg 1$$

$$C_v = \frac{3R e^{\frac{T_E}{T}} \left(\frac{T_E}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{T_E}{T}} \right)^2}$$

Thus

$$e^{\frac{T_E}{T}} - 1 = e^{\frac{T_E}{T}}$$

$$C_v = \left(3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{\frac{T_E}{T}} \right) / \left(e^{\frac{T_E}{T}} \right)^2$$

$$C_v = \left(3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}} \right)$$

This equation mean the Cv decrease exponentially when T decrease

For this Einstein failed in this point

هذه العلاقة تفسر التناقص المتزايد للمعنى الفعلي مع ت
 حيث ان التغير الحراري يتناسب مع
 وهذا يفسر ضعف التوزيع الذي لمرة انشيان

4- Debye's approximation

The density of state is equal to:

$$g(w) = \frac{v}{2\pi^2} \frac{w^2}{v_0^3} \dots \dots \dots (1)$$

صمم البلورة = v
 التردد = w

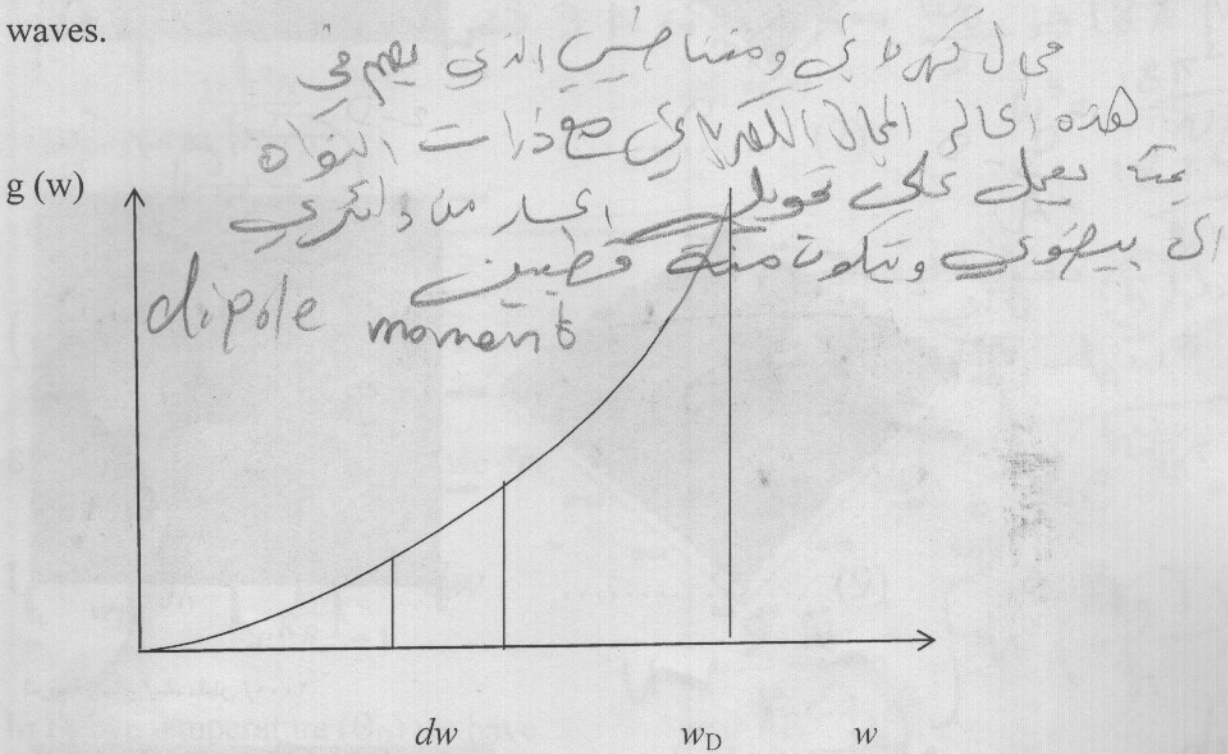
The vibration transfer in any solid material happen by two kinds of waves (longitudinal and transversal) therefore, the equation (1) becomes

$$g(\omega) = \frac{v}{2\pi^2} \left(\frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) \omega^2 \dots\dots\dots (2)$$

Where the v_L represent the longitudinal wave velocity

and the v_T represent the transversal wave velocity

Note: the v_T multiples by 2 because the transversal wave is two polarize waves.



Density of state versuse frequency spectrum with frequency cutoff (ω_D)

The total vibration energy of all harmonic oscillators in the thermal equilibrium from $\omega=0$ to $\omega= \omega_D$ (Debye's frequency) is:

$$U = \int_0^{\omega_D} \langle E \rangle g(\omega) d\omega \dots\dots\dots (3)$$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{K_B T} - 1} \dots\dots\dots (4)$$

Substitute eqs. 12, 13, 14 and 15 in equ. 9 will get:

$$U = \frac{9NK_B T^4}{\Theta_D^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \dots\dots\dots (16)$$

$U = 9NK_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx$

To answer this equation there are two states:

A : when the temperature is high at $T \gg \Theta_D$ therefore x value in equ. (16)

is very small for this $\Rightarrow e^x = 1 + x$

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots, \quad -\infty < x < \infty \quad (17)$$

Insert equ. (17) in equ. (16) with neglected the high order $\frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$,

$$U = \frac{9NK_B T^4}{\Theta_D^3} \int_0^{x_m} x^2 dx \dots\dots\dots (18)$$

$\frac{x^3}{1+x-1} = x^2$

$$U = \frac{3NK_B T^4}{\Theta_D^3} x_m^3 \dots\dots\dots (19)$$

$3N_A K_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \times \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3$
 $3N_A K_B T$

Putting $x_{max} = \Theta_D / T$ in equ. (19)

$$U = 3N_A K_B T \dots\dots\dots (20)$$

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right), \quad C_v = 3N_A K_B = 3R \dots\dots\dots (21)$$

This result is agree with classicle and Einstein models and experimental curve of specific heat.

١٦ عند درجات الحرارة العالية جدا
 T >> Θ_D فيمكن تقريب المعادلة كما يلي

$$\text{Lim } (x \rightarrow 0) \int_0^{x_m} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

$$U = \frac{9NK_B T^4 \pi^4}{\Theta_D^3 \cdot 15} \Rightarrow C_v = \frac{dU}{dT} \Rightarrow 4T^3 \Rightarrow 4 \times 3 = 12$$

$$\Rightarrow NA K_B = R$$

$$C_v = \left(\frac{12\pi^4 NA K_B}{5} \right) \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \text{ OR } C_v = \left(\frac{12\pi^4 R}{5} \right) \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

$$C_v = 1944 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{J}{\text{mole} \cdot K^\circ}$$

That means $C_v \propto T^3$, Exhibiting the Debye approximation, is agreement with experimental work.

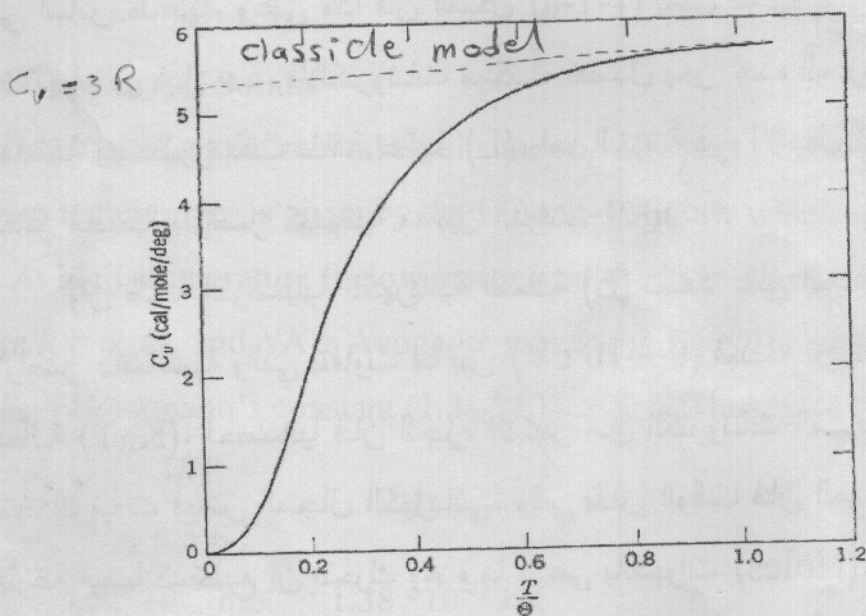


Figure: Specific heat versus temperature in Debye's approximation.