

# استخدام نموذج ديبياي لتعيين القيم النظرية للحرارة النوعية المولية بثبوت الحجم ( $C_V$ ) لمادة بروميد الإيثايل الثقيل الصلب

عمر أحمد القايدي<sup>(1)</sup>، بسمة الهادي الذيب<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> كلية الهندسة صبراتة، جامعة صبراتة

<sup>(2)</sup> كلية التربية أبو عيسى، جامعة الزاوية

## الملخص:

في هذا البحث تم استخدام نموذج ديبياي لإيجاد القيم النظرية للحرارة النوعية المولية بثبوت الحجم لبروميد الإيثايل الثقيل الصلب ( $C_2D_5Br$ )، وذلك بعد اختبار فعاليته باستخدام تكامل سمبسون العددي ( $3/8$ ) حيث تمت مقارنة نتائجه مع نقاط دي لوني للحرارة النوعية

(\*)Email: Oalgeidi@gmail.com

المولية المختزلة رياضياً باستخدام المحاكاة الحاسوبية، وقد أظهرت النتائج التطابق الكبير لخمس نقاط عشرية، وبالإستعانة ببرنامج MatLab تمّ حساب القيم النظرية للحرارة النوعية المولية  $C_v$  كدالة في درجة الحرارة المطلقة لمادة البحث، حيث أعطت النتائج النظرية لهذه العلاقة نفس الشكل العام لمنحنى الحرارة النوعية  $C_v$  الناتج من القياسات المعملية، كما تم أيضاً معايرة درجة حرارة ديبياي لبروميد الإيثايل الثقيل الصلب من خلال العلاقة التكميلية للحرارة النوعية المولية  $C_v$ ، وقد اتضح أن منحنى الحرارة النوعية المولية  $C_v$  الناتج من نموذج ديبياي ينطبق إلى حد كبير مع الدلالة التكميلية لـ  $C_v$  في درجة الحرارة المطلقة بالقرب من الصفر المطلق، كما أوضح الرسم أن التطابق يصبح أكثر كلما اقتربنا من الصفر المطلق، بينما بعد درجة 12 K يصبح الانحراف واضحاً، وهذا يعني أن درجة حرارة ديبياي لمادة البحث 120 K، وهي تدعم الدرجة المستخدمة في البحث.

### Abstract:

In this research, the Debye's model was used to determine the theoretical values of the molar Specific heat at a constant volume for solid heavy ethyl bromide ( $C_2D_5Br$ ). The effectiveness of the Debye's model was tested using numerical Simpson's integration method (3/8). The obtained values of the molar Specific heat were compared with Delaunay's points of the molar Specific heat obtained mathematically using computer simulation. The results showed a great congruence, reaching five decimal points. Also MatLab programming language was used to calculate the theoretical values of  $C_v$  as a function of the temperature of the this material. The results showed that the theoretical values of  $C_v$  obtained with this model gave the same general trend resulted from experimental measurements. The Debye's temperature for solid heavy ethyl bromide was also calibrated in this study by the cubism for molar Specific heat  $C_v$  Model. The results also show that the molar

specific heat curve  $C_v$  obtained by Debye's model greatly compatible with that of the cubism Model specially near the absolute zero temperature. While after the temperature of 12 K the deviation becomes clear which means that the Debye's temperature of the studied material is 120 K thus confirm the degree used in the research.

**الكلمات الدالة:** الحرارة النوعية، قانون ديبي التكاملي، بروميد الإيثايل الثقيل، درجة حرارة ديبي، دي لوني.

### المقدمة:

يرجع غموض التركيب البلوري لهاليدات الإيثايل بشكل عام وبروميد الإيثايل الثقيل الصلب ( $C_2D_5Br$ ) بشكل خاص وقلة القياسات التجريبية العملية بخصوصها في حالتها المكثفة إلى مدى درجة الحرارة التي تكون فيها صلبة، وأيضاً إلى قلة الإمكانيات التقنية اللازمة للقياسات ودقتها في ذلك المدى؛ لذلك تم اختيار هذا البحث ليكون مساهمة بسيطة في إيجاد القيم النظرية للحرارة النوعية المولية بثبوت الحجم لبروميد الإيثايل الثقيل كدالة في درجة الحرارة المطلقة؛ وذلك لمدى أهمية هذه المواد ودورها في الفيزياء، كما أن الحرارة النوعية المولية ترتبط بالعديد من الكميات الفيزيائية الأخرى كالطاقة، الإنتروبي، والتوزيع الإحصائي، وغيرها.

وتُعرف السعة الحرارية على أنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة المادة درجة مطلقة واحدة<sup>(1)</sup>، كما تعرف الحرارة النوعية الكتلية بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة وحدة الكتل من المادة درجة مطلقة واحدة<sup>(2)</sup>، أما الحرارة النوعية المولية فهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة مول ذري واحد من العنصر أو مول جزيئي واحد من المادة درجة مطلقة واحدة<sup>(3)</sup>، وقد تم تعريف الحرارة النوعية فيزيائياً بأنها كمية فيزيائية تقيس مدى قدرة المادة على استيعاب حرارة وتخزينها دون التحول إلى طور آخر (تغير كبير في ملامح المادة ودرجة حرارتها)<sup>(3)</sup>.

ولقد حاولت العديد من النظريات تفسير سلوك الحرارة النوعية المولية بثبوت الحجم كدالة في درجة الحرارة المطلقة، ومن أهم تلك النظريات نموذج دي لونج وبيتي الذي لم يستطع الوصول لتفاصيل سلوك الحرارة النوعية المولية  $C_v$ ، وذلك لاعتماده على السلوك الكلاسيكي (4-5)، ونموذج إينشتين الذي أدخل فيه مفهوم التكميم حسب قانون بلانك الكمي، حيث اقترب بشكل كبير من السلوك البياني للحرارة النوعية المولية  $C_v$  مع بعض الأخطاء في درجات الحرارة المنخفضة جداً<sup>(6)</sup>، وقد حاول العديد من العلماء تصحيح تلك الأخطاء دون الوصول إلى نتيجة، ثم جاء ديبيالته بنموذجه الذي أعطى دقة مقبولة جداً في وصف نقاط الحرارة النوعية المولية  $C_v$  كدالة في درجة الحرارة المطلقة<sup>(7)</sup>، إلا أن هناك بعض الانحرافات لنتائج هذا النموذج عن القيم التجريبية بالقرب من الصفر المطلق، يظهر تأثير تلك الانحرافات عندما نستخدم نتائج الحرارة النوعية المولية من نموذجه لإيجاد طاقة بالتكامل، ما يجعل تلك الأخطاء تتراكم لتعطينا خطأً غير مقبول في معظم الأحيان، وبالرغم من ذلك يعتبر نموذج ديبيالته نموذجاً جيداً جداً لإيجاد قيم الحرارة النوعية المولية  $C_v$  فقط كدالة في درجة الحرارة المطلقة؛ لذلك سوف يتم الاعتماد على نموذج ديبيالته لهذا الغرض.

وفي هذا البحث تم التعامل مع كل الكميات الفيزيائية والتعريفات بالنظام العالمي للوحدات (SI)، وبذلك فإن كل المعاملات الرياضية والفيزيائية ستكون بناءً على ما يرتكز عليه هذا النظام من الوحدات.

ويقتصر البحث الحالي على مادة من مواد هاليدات الإيثايل، وهي  $C_2D_5Br$  من خلال الجانب التطبيقي للبحث، فهي تكون سائلة في الظروف الاعتيادية للأرض، وتكون صلبة في درجات الحرارة المنخفضة جداً، ولعدم توفر الأجهزة والمعدات اللازمة لقياس الحرارة النوعية العملية عند درجات الحرارة الصغيرة جداً دفعنا ذلك إلى دراسة هذا الموضوع نظرياً بالاعتماد على نموذج ديبيالته.

وتكمن مشكلة الباحثين مادة بروميد الإيثايل الثقيل تتجمد في درجات حرارة منخفضة جداً تبلغ  $119^\circ C$  - (154 K)<sup>(8)</sup>، بالإضافة إلى أن تركيبها البلوري غير معروف لحد الآن. يهدف البحث إلى:

- إبراز سلوك الحرارة النوعية المولية  $C_v$  لمادة البحث كدالة في درجة الحرارة المطلقة.
- تقييم مدى صحة نموذج ديباي للحرارة النوعية المولية  $C_v$ ، وطريقة دي لوني المختزلة رياضياً.
- إثبات العلاقة التكعيبية للحرارة النوعية المولية  $C_v$  كدالة في درجة الحرارة المطلقة عند درجات الحرارة المنخفضة جداً القريبة من الصفر المطلق.
- وأخيراً تقييم مدى دقة درجة حرارة ديباي لمادة بروميد الإيثايل الثقيل الصلب.

## أولاً- الجانب النظري:

### 1. هاليدات الإيثايل:

هاليدات الإيثايل هي مواد عضوية، ولها الصيغة الكيميائية  $C_2H_5X$  حيث  $X$  تمثل ذرة إحدى المواد الهالوجينية (I, F, Cl, Br)، تتواجد هذه المواد في الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة في الطور السائل، وتتجمد عند درجات حرارة منخفضة جداً لتكون إما متبلورة أو غير متبلورة، وهذا يعتمد على معدل التبريد وسرعته، إذا كان معدل التبريد سريعاً تتحول إلى مواد صلبة غير متبلورة، أما إذا تم تبريدها ببطء وبالتدريج فتتحول للحالة الصلبة المتبلورة في درجات الحرارة المنخفضة جداً<sup>(9)</sup>.

تعتبر الدراسات والتجارب حول هاليدات الإيثايل قليلة وغير كافية لفهم هذا النوع من المواد؛ وذلك لأنها تكون في حالتها الصلبة في درجات حرارة منخفضة جداً (140K)<sup>(9)</sup>، بالإضافة إلى أن تقنيات القياس والتحكم عند درجات الحرارة المنخفضة جداً تختلف عن تلك في درجات الحرارة المعتادة، ذلك أن أجهزة القياس والتحليل تتأثر أيضاً بانخفاض درجة الحرارة مما يؤثر في القياسات.

لقد أقيمت عدة دراسات وتجارب لتحديد التركيب البلوري لهاليدات الإيثايل بشكل عام وبروميدي الإيثايل بشكل خاص، حيث تمّ استخدام تقنية الأطياف للوصول لذلك، إذ إن معظم الدراسات الفيزيائية تعتمد على الطاقة بشكل أساسي، من ثم تعتمد على الحرارة النوعية للمادة، وأهم تقنيات الأطياف المستخدمة لذلك الأطياف دون الحمراء البعيدة ( Far Infrared Radiation F.I.R.)، وأطياف رامان (Raman)، ودراسة نوع آخر من الأشعة الكهرومغناطيسية يسمى الامتصاص الضوئي فوق البنفسجي الفراغي ( Vacuum Ultraviolet V.U.V. photo absorption)، وسنبين أهم ما توصلت إليه هذه الدراسات.

ففي عام 1973<sup>(10)</sup> تمكن ديورك (Durig) من اقتراح تركيب بلوري متماثل لهاليدات الإيثايل، وذلك من خلال معرفة الترددات والإزاحات النظرية المصاحبة للأطياف دون الحمراء البعيدة (F.I.R.) لأنماط الشبكة، وفي عام 1954<sup>(11)</sup> قام كل من Sheppard & Brown بتخصيص نموذج معدل نشأ من مجموعة ( $CH_3$ ,  $CH_2$ ) في الحالة الصلبة لبروميدي الإيثايل ( $C_2H_5Br$ )، وكان طيفه في المنطقة من  $700\text{cm}^{-1}$  إلى  $1500\text{cm}^{-1}$ ، وفي العام نفسه تمكن العالمان Allen & Bernstein من دراسة كلوريد الإيثايل ( $C_2H_5Cl$ ) في طوره الصلب، وذلك باستخدام التقنية نفسها، وكان طيفه للمنطقتين في المدى  $700\text{cm}^{-1}$  إلى  $1500\text{cm}^{-1}$ ، والمدى  $2800\text{cm}^{-1}$  إلى  $3500\text{cm}^{-1}$ <sup>(12)</sup>.

وهناك علماء وباحثون آخرون قاموا بدراسة هاليدات الإيثايل، وذلك باستخدام أطياف رامان (Raman) لمحاولة تحديد شكل البناء البلوري لها، وقد نجحوا في ذلك بالنسبة ليوديدي الإيثايل الخفيف ( $C_2H_5I$ ) الذي وُجد أن التركيب البلوري له إما بهيكل معين قائم أو أحادي الميل<sup>(9)</sup>.

وفي عام 2014<sup>(13)</sup> أجرى Singh وآخرون بعض التجارب على هاليدات الإيثايل بشكل عام، وعلى بروميد الإيثايل الخفيف وبروميد الإيثايل الثقيل بشكل خاص باستخدام تقنية الامتصاص الضوئي فوق البنفسجي الفراغي (V.U.V.)، وهذه الدراسة هامة في فهم الكيمياء الضوئية المعقدة لهاليدات الإيثايل وحركتها في الغلاف الجوي، فاستخدام بروميد الإيثايل كعامل إثيلي في التركيب العضوي وكمبرد وكمذيب يمكن أن يتسبب في انتشارها إلى البيئة خلال العديد من مجاري النفايات، كذلك يمكن إنتاجه طبيعياً من الغازات البركانية ومن الطحالب القطبية.

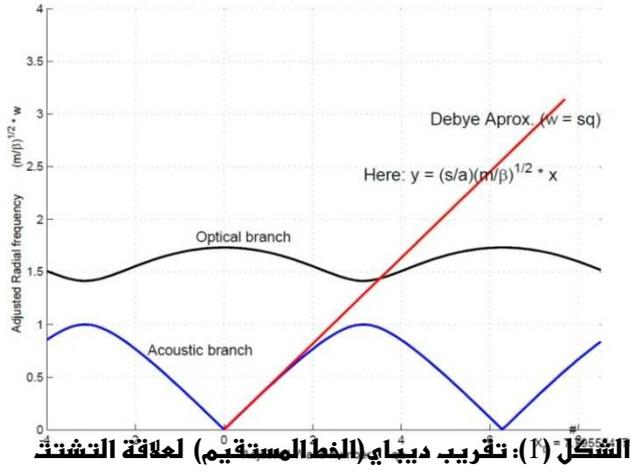
في هذه الدراسة أطياف الامتصاص الضوئي الفراغي V.U.V. لبروميد الإيثايل ( $C_2H_5Br$ ) ونظيره الثقيل ( $C_2D_5Br$ ) تم فحصها باستخدام ما يسمى بمصدر إشعاع سينكروترون (Synchrotron INDUS-1: India's first synchrotron radiation) عند RRCAT: Raja Ramanna Centre for Advanced Technology، حيث تقاربت سلاسل الرايديج إلى مكونتين مفترقتين للمدار البرمي الخاص بطاقة جهد التأين الأولى عند  $10.294 \text{ eV}$  ( $^2E_{3/2}$ ) و  $10.602 \text{ eV}$  ( $^2E_{1/2}$ ) والتي تم معالجتها باستخدام تحليل العيب الكمي، والتحليل النظري للانتقال الإلكتروني والبنيات الاهتزازية المرافقة تم تدعيمها بحسابات TDDFT للمستويات المثيعة العمودية (TDDFT: Time-Dependent-Density-Functional-Theory) وبحسابات DFT للترددات الاهتزازية في المستويات الأرضية الأيونية والأرضية المتعادلة (DFT: Density-Functional-Theory)

(13)

2. نموذج ديبيالتي للحرارة النوعية المولية  $C_V$ :

افترض ديبيالتي أن المهتزازات لا تهتز كلها بنفس التردد، بحيث اعتبر ديبيالتي أن ترددات كل المهتزازات غير متساوية، أي تختلف عن بعضها البعض؛ لأن هناك مهتزازات لها تردد معين تختلف عن مجموعة من المهتزازات في التردد، لذلك فإنه عند درجات الحرارة المنخفضة جداً لا تظهر كل المهتزازات ذات الترددات العالية جداً<sup>(14)</sup>، ومن ناحية أخرى قرب ديبيالتي منحنى علاقة

التشتت (Dispersion relation)



الشكل (1): تقريب ديبيالتي (الخط المستقيم) لعلاقة التشتت

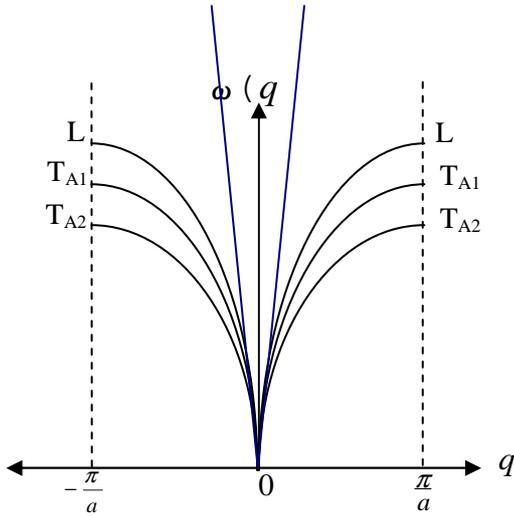
$$x_D = aq_D \quad (3) \text{ (المنحنيين)}$$

بشقيها الصوتي والضوئي بخط مستقيم كما موضح في شكل (1)، ميل هذا الخط يساوي سرعة الموجة الميكانيكية في البلورة والتي تساوي سرعة المجموعة عند الأعداد الموجية الصغيرة، أي إنه قرب الفرع الصوتي والفرع الضوئية بالمعادلة<sup>(15)</sup>:

$$\omega = sq, \quad (1)$$

وهي تمثل كل الفوتونات التي عددها  $2N_A$  لمول جزيئي واحد.

وذلك التقريب جعله يشمل كل الفونونات (أنماط الأهتزاز الممكنة) والمتمثلة في الأفرع الثلاثة (الفرعين المستعرضين والفرع الطولي)، وهي تنطبق جميعاً مع الخط المستقيم للتقريب في المعادلة  $(\omega = sq)$ ، وذلك ما يوضحه الشكل (2).



الشكل (2): تقريب ديبياي للفروع الثلاثة لعلاقة التشتت.

نلاحظ من الشكل أن تقريب ديبياي فعال جداً بالقرب من الصفر المطلق للأفرع الثلاثة، ولكن مع الابتعاد شيئاً فشيئاً عن  $q=0$  يبتعد الخط المستقيم لديبياي عن كل الأفرع خصوصاً المستعرضين.

ولحساب أعلى تردد زاوي للفونونات

في البلورة حسب هذا النموذج قَرَّب ديبياي منطقة بريليون الأولى بكرة، وقرب مناطق بريليون الأخرى بقشور كروية تحيط بالكرة الأولى، واعتبر مناطق بريليون متساوية كلها، وبذلك قَرَّب تلك المنطقة بما يحيط بها من قشور بكرة واحدة نصف قطرها  $q_D$  تُسمى (كرة ديبياي)، ويكون عدد مناطق بريليون التي يجب أخذها بعين الاعتبار يساوي عدد ذراتالخلية البدائية الواحدة، أي كما يلي<sup>(3)</sup>:

$$\frac{4}{3} \pi q_D^3 = Z V_r,$$

$$\frac{4}{3} \pi q_D^3 = Z \frac{8 \pi^3}{v_c}, \quad (2)$$

حيث  $V_r$  يمثل حجم الخلية المعكوسة في الفضاء و  $v_c$  حجم الخلية البدائية، وهكذا نجد أن نصف قطر كرة ديبياي والذي هو العدد الموجي الذي يقابل أعلى الفونونات تردداً هو:

$$q_D = \left( \frac{6 \pi^2 Z}{v_c} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3)$$

وبذلك يمكن التعبير عن أعلى طاقة فونونية كتردد زاوي

$$\omega_D = s q_D = s \left( \frac{6 Z \pi^2}{v_c} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4)$$

ومنها نجد درجة حرارة ديبياي، والتي هي درجة الحرارة المطلقة التي يظهر عندها أكبر الفونونات تردداً، أي أكبرها طاقة<sup>(15)</sup> هي:

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar s}{k_B} \left( \frac{6Z\pi^2}{v_c} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5)$$

حيث  $k_B$  ثابت بولتزمان، و  $\hbar$  ثابت بلانك مقسوماً على  $2\pi$ .

ويُعطى عدد أنماط الشبكة التي لها عدد موجي بين  $q$  و  $q + dq$  كما يلي<sup>(3)</sup>:

$$N(q)dq = \frac{3V}{2\pi^2} q^2 dq, \quad (6)$$

وحيث أن، أي  $\omega_D = s q$  نستنتج

$$s = \omega_D \left( \frac{v_c}{6\pi^2 Z} \right)^{\frac{1}{3}},$$

وبالتعويض في المعادلة (6) نجد أن

$$g(\omega)d\omega = \frac{9ZN_A}{\omega_D^3} \omega^2 d\omega, \quad (7)$$

حيث  $V$  حجم البلورة الكلي، ولمول واحد فإن  $V = Nv_c = n N_A v_c = N_A v_c$ ، ذلك لإيجاد الحرارة

النوعية المولية (أي لمول واحد  $n = 1$ )<sup>(3)</sup>، وتعطى طاقة كل مهتز بالعلاقة:

$$\varepsilon_j = \left( j + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad (8)$$

ومن ثم يتولد فونون بطاقة  $\varepsilon = \hbar\omega$  نتيجة التحول بين أي مستويين متتاليين.

التواجد الحراري لكل فونون:

الفونونات هي أشباه جسيمات لا تمتلك زخماً برميماً (Spin)، فهي تزداد حرارياً حسب

إحصاء بوز - إينشتين، أي إن المتواجد من الفونونات ذي طاقة  $\hbar\omega$  في درجة

الحرارة  $T$  تبع المعامل  $\frac{1}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1}$ ، وبهذا يكون المعدل الحراري للطاقة البلورية للفونونات التي لها تردد زاوي  $\omega$  هو  $(15)$ :

$$\langle \varepsilon \rangle_{\omega} \approx \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}, \quad (9)$$

الحرارة النوعية المولية  $C_v$ :

نحصل على الطاقة الكلية للفونونات التي لها طاقة بين  $\varepsilon$  و  $\varepsilon + d\varepsilon$  كما يلي:

$$g(\varepsilon) \langle \varepsilon \rangle_{\omega} d\varepsilon = \left( \frac{1}{2} \varepsilon + \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} \right) \left( \frac{3V}{2\pi^2 s^3 \hbar^3} \varepsilon^2 \right) d\varepsilon, \quad (10)$$

بذلك، نجد أن الطاقة الكلية لمول جزيئي واحد هي:

$$u = \int_0^{\omega_D} g(\omega) \langle \varepsilon \rangle_{\omega} d\omega = \frac{9}{2} \frac{ZN_A \hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega + \frac{9ZN_A \hbar}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}, \quad (11)$$

$$u = \frac{9}{8} ZR \theta_D + \frac{9\hbar ZN_A}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}, \quad (12)$$

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{9ZN_A \hbar^2}{\omega_D^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\hbar \omega / k_B T} d\omega}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2}, \quad (15) \quad (13)$$

وهذه العلاقة التكاملية من الصعب مكاملتها رياضياً؛ لذلك يتم معالجتها بالطرق العددية لخطوات كثيرة جداً لإيجاد الحرارة النوعية عند درجات حرارية مختلفة، وباستخدام تقنيات عددية وبرمجية حاسوبية.

مقارنة نتائج نموذج ديبياي النظرية بالنتائج العملية القياسية:

لتسهيل المقارنة سنقوم بإجراء بعض التعويضات الرياضية، وذلك بفرض أن  $t = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$ ، ومثلها وبالتعويض  $t = \frac{k_B T}{\hbar \omega}$  هي المعادلة (12) نصل إلى:

$$u = \frac{9}{8} ZR \theta_D + \frac{9ZRT}{t_D^3} \int_0^{t_D} \frac{t^3 dt}{e^t - 1}, \quad (14)$$

ومن ثمّ يمكن مناقشة فترتي درجة الحرارة المرتفعة والمنخفضة جداً كالآتي<sup>(7)</sup>:

1. عند درجات الحرارة العالية ( $T \gg \theta_D$ ) فإن  $t \approx 0$ ، بذلك يمكن استخدام مفكوك تايلور:

$$e^t \approx 1+t \quad \text{or} \quad t \approx e^t - 1,$$

وبالتعويض في المعادلة (14) نجد أن:

$$u = \frac{9}{8} ZR \theta_D + \frac{9ZRT}{t_D^3} \int_0^{t_D} \frac{t^3 dt}{t} = \frac{9}{8} ZR \theta_D + \frac{9ZRT}{t_D^3} \int_0^{t_D} t^2 dt,$$

$$u = \frac{9}{8} ZR \theta_D + 3ZRT, \quad (15)$$

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = 3ZR, \quad (7) \quad (16)$$

وهو ما يتفق تماماً مع الحقائق التجريبية عند درجات الحرارة المرتفعة جداً.

2. عند درجات الحرارة المنخفضة جداً ( $T \ll \theta_D$ ) فإن  $t$  تتحول إلى المالانهاية ( $t \rightarrow \infty$ )، ويمكن

استبدال حدود التكامل بـ  $0$  و  $\infty$ ، ومن مفكوك تايلور، فإن:

$$\frac{1}{e^t - 1} = \frac{e^{-t}}{1 - e^{-t}} = \sum_{l=1}^{\infty} e^{-lt},$$

وبالتعويض في المعادلة (14) نحصل على:

$$u = \frac{9}{8} ZR \theta_D + \frac{9ZRT}{t_D^3} \sum_{l=1}^{\infty} \left[ \int_0^{t_D} t^3 e^{-lt} dt \right],$$

ومن تكاملات جاما، نجد أن:

$$u = \frac{9}{8} ZR \theta_D + \frac{9ZRT}{t_D^3} \sum_{l=1}^{\infty} \left[ \frac{3!}{l^4} \right],$$

ومن دوال رمان زيتا،  $\zeta(4) = \sum_{I=1}^{\infty} \frac{1}{I^4} = \frac{\pi^4}{90}$  نصل إلى:

$$u = \frac{9}{8} ZR \theta_D + \frac{3\pi^4 ZRT}{5t_D^3},$$

حيث إن، نحصل على  $t_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}$

$$u = \frac{9}{8} ZR \theta_D + \frac{3\pi^4 ZR}{5\theta_D^3} T^4, \quad (17)$$

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{12\pi^4 ZR}{5\theta_D^3} T^3, \quad (18)$$

وهذا يعني أن الحرارة النوعية المولية  $C_v$  في درجات الحرارة المنخفضة جداً تتناسب تناسباً طردياً مع  $T^3$ <sup>(7)</sup>، وهذه النتيجة تتفق تماماً مع ما توصلت إليه القياسات التجريبية، وبالرغم من التقارب الكبير بين نموذج ديبي والنتائج المعملية التجريبية وتحقيقه للعلاقة التكميلية عند درجات الحرارة الصغيرة، فإن هناك بعض الانحرافات لنتائج هذا النموذج عن القيم التجريبية في درجات الحرارة المتوسطة، وهناك أيضاً انحرافات نسبية كبيرة بالقرب من الصفر المطلق، إلا أن نموذج ديبي يعتبر من أدق وأفضل النماذج التي يمكن استخدامها في حساب الحرارة النوعية المولية نظرياً للمواد التي تكون صلبة في درجات حرارة منخفضة جداً، ولا تمتلك قيماً تجريبية.

#### حسابات دي لوني العددية المختزلة لتكامل ديبي:

قام دي لوني باختزال تكامل ديبي للحرارة النوعية المولية  $C_v$  إلى شكل رياضي مجرد من الثوابت الفيزيائية، وذلك بالقيام ببعض التعويضات الرياضية ليحرر رياضيات الموضوع من الارتباط بنوع واحد من الذرات، وتُلخص عمله فيما يلي<sup>(16)</sup>:

نعوض بـ  $\omega = P\omega_D$ ، أي أن  $d\omega = \omega_D dP$ ، وبما أن  $\omega = 0 \rightarrow 1$  فإن  $P = 0 \rightarrow 1$  تُصبح المعادلة (13) كما يلي:

$$c_v = \frac{9ZN_A \hbar^2}{\omega_D^3 k_B T^2} \int_0^1 \frac{P^4 \omega_D^4 e^{(\hbar\omega_D/k_B T)P} \omega_D dP}{(e^{(\hbar\omega_D/k_B T)P} - 1)^2},$$

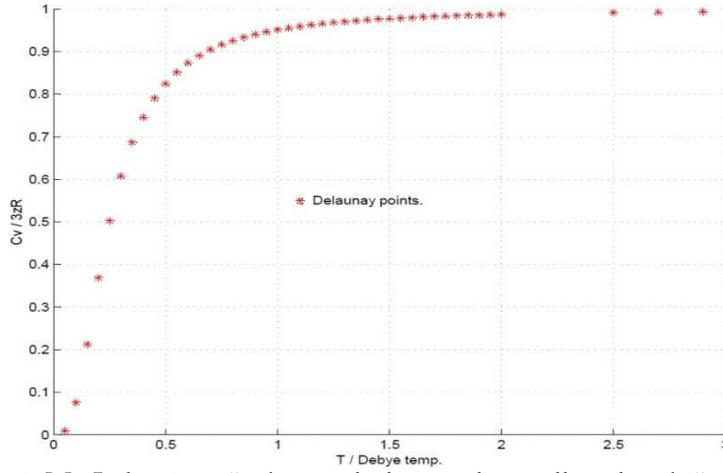
وبما أن  $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ ، ونصنع العلاقة:  $y = \frac{c_v}{3ZR}$ ،  $x = \frac{T}{\theta_D}$

$$y = \frac{3}{x^2} \int_0^1 \frac{P^4 e^{P/x} dP}{(e^{P/x} - 1)^2}, \quad (16) \quad (19)$$

وهذا تكامل رياضي غير معتمد على المعاملات التي تعبر عن الخصائص الفيزيائية لمادة بعينها، وبذلك يمكن مكاملته رياضياً، ثم التعويض بالقيم الخاصة لكل مادة للحصول على القيم النظرية للحرارة النوعية المولية  $C_v$  بدلالة درجة الحرارة المطلقة، وقد استخدم دي لوني الطرق العددية لحل التكامل وإيجاد بعض النقاط من هذا التكامل، واستطاع دي لوني استخراج أربعين نقطة وبشكل دقيق معتمداً على الحسابات باليد لخطوات كثيرة وعديدة، والجدول (1) يوضح تلك النتائج.

الجدول (1): نقاط دي لوني الناتجة من المكاملة العددية لعلاقة ديبياليتعيينا للحرارة النوعية المولية كدالة في درجة الحرارة بعد اختزلها رياضياً<sup>(16)</sup>.

$x = T/\theta_D$	$y = c_v/(3ZR)$						
0.00	0.000	0.55	0.852	1.10	0.960	1.65	0.982
0.05	0.00974	0.60	0.874	1.15	0.963	1.70	0.983
0.10	0.0758	0.65	0.891	1.20	0.966	1.75	0.984
0.15	0.213	0.70	0.905	1.25	0.969	1.80	0.985
0.20	0.369	0.75	0.917	1.30	0.971	1.85	0.986
0.25	0.503	0.80	0.926	1.35	0.973	1.90	0.986
0.30	0.608	0.85	0.934	1.40	0.975	1.95	0.987
0.35	0.687	0.90	0.941	1.45	0.977	2.00	0.988
0.40	0.746	0.95	0.947	1.50	0.978		
0.45	0.791	1.00	0.952	1.55	0.979		
0.50	0.825	1.05	0.956	1.60	0.981		



الشكل (3): نقاط دي لوني للحرارة النوعية المولية عن طريق برنامج MatLab خاص.

### القياسات التجريبية العملية:

أقيمت عدة تجارب لقياس الحرارة النوعية المولية بثبوت الحجم للمواد الصلبة، وكانت جميعها تحمل نفس النتائج، ويمكن إيجازها في النقاط التالية<sup>(17)</sup>:

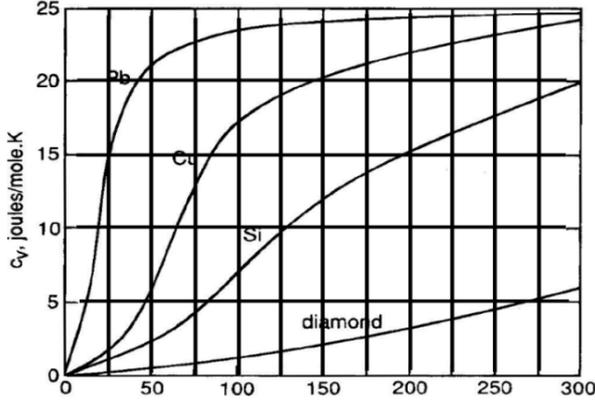
1. الحرارة النوعية المولية  $C_v$  بالقرب من الصفر المطلق تتناسب تناسباً طردياً مع الأس الثالث لدرجة الحرارة المطلقة، حسب العلاقة التالية:

$$c_v = \frac{12 \pi^4 ZR}{5 \theta_D^3} T^3, \quad (20) \quad \text{وذلك لمول جزيئي واحد.}$$

حيث  $Z$ : عدد ذرات الخلية البدائية الواحدة،  $R$ : الثابت العام للغازات،  $\theta_D$ : درجة حرارة ديباي.

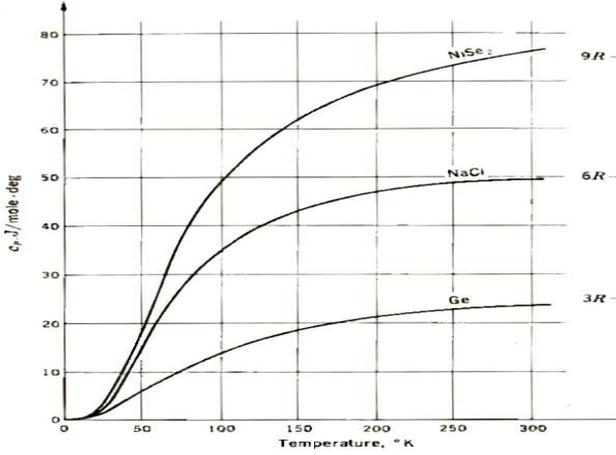
2. في درجات الحرارة المتوسطة تصبح الحرارة النوعية المولية  $C_v$  على هيئة خط مستقيم كدالة في درجة الحرارة المطلقة.

3. عند درجات الحرارة الأعلى قليلاً ينتهي الخط المستقيم بمنحنى أسي، وتزايد الحرارة النوعية المولية فيه ببطء مع درجة الحرارة المطلقة.



4. تصبح دلالة الحرارة النوعية المولية  $C_v$  خطأً مستقيماً مرة أخرى، وتقترب تدريجياً من القيمة  $3ZR$  للمول الجزيئي الواحد، وببطء شديد عند درجات الحرارة العالية نسبياً، كما هو موضح في الشكل (4).

الشكل (4): اعتماد  $C_v$  ذرات الخلية البدائية الكيمياء غير العضوي



5. عند درجات الحرارة المرتفعة تختلف سرعة تزايد الحرارة النوعية المولية  $C_v$  مع درجة الحرارة  $T$  من مادة إلى أخرى، ولكن كلها لا تتجاوز قيمتها  $3ZR$  لكل مول جزيئي واحد كما يبين الشكل (5).

الشكل (5): اختلاف

ثانياً - القراءات والنتائج والمناقشة:

1. استخدام طريقة سمبسون (العدد 8) لحل تكامل ديبيال المختزل رياضياً ومقارنتها بنقاط دي

لوني:

للتأكد من أن نقاط الحرارة النوعية المولية التي استخرجها دي لوني هي حلول عددية صحيحة لمعادلة قانون ديبي التكاملي للحرارة النوعية المولية، تم استخدام برنامج MatLab خاصي يقوم بحل التكامل باستخدام طريقة سمبسون (3/8) العددية، ويقوم هذا البرنامج بالتركرارات اللازمة، ومن ثم مقارنة النتائج بنتائج دي لوني في جدول ورسم بياني، وتُعطي علاقة الحرارة النوعية المولية المُختزلة بالمعادلة التالية<sup>(16)</sup>:

$$y = \frac{3}{x^2} \int_0^1 \frac{P^4 e^{P/x} dP}{(e^{P/x} - 1)^2},$$

وبما أن  $x = T/\theta_D$  و  $\epsilon_v/(3ZR)$  حيث نستخدم الطريقة العددية لسمبسون والتي تعتبر<sup>(3)</sup> أفضل وأدق الطرق تعطى بالعلاقة<sup>(18)</sup>:

$$\int_{x_0}^{x_n} f(x) dx \cong \frac{3h}{8} \left[ (y_0 + y_n) + 3 \sum_{i=1}^{n-1} y_i + 2 \sum_{j=3}^{n-3} y_j \right],$$

حيث  $i$  الأعداد التي لا تقبل القسمة على 3، و  $j$ : الأعداد التي تقبل القسمة على 3، إذ إن  $y=f(x)$ .

وشرط استخدام هذه الطريقة هو اختيار  $n$  يقبل القسمة على 3، وكلما زاد عدد الخطوات ( $n$ ) زادت الدقة، حيث  $h$  هي القفزة لقيم  $x$ ، أي أن  $n = (x_n - x_0)/h$ . ويعطى الخطأ التقريبي لهذه الطريقة من الدرجة الرابعة في  $h$ .

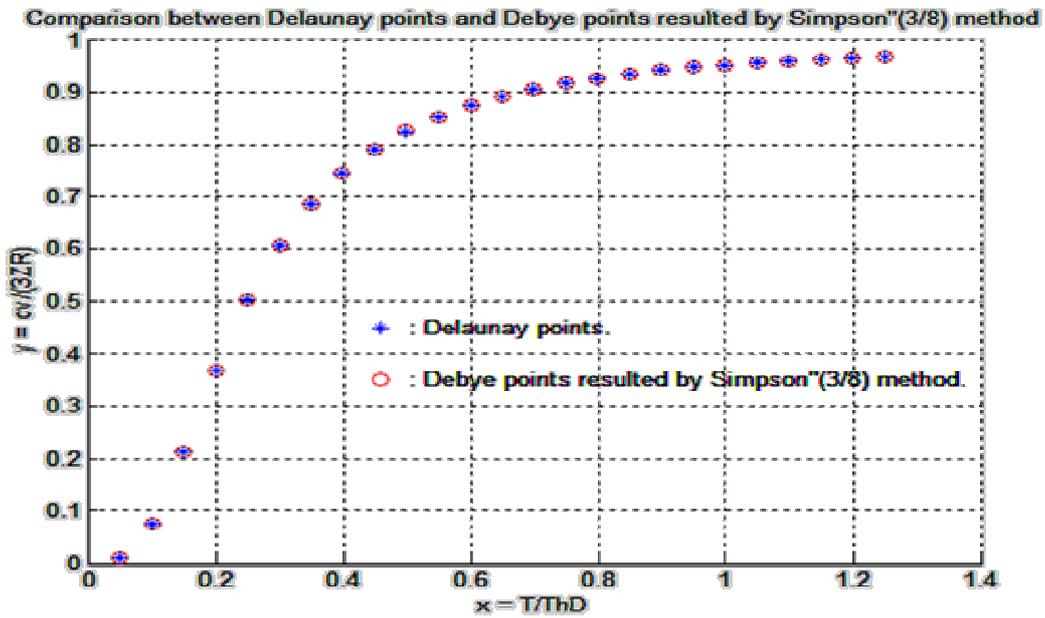
$$e = -\frac{3}{80} h^5 y^{(4)}(\zeta),$$

حيث  $x_{\text{تجرب}}$  الخطأ أقل ما يمكن، و {4} تعني الاشتقاق الرابع نسبة لـ  $x^{(18)}$ ، وتصبح النتيجة أدق كلما كانت قيمة  $h$  أقل من الواحد، وكلما اقترب التكامل العددي من القيمة الحقيقية، وعند استخدام البرنامج كانت النتائج كما يلي :

الجدول (2): معايرة مدى دقة نقاط  $x$  لوني للحرارة النوعية المختزلة رياضياً  $y = c_v/(3ZR)$  عند درجة الحرارة المختزلة رياضياً باستخدام تكامل سمبسون العددي  $(\frac{3}{8})$

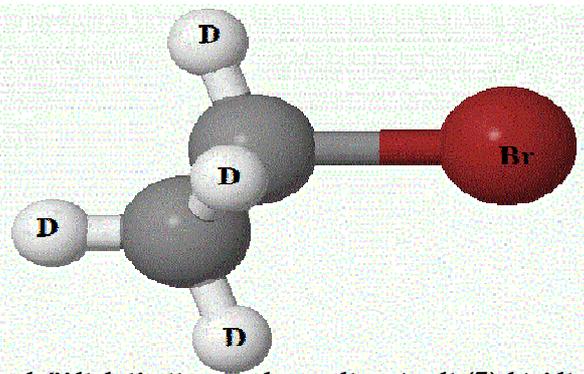
$x = T/\theta_D$	$y = c_v/(3ZR)$ Delaunay <sup>(16)</sup>	$y = c_v/(3ZR)$ Simpson	$x = T/\theta_D$	$y = c_v/(3ZR)$ Delaunay <sup>(16)</sup>	$y = c_v/(3ZR)$ Simpson
0.00	0.00000	0.00000	1.05	0.95600	0.95600
0.05	0.00974	0.00974	1.10	0.96000	0.96000
0.10	0.07580	0.07580	1.15	0.96300	0.96300
0.15	0.21300	0.21300	1.20	0.96600	0.96600
0.20	0.36900	0.36900	1.25	0.96900	0.96900
0.25	0.50300	0.50300	1.30	0.97100	0.97100
0.30	0.60800	0.60800	1.35	0.97300	0.97300
0.35	0.68700	0.68700	1.40	0.97500	0.97500
0.40	0.74600	0.74600	1.45	0.97700	0.97700
0.45	0.79100	0.79100	1.50	0.97800	0.97800
0.50	0.82500	0.82500	1.55	0.97900	0.97900
0.55	0.85200	0.85200	1.60	0.98100	0.98100
0.60	0.87400	0.87400	1.65	0.98200	0.98200
0.65	0.89100	0.89100	1.70	0.98300	0.98300
0.70	0.90500	0.90500	1.75	0.98400	0.98400
0.75	0.91600	0.91645	1.80	0.98500	0.98500
0.80	0.92600	0.92600	1.85	0.98600	0.98600
0.85	0.93400	0.93400	1.90	0.98600	0.98600
0.90	0.94100	0.94100	1.95	0.98700	0.98700
0.95	0.94700	0.94700	2.00	0.98800	0.98800

والجدول يوضح التطابق التام لخمسة أرقام عشرية بين النقاط الناتجة من الطريقة العددية لسيمبسون<sup>(3/8)</sup> للحرارة النوعية المختزلة كدالة في درجة الحرارة المختزلة ونقاط دي لوني، وهذا يؤكد مدى دقة نقاط دي لوني، ومدى أهمية هذه النقاط التي لا تعتمد على أي مادة بحد ذاتها، ويمكن إيجاد نقاط الحرارة النوعية المولية لأي مادة بدلالة درجة الحرارة المطلقة فقط بمعرفة درجة حرارة ديبياي للمادة وعدد ذرات الخلية البدائية الواحدة لها، وذلك لأن  $c_{v,T} = 3ZR$ ، والشكل (6) يوضح ذلك التطابق الكامل بينهم.



الشكل (6): مقارنة بين نقاط دي لوني والنقاط الناتجة من طريقة سيمبسون (3/8) للحرارة النوعية المختزلة رياضياً كدالة في درجة الحرارة المختزلة رياضياً.

2. نقاط الحرارة النوعية المولية بثبوت الحجم كدالة في درجة الحرارة المطلقة لبروميدي الإيثايل الثقيل تبعاً لنموذج ديبياي:



الشكل (7): التركيب الجزيئي لبروميدي الإيثايل الثقيل.

مادة بروميد الإيثايل الثقيل هي مادة عضوية من عائلة الهاليدات الإيثيلية، صيغتها الكيميائية  $C_2D_5Br$ ، ويتكون جزيء بروميد الإيثايل الثقيل من ثمان ذرات، ذرتي كربون وخمس ذرات ديتوريوم وذرة بروم واحدة ( $C_2D_5Br$ )، كما موضح بالشكل (7)، وتركيبها البلورية غير مؤكدة معملياً لحد الآن، ولكن المؤكد هو أنها من المواد القابلة للتبلور، والجدول (3) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية لبروميد الإيثايل الثقيل<sup>(8)</sup>.

جدول (3): بعض الخواص الفيزيائية لبروميد الإيثايل الثقيل<sup>(8)</sup>.

البيانات	الخاصية
$C_2D_5Br$	الصيغة الجزيئية
Bromoethane-d5	الصيغة الكيميائية المختصرة
$114.00 \text{ g. mol}^{-1}$	الكتلة المولية
$1.527 \text{ g/ml (at } 25^\circ\text{C)}$	الكثافة
$-119^\circ\text{C (154 K)}$	درجة الانصهار
$37 \text{ to } 40^\circ\text{C (310 to 313 K)}$	درجة التبخر
$-23^\circ\text{C (250K)}$	درجة حرارة الوميض
$122 \text{ K}$	درجة حرارة ديباي العملية <sup>(20)</sup>
$7.96 \text{ psi (at } 20^\circ\text{C)}$	ضغط البخار
$1.421 \text{ (at } 20^\circ\text{C)}$	معامل الانكسار
$7.6 \pm 0.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	قابلية الاستقطاب <sup>(21)</sup>
$23.4 \pm 3.0 \text{ dyne/cm}$	الشد السطحي <sup>(21)</sup>
$Z = 8$	عدد الذرات في الخلية البدائية
$M = 113.97 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$	الكتلة الجزيئية الجرامية

عند محاولة تقييم درجة حرارة ديباي لمادة بروميد الإيثايل الثقيل وُجد أنّ أفضل قيمة معملية هي  $122\text{K}$ ، بناءً على التغير الحادث في سرعة الموجة الصوتية لعلاقتها مع درجة الحرارة المطلقة لبضعة عينات منه باستخدام تقنية الأمواج فوق السمعية<sup>(20)</sup>.

إن الحرارة النوعية المولية تتأثر بعدد ذرات الخلية البدائية الواحدة (ذرات الجزيء الواحد)، ولأن المواد العضوية منظومة ذرات وروابط لا يمكن فصلها عن بعضها البعض بالرغم من تكرار نفس النوع من الذرات في الجزيء الواحد فإنه يتم تضمين كل ذرات الجزيء في الحسابات النظرية، ولإيجاد نقاط الحرارة النوعية المولية  $c_v$  لبروميدي الإيثايل الثقيل، سيتم استخدام برنامج MatLab خاص وبعض من القيم الخاصة لبروميدي الإيثايل الثقيل المذكورة في الجدول (3)، وعند تطبيق البرنامج المذكور، كانت نتائج الحرارة النوعية المولية لبروميدي الإيثايل الثقيل كما يلي:

جدول (4): القيم النظرية للحرارة النوعية المولية  $c_v$  لبروميدي الإيثايل الثقيل  $C_2D_5Br$  باستخدام برنامج MatLab خاص ونموذج ديبياي<sup>(19)</sup>.

T [K]	$c_v$ [J/(mol.K)]	T [K]	$c_v$ [J/(mol.K)]
5.000000	1.0704484009	85.000000	180.4147215641
10.000000	8.5113176737	90.000000	182.3519611608
15.000000	26.4381776715	95.000000	184.0147613653
20.000000	51.2722169233	100.000000	185.4516372044
25.000000	76.4494735140	105.000000	186.7010467773
30.000000	98.4108841122	110.000000	187.7937412503
35.000000	116.3353154075	115.000000	188.7545129364
40.000000	130.5917443992	120.000000	189.6035067975
45.000000	141.8602557214	125.000000	190.3572129244
50.000000	150.7954982839	130.000000	191.0292240170
55.000000	157.9345991120	135.000000	191.6308183239
60.000000	163.6928708136	140.000000	192.1714118690
65.000000	168.3843029257	145.000000	192.6589119874
70.000000	172.2448727615	150.000000	193.0999957525
75.000000	175.4523053928	155.000000	193.5003308023
80.000000	178.1412855245	160.000000	193.8647516601



الشكل (8): القيم النظرية للحرارة النوعية المولية  $C_v$  لمادة  $C_2D_5Br$  الناتجة من نموذج ديبيال باستخدام برنامج MatLab خاص.

والشكل (8) يبين النقاط النظرية للحرارة النوعية المولية  $C_v$  لمادة بروميد الإيثايل الثقيل الصلب كدالة في درجة الحرارة المطلقة الناتجة من برنامج MatLab، وهذه القيم تعطي نفس الشكل العام لمنحنى الحرارة النوعية المولية  $C_v$  الناتج من القياسات التجريبية العملية.

3. العلاقة التكميلية للحرارة النوعية المولية بثبوت الحجم لبروميد الإيثايل الثقيل بدرجة الحرارة المطلقة عند درجات الحرارة المنخفضة جداً:

لمعرفة مدى تماشي نقاط الحرارة النوعية المولية بالقرب من الصفر المطلق لمادة بروميد الإيثايل الثقيل الصلب مع العلاقة الطردية في الأس التكعيبي لدرجة الحرارة المطلقة، سيتم استخدام برنامج MatLab خاص لاستخراج ورسم النقاط الناتجة نظرياً من نموذج ديبياي مع

منحنى الدالة التكعيبيية الآتية:

$$c_v = \frac{12 \pi^4 ZR}{5 \theta_D^3} T^3,$$

والتي من خلالها يمكننا معايرة درجة حرارة ديبياي (122K)، وذلك باستخدام البرنامج المذكور

والمعطيات التالية:

$$T_m = 154 K$$

$$\theta_D = 122 K$$

$$Z = 8$$

درجة الانصهار<sup>(8)</sup>

درجة حرارة ديبياي (المعملية)<sup>(20)</sup>

عدد الذرات في الخلية البدائية

وبتطبيق برنامج MatLab خاص، كانت النتائج كما يوضحها الجدول (5).

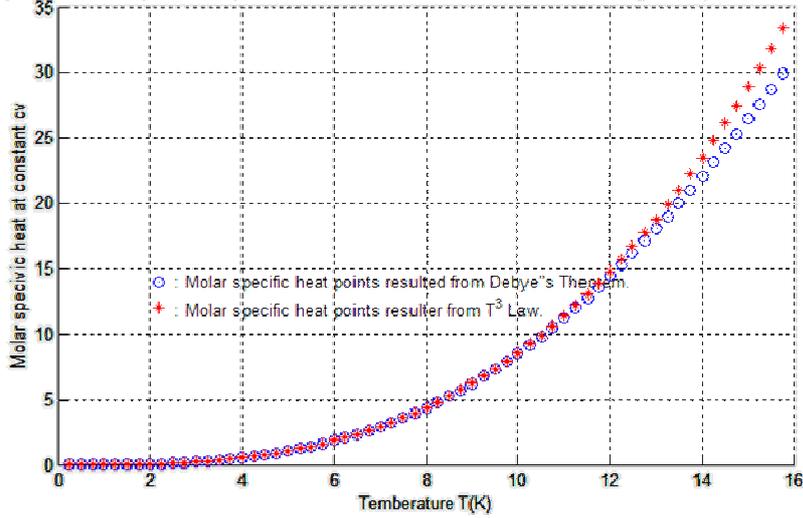
الجدول (5): مقارنة بين نقاط ديبي لوني الحرارة النوعية المولية المختزلة لبروميد الإيثايل الثقيل الصلب الناتجة من

نموذج ديبياي والعلاقة التكعيبيية التجريبية لـ  $c_v$  في T باستخدام برنامج MatLab خاص<sup>(19)</sup>.

T	cv (Delaunay)	cv (T3)	T	cv (Delaunay)	cv (T3)
0.25	0.000133806	0.000133806	5.00	1.070448401	1.070448839
0.50	0.001070449	0.001070449	5.25	1.239176992	1.239178338
0.75	0.003612765	0.003612765	5.50	1.424763677	1.424767405
1.00	0.008563591	0.008563591	5.75	1.628009441	1.628018878
1.25	0.016725763	0.016725763	6.00	1.849713505	1.849735594
1.50	0.028902119	0.028902119	6.25	2.090672131	2.090720389
1.75	0.045895494	0.045895494	6.50	2.351676903	2.3517761
2.00	0.068508726	0.068508726	6.75	2.633512398	2.633705563
2.25	0.09754465	0.09754465	7.00	2.936953188	2.937311615
2.50	0.133806105	0.133806105	7.25	3.262760142	3.263397093
2.75	0.178095926	0.178095926	7.50	3.611676054	3.612764833

3.00	0.231216949	0.231216949	7.75	3.984420659	3.986217671
3.25	0.293972012	0.293972012	8.00	4.381685128	4.384558446
3.50	0.367163952	0.367163952	8.25	4.804126204	4.808589992
3.75	0.451595604	0.451595604	8.50	5.252360106	5.259115147
4.00	0.548069805	0.548069806	8.75	5.726956399	5.736936748
4.25	0.657389387	0.657389393	9.00	6.228431999	6.242857631
4.50	0.780357172	0.780357204	9.25	6.757245473	6.777680632
4.75	0.917775947	0.917776074	9.50	7.313791796	7.342208588
T	cv (Delaunay)	cv (T3)	T	cv (Delaunay)	cv (T3)
9.75	7.898397694	7.937244337	13.00	18.06157892	18.8142088
10.00	8.511317674	8.563590714	13.25	19.03063307	19.92065148
10.25	9.152730834	9.222050556	13.50	20.02364349	21.0696445
10.50	9.822738494	9.9134267	13.75	21.03982418	22.2619907
10.75	10.52136267	10.63852198	14.00	22.0783481	23.49849292
11.00	11.2485454	11.39813924	14.25	23.13835221	24.77995399
11.25	12.00414893	12.19308131	14.50	24.21894236	26.10717674
11.50	12.78795661	13.02415103	14.75	25.31919815	27.48096402
11.75	13.59967465	13.89215123	15.00	26.43817767	28.90211866
12.00	14.4389344	14.79788475	15.25	27.57492202	30.3714435
12.25	15.30529539	15.74215444	15.50	28.72845969	31.88974137
12.50	16.19824873	16.72576311	15.75	29.89781075	33.45781511
12.75	17.11722108	17.74951362			

Comparison of molar specific heat points as a function of absolute temperature according to Debye's model with  $T^3$  Law



الشكل (9): مدى تماشي نقاط الحرارة النوعية المولية  $c_v$  الناتجة من نموذج ديبياي مع الدلالة التكعيبية في درجة الحرارة المطلقة بالقرب من الصفر المطلق لمادة  $C_2D_5Br$ .

يتضح من الشكل (9) أن منحنى الحرارة النوعية المولية الناتج من نموذج ديبياي ينطبق إلى حد كبير مع الدلالة التكعيبية لـ  $C_v$  في درجة الحرارة المطلقة بالقرب من الصفر المطلق، ويظهر من الرسم أن التطابق يصبح أكثر كلما اقتربنا من الصفر المطلق، وبصبح الانحراف واضحاً عند درجة الحرارة  $12\text{ K}$ ، وهذا يعني أن درجة حرارة ديبياي لـ  $C_2D_5Br$  المثالية هي حوالي  $120\text{ K}$ ، وذلك لأن درجة حرارة الافتراق ( $T_{sp}$ ) لها علاقة بدرجة حرارة ديبياي كما يلي:

$$\theta_D \cong 10T_{sp},$$

وبذلك فإن درجة حرارة ديبياي الأكثر ملاءمة باستخدام هذه المعايير الرياضية هي:

$$\theta_D \approx 10 (12\text{ K}) \dots \dots \dots \theta_D \approx 120\text{ K},$$

الاستنتاج:

1. يُعد نموذج ديباي من أفضل النماذج الخاصة بالحرارة النوعية المولية  $C_v$  والذي يمكن استخدامه في إيجاد القيم النظرية للحرارة النوعية المولية بثبوت الحجم لجميع المواد الصلبة بدون استثناء.
2. إن النقاط التي استخرجها دي لوني باليد من حل قانون ديباي التكاملي كانت دقيقة جداً، كما أن تكامل دي لوني له شكل رياضي مجرد غير معتمد على مادة بحد ذاتها.
3. تطابق نقاط دي لوني للحرارة النوعية المولية المُختزلة رياضياً كدالة في درجة الحرارة المطلقة المُختزلة رياضياً مع الحل العددي الحاسوبي باستخدام طريقة سمبسون  $\left(\frac{3}{8}\right)$  لحل العلاقة التكاملية لديباي.
4. القيم النظرية للحرارة النوعية المولية  $C_v$  كدالة في درجة الحرارة المطلقة الناتجة من قانون ديباي التكاملي لمادة بروميد الإيثايل الثقيل باستخدام البرنامج المذكور تعطي نفس الشكل العام لمنحنى الحرارة النوعية المولية الناتج عن القياسات المعملية.
5. تطابق النقاط المحسوبة للحرارة النوعية المولية  $C_v$  من نموذج ديباي لـ  $C_2D_5Br$  مع الدلالة التكميلية لـ  $C_v$  في درجة الحرارة المطلقة بالقرب من الصفر المطلق، بينما يتضح الانحراف بعد الدرجة 12 K، وبذلك تبين أن درجة حرارة ديباي لمادة البحث يمكن أن تكون في حدود 120 K.

#### التوصيات:

1. دراسة الإنتروبي لبروميد الإيثايل الثقيل الصلب.
2. إجراء تجارب معملية لمادة البحث ( $C_2D_5Br$ ) للحصول على القيم التجريبية للحرارة النوعية المولية بثبوت الحجم ومقارنتها مع القيم النظرية التي تم استخراجها من البحث.
3. حساب الطاقات، وفهم مخطط الطاقة لهذه المادة، ووضع إطار عام باعتبارها نموذجاً لباقي هاليدات الإيثايل.

4. بين الثقيل والخفيف اختلفت أطياف الطاقة، واختلف ثابت الدوران بينهم، وأيضاً درجة حرارة ديباي، فهل دراسة المتوسط (الخفيف الثقيل) تختلف أيضاً؟ وهل يرجع السبب في ذلك إلى تركيبهم البلوري؟ ولذلك نوصي بدراسة المتوسط الخفيف للتأكد من ذلك.

#### المراجع:

- [1] ميرفانا ياسر سلامة، "الفيزياء الحرارية والفيزياء الحديثة"، دار صفاء للنشر والتوزيع - عمان، الطبعة الأولى، 2003م.
- [2] سعود بن حمد اللحياني، "فيزياء الجوامد"، كلية العلوم التطبيقية، جامعة أم القرى، السعودية، 2007م.
- [3] محمد حسن جغلاف، "طاقات الانصهار وعلاقتها بطاقات الارتباط في المواد الصلبة"، رسالة ماجستير في الفيزياء الصلبة، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة طرابلس، ليبيا، 2014م.
- [4] I. Nasser, "Specific Heat of Solid", Chapter15, 2012.
- [5] M. W. Zemansky and R. H. Dittman, "Heat and thermodynamics", 5th Edition, McGRAW-HILL Book Company, New York, 1981.
- [6] يسري مصطفى، "فيزياء الحالة الصلبة"، الجزء الأول، منشورات الدار الأكاديمية للطباعة والتأليف والترجمة والنشر، طرابلس، ليبيا، الطبعة الأولى، 2007م.
- [7] U. Rössler, "Solid state Theory: An Introduction", Second revised and extended edition, ISBN: 978- 3-540-92761-7, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, Library of Congress Control Number: 2009929708, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2009.
- [8] <http://www.nxtbook.com/nxtbooks/gabrielgroup/sigma-aldrich/index.php?startid=2766>.

- [9] **محمد علي معتوق**، "دراسة بعض البلورات الجزيئية والأيونية باستخدام أطياف رامان وتقنية الأمواج فوق السمعية"، رسالة الدكتوراه في الفيزياء الصلبة، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة "ويلز" بكاردف، المملكة المتحدة "بريطانيا"، 1987م.
- [10] **J. R. Durig and C.M.Player Jr**, and J. Bragin, J. Chem. Phys., 54, 460, 1973.
- [11] **J. K. Brown** and N. Sheppard, Treas. Faraday soc., 50, 535, 1954.
- [12] **G. Allen** and **H. J. Bernstein**, Can. j. Chem., 32, 1124, 1954.
- [13] **P. J. Singh, A. Shastri, A. Das, Sunandak, and B. N. Raja Sekhar**, "VUV Photoabsorption Studies Of Ethyl Bromide ( $C_2H_5Br$ ) and its Deuterated Isotopomer ( $C_2D_5Br$ ) in the  $50,000-95,000cm^{-1}$  Region", Atomic and Molecular physics Division, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai, India, 2014.
- [14] **يحيى نوري الجمال**، "فيزياء الحالة الصلبة"، كلية العلوم، جامعة الموصل، الطبعة الثانية، 2000.
- [15] **N. W. Ashcroft** and **N.D. Mermin**, "Solid state physics", Holt Rin, and Win., N.Y., 1976.
- [16] **J. Delaunay**, "Solid state physics", Vol.2, F. Seitz and D. Turn Bull Eds., Academic Press, New York, 1956.
- [17] **C. Kittel**, "Introduction to solid state physics", 7th Edition, Johnwiley & sons, Inc, New York, U.S.A., 1996.
- [18] **J. D. Hoffman**, "Numerical Methods for Engineers and Scientists", Second Edition, Revised and Expanded, Eastern Hemisphere Distribution, Marcel Dekker AG, by McGraw-Hill, U. S. A., 2001.
- [19] **بسمة الهادي الذيب، ومحمد علي معتوق**، "دراسة الحرارة النوعية المولية لبرومييد الإيثايل الثقيل الصلب باستخدام نموذج ديبياي"، رسالة ماجستير في الفيزياء الصلبة، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة الزاوية، ليبيا، 2017م.

[20] **SPECIALIST PERIODICAL REPORTS:** "*Nuclear Magnetic Resonance*", V4, The Chemical Society, 2010.

[21] <http://www.Chempider.com/Chemical-Structure.2014945.html>.