

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



ترمودینامیک مواد

دیوید . و . رائن

ترجمه

دکتر علی حائریان اردکانی
مهندس فاتح فاضلی

Ragone, David V.

راگون، دیوید، ۱۹۳۰-

ترمودینامیک مواد / دیوید و. راگون؛ ترجمه علی حائریان اردکانی، فاتح فاضلی. - مشهد: دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۷۸.

۲۹۷ ص: مصور، جدول، نمودار. - (انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد: ۲۵۸).

(ISBN: 964-6335-60-8)

۱۰۵۰۰ ریال

فهرست نویسی بر اساس اطلاعات فیبا.

Thermodynamics of Materials.

عنوان اصلی:

کتابنامه.

۱. مواد صنعتی. - خواص حرارتی. ۲. ترمودینامیک. الف. حائریان اردکانی، علی،

۱۳۲۵- مترجم. ب. فاضلی، فاتح، ۱۳۴۷- مترجم. ج. دانشگاه فردوسی مشهد.

د عنوان.

۵۳۶/۷

۴ ت ۲ ر / ۵۲ / ۴۱۸ TA

۱۳۷۸

م ۷۸-۲۰۹۶۳

کتابخانه ملی ایران



دیوید راگون

ترمودینامیک مواد

ترجمه

علی حائریان اردکانی - فاتح فاضلی

وزیری، ۲۹۸ صفحه، ۲۰۰۰ نسخه: چاپ اول، زمستان ۱۳۷۸

امور فنی و چاپ: مؤسسه چاپ و انتشارات دانشگاه فردوسی

بها: ۱۰۵۰۰ ریال

ISBN 964-6335-60-8

شابک ۹۶۴-۶۳۳۵-۶۰-۸

فهرست مطالب

۱۱	پیش‌گفتار مؤلف
۱۳	پیش‌گفتار مترجمان
۱۵	فصل اول - ترمودینامیک
۱۵	۱-۱ قانون اول
۱۵	۱-۱-۱ دستگاه و محیط
۱۶	۱-۱-۲ گرما و کار
۱۶	۱-۱-۳ برگشت‌پذیری
۱۶	۱-۱-۴ انرژی درونی
۱۶	۱-۱-۵ تابعهای حالت
۱۷	۱-۱-۶ قانون اول
۱۷	۱-۱-۷ آنتالپی
۱۷	۱-۱-۸ خواص ذاتی و اندازه‌ای و نشانه‌ها
۱۸	۱-۱-۹ گنجایش گرمایی
۱۸	۱-۱-۱۰ گاز ایده‌آل
۱۹	۱-۱-۱۱ آنتالپی تشکیل
۱۹	۲-۱ آنتروپی و قانون دوم
۲۰	۲-۱-۱ آنتروپی پابرجا نیست
۲۰	۲-۲-۱ تغییرات آنتروپی

۲۱	تغییرات آنتروپی در واکنشهای شیمیایی و قانون سوم	۳-۲-۱
۲۲	رابطه‌های بین خواص	۳-۱
۲۲	انرژی‌های آزاد	۱-۳-۱
۲۳	رابطه‌های ماکسول	۲-۳-۱
۲۳	پتانسیل‌های شیمیایی	۳-۳-۱
۲۴	کمیت‌های مولی جزئی	۴-۳-۱
۲۵	تعریف‌های دیگر	۵-۳-۱
۲۵	تعادل	۴-۱
۲۶	فعالیت ترمودینامیکی	۵-۱
۲۷	تعادل شیمیایی	۶-۱
۲۷	پیل‌های الکتروشیمیایی	۷-۱
۲۸	محلولها	۸-۱
۲۸	محلولهای ایده‌آل	۱-۸-۱
۲۹	عدم اختلاط	۲-۸-۱
۲۹	محلولهای با قاعده	۳-۸-۱
۳۲	نقاط اسپینودال	۴-۸-۱
۳۴	رابطه گیبس - دوم	۵-۸-۱
۳۴	قانون فازها	۹-۱
۳۵	مسائل	

فصل دوم - ترمودینامیک آماری

۴۷	حالت کلان و حالت خرد	۱-۲
۵۰	فرضیه بولتزمن	۲-۲
۵۰	آنتروپی اختلاط	۳-۲
۵۱	دستگاههای در دمای ثابت و نمونه کانونیکال	۴-۲
۵۲	توزیع بولتزمن	۵-۲
۵۳	تابع افراز	۶-۲

۵۳	۷-۲ تبهگنی
۵۵	۸-۲ تمیزپذیری ذرات
۵۵	۹-۲ گاز ایده آل
۵۷	۱۰-۲ توزیع ماکسول - بولتزمن : گاز ایده آل
۵۸	۱۱-۲ توزیع فرمی - دیراک
۵۹	۱۲-۲ پخش : رابطه لانگمویر
۶۴	۱۳-۲ مسیر آزاد میانگین
۶۷	۱۴-۲ نفوذ در گازها
۷۳	۱۵-۲ کشسانی لاستیک
۸۵	مراجع
۸۵	پیوست ۲ الف
۸۷	پیوست ۲ ب محاسبه K
۸۷	پیوست ۲ پ محاسبه x^2
۸۸	مسائل

۹۳	فصل سوم - نقصهای جامدات
۹۴	۱-۳ عیبهای نقطه‌ای سازه‌ای در بلورهای اولیه
۹۸	۲-۳ جاهای خالی : تأیید تجربی
۱۰۰	۳-۳ اندرکنش بین جاهای خالی و ناخالصی‌ها
۱۰۲	۴-۳ اندرکنش بین نقصها و ناخالصی‌ها
۱۰۵	۵-۳ عیبهای الکترونی
۱۰۹	۶-۳ نقص در ترکیبهای یونی
۱۱۱	۷-۳ نقص فرنکل
۱۱۳	۸-۳ نقصهای شاتکی - واگنر
۱۱۴	۹-۳ اندرکنش بین نقصها
۱۱۶	۱۰-۳ نقصهای ذاتی و غیرذاتی در بلورهای یونی
۱۱۹	۱۱-۳ تعیین تجربی نوع نقص

۱۲۲	۱۲-۳ غیراستوکیومتری
۱۲۴	مراجع
۱۲۵	مسائل

۱۲۹	فصل چهارم - سطوح و فصل مشترکها
۱۳۰	۱-۴ انرژی سطحی - کشش سطحی
۱۳۱	۲-۴ محاسبه تقریبی انرژی سطحی در جامدات
۱۳۴	۳-۴ اثر انحنای سطح
۱۳۸	۴-۴ فشار بخار
۱۳۹	۵-۴ قابلیت انحلال ذرات کوچک
۱۴۱	۶-۴ دمای ذوب ذرات کوچک
۱۴۴	۷-۴ اندازه گیری انرژی سطحی
۱۴۶	۸-۴ انرژی سطحی در جامدات
۱۴۸	۹-۴ نسبت انرژی های سطحی
۱۴۹	۱۰-۴ خیس شدن سطوح
۱۵۰	۱۱-۴ انرژی سطحی و جدایش ناخالصی ها در فصول مشترک (هم دمای جذب سطحی گیبس)
۱۵۳	۱۲-۴ جذب روی جامدات (هم دماهای جذب)
۱۵۵	۱۳-۴ شکل تعادلی یک بلور
۱۵۸	۱۴-۴ اثر دما بر انرژی سطحی
۱۵۹	مراجع
۱۵۹	مسائل

۱۶۵	فصل پنجم - نفوذ
۱۶۵	۱-۵ قانون اول فیک
۱۷۱	۲-۵ قانون دوم فیک
۱۷۸	۳-۵ اثر گرکندال
۱۸۲	۴-۵ تحرک

۱۸۶	۵-۵ نفوذ در جامدات یونی
۱۸۷	۶-۵ وابستگی حرارتی نفوذ
۱۹۰	۷-۵ مسیرهایی با قابلیت نفوذ زیاد
۱۹۴	۸-۵ تشکیل ترکیبات
۱۹۶	۹-۵ تحلیل بولتزمان - مانتانو
۱۹۹	مراجع
۱۹۹	پیوست ۵ الف : تابع خطا
۲۰۱	مسائل

۲۰۷	فصل ششم - دگرگونی‌ها
۲۱۰	۱-۶ انواع دگرگونی‌های نفوذی
۲۱۳	۲-۶ جوانه‌زنی هموژن
۲۱۴	۳-۶ توزیع اندازه جوانه‌ها
۲۱۸	۴-۶ فوق تبرید
۲۲۰	۵-۶ جوانه‌زنی هتروژن
۲۲۴	۶-۶ نرخ جوانه‌زنی
۲۲۶	۷-۶ رشد فاز دگرگون‌شده
۲۲۸	۸-۶ دگرگونی‌های اسپینودال
۲۳۳	مراجع
۲۳۳	پیوست ۶ الف
۲۳۵	مسائل

۲۳۷	فصل هفتم - سینتیک واکنشها
۲۳۸	۱-۷ سرعت یک واکنش
۲۳۹	۲-۷ مرتبه واکنشها
۲۴۱	۳-۷ ثابت واکنش : و رابطه آن با ثابت سرعت واکنش
۲۴۲	۴-۷ واکنشهای مرتبه اول

۲۴۴	۵-۷ واکنشهای مرتبهٔ اول با سرعتهای رفت و برگشت
۲۴۹	۶-۷ واکنشهای مرتبهٔ بالاتر
۲۵۱	۷-۷ واکنشهای متوالی
۲۵۲	۸-۷ وابستگی سرعت واکنش به دما
۲۵۶	۹-۷ واکنشهای هتروژن
۲۶۱	۱۰-۷ سینتیک دگرگونی‌های حالت جامد
۲۶۵	مراجع
۲۶۵	مسائل

فصل هشتم - ترمودینامیک غیر تعادلی

۲۷۱	۱-۸ ایجاد آنتروپی
۲۷۳	۲-۸ نیروها و شارها
۲۷۶	۳-۸ روابط اونسگیز
۲۷۷	۴-۸ نفوذ حرارتی
۲۷۸	۵-۸ مهاجرت برقی
۲۸۱	۶-۸ اثرات حرارتی - برقی
۲۸۴	مراجع
۲۹۱	پیوست ۸ الف
۲۹۱	فهرست راهنما

پیش‌گفتار مؤلف

این جلد کتاب (جلد دوم)، یک کتاب درسی برای قسمت دوم درس شیمی فیزیک مواد است که در سطح کارشناسی در دو نیمسال متوالی تدریس می‌شود. جلد اول به قوانین ترمودینامیک، رابطه‌های خواص مواد، تعادل، نمودارهای فازي و معرفی ترمودینامیک آماری اختصاص یافته است.

در فصل اول این جلد اصول ترمودینامیک مرور می‌شود. فصل دوم با مروری بر اصول ترمودینامیک آماری آغاز می‌گردد و پس از آن پدیده‌های سینتیکی مانند تبخیر از سطح، میانگین پویش آزاد مولکولهای گازها، نفوذ و رفتار تنش- کرنش الاستومرها بررسی می‌شود. فصل‌های بعدی در مورد ترمودینامیک نقصها و فصل مشترکهاست. قسمت آخر کتاب با پدیده‌های سینتیک در حالت جامد مانند نفوذ، هسته‌گذاری، تجزیه اسپینودال و سینتیک واکنشها سروکار دارد. یک فصل کتاب در مورد ترمودینامیک عدم تعادل است، چرا که این مبحث مقدمه‌ای بر چندین موضوع مورد علاقه دانشجویان رشته‌های علم مواد و مهندسی است. در این فصل اثر سبیک* (ترموکوپلها)، اثر پیلتر**، نفوذ گرمایی (که در مواد در معرض شیب حرارتی مشاهده می‌شود) و جابه‌جایی الکترونی (پدیده‌ای که به دفعات در ریز مدارهای الکترونیکی مشاهده می‌شود)، بررسی می‌گردد.

* Seebeck

** Peltier

از آنجا که نیمی از این کتاب به سینتیک اختصاص دارد، عنوان این جلد، ترمودینامیک، جلد ۲، ممکن است غیر عادی به نظر برسد. ممکن است گفته شود که بررسی پدیده تعادل را باید ترمواستاتیک خواند زیرا با حالت‌هایی که تغییر نمی‌کنند سرو کار دارد. در این صورت، ترمودینامیک باید دانش بررسی حالت‌های تغییرکننده باشد. برای پرهیز از یک عنوان پیچیده غیرضروری، نام ترمودینامیک برای هر دو جلد انتخاب گردید.

در تدوین این کتاب از کوشش همکارانم پروف‌سور کرک کولن براندر* و پروف‌سور دیوید روی لانس** و دیگر همکارانی که مرا در تصحیح، مقابله و اصلاحات کتاب یاری کرده‌اند صمیمانه سپاسگزاری می‌کنم.

پیش‌گفتار مترجمان

ترمودینامیک که دانش مطالعه انرژی و تبدیل آن به انواع دیگر انرژی است، در تمام زمینه‌های علوم و مهندسی کاربرد دارد. به طور کلی باید توجه نمود که کتابهای درسی بنیادی ترمودینامیک، برای دانشجویان هر رشته با هدفهای حرفه‌ای مشخص تدوین نمی‌شوند، از سوی دیگر بررسی عمومی ترمودینامیک برای اکثر دانشجویان رشته‌های مهندسی علوم با گرایش‌های حرفه‌ای خاص بیش از اندازه انتزاعی است. این امر به ویژه در مورد دانشجویان مهندسی مواد که به کاربردهای ترمودینامیک در انواع و حالتهای مختلف مواد علاقه‌مند هستند، صدق می‌کند. بنابراین، لازم است مطالب ویژه و کاربردی ترمودینامیک برای هر رشته به صورت اختصاصی در مورد آن رشته تدوین شود. از آن جا که درک مفاهیم ویژه و کاربردی بدون مطالعه اصول بنیادی مقدور نیست، کتاب در دو بخش تهیه شده که بخش اول آن به مفاهیم بنیادی ترمودینامیک اختصاص یافته است. با توجه به این که این بخش کتاب حاوی هیچ مورد ویژه‌ای نیست و این مباحث در کتابهای متعدد ترمودینامیک که بحمدالله اکثر آنها به فارسی برگردانده شده‌اند، یافت می‌شود، بر این اساس مترجمان تصمیم گرفتند کار خود را با ترجمه‌ای بخش دوم که هم اکنون پیش روی است آغاز کنند و در صورت نیاز در فرصت دیگری به ترجمه بخش اول کتاب بپردازند.

مترجمان افتخار دارند که در پنجاهمین سال تأسیس دانشگاه مشهد، این ترجمه را به چاپ می‌رسانند و به پیشگاه دانشجویان و فرهیختگان فارسی زبان تقدیم

می نمایند. امید است که پروردگار متعال این خدمت فرهنگی را با فضل و کرم خویش قبول فرماید و ثواب آن را به همه کسانی که دانشگاه مشهد را بنیاد نهادند، برساند. انه مجیب قریب.

فصل اوّل

ترمودینامیک

بازنگری

در این فصل آن جنبه‌هایی از ترمودینامیک را که در جلد اول این کتاب مورد بررسی قرار گرفته و برای مباحث جلد دوم اهمیت دارند، دوباره بررسی می‌کنیم. علم ترمودینامیک با گرما و کار و تبدیل بین این دو سر و کار دارد. این علم براساس دو قانون طبیعت، قانونهای اول و دوم ترمودینامیک بنا شده است.

۱-۱ قانون اوّل

قانون اول ترمودینامیک به زبان ساده، اصل بقای انرژی است: انرژی را نه می‌توان خلق کرد و نه از بین برد.

۱-۱-۱ دستگاه و محیط

برای استفاده از قانون اول، عالم به دو بخش تقسیم می‌شود، دستگاه و محیط، دستگاه هر بخش از فضا یا ماده است که برای مطالعه جدا شده است. "محیط" همه چیزهای دیگر است. دستگاه ممکن است باز یا بسته باشد. در یک دستگاه باز، ماده

می تواند از دستگاه خارج و یا به آن وارد شود. در یک دستگاه بسته هیچ ماده ای وارد یا خارج نمی شود.

۲-۱-۱ گرما و کار

انرژی جابه جا شده بین دستگاه و محیط به دو نوع طبقه بندی می شود: گرما (Q) و کار (W)، گرما انرژی جابه جا شده بین دستگاه و محیط در اثر اختلاف دماست. کار همه گونه های دیگر انرژی جابه جا شده بین دستگاه و محیط است. علامت جبری گرما هنگامی که از محیط به درون دستگاه جاری می شود، مثبت است. عبارت کار هنگامی مثبت است که کار از سوی محیط بر دستگاه انجام می شود.

۳-۱-۱ برگشت پذیری

فرآیندی برگشت پذیر است که بتوان بدون اثر مشهود، به حالت اولیه دستگاه برگشت.

۴-۱-۱ انرژی درونی

انرژی دستگاه را می توان به سه نوع تقسیم بندی کرد: انرژی درونی، انرژی جنبشی، و انرژی پتانسیل. در جلد دوم این کتاب در درجه اول با تغییرات مواد، مستقل از عبارتهای انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل، سر و کار داریم. در نتیجه در معادله های موازنه انرژی، عبارتهای انرژی پتانسیل و جنبشی حذف می شوند. انرژی درونی دستگاه تابع کمیت های ذاتی یا خواص مواد دستگاه مانند ترکیب و شکل فیزیکی و همچنین متغیرهای محیطی (دما، فشار، میدان برقی، میدان مغناطیسی و غیره) است.

۵-۱-۱ تابعهای حالت

تمام ساختار ترمودینامیک بر مفهوم حالت های تعادل و این اصل بنا شده است که تغییر در مقدار کمیت های ترمودینامیکی (مانند انرژی درونی) بین دو حالت تعادل، تابع

مسیر ترمودینامیکی برای رفتن دستگاه از یک حالت به حالت دیگر نیست. تغییر به وسیله حالت‌های تعادل پایانی و آغازین دستگاه تعریف می‌شود. انرژی درونی یک تابع حالت است، در نتیجه:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1-1)$$

کار و گرما برخلاف انرژی درونی، تابع‌های حالت نیستند و مقادیرشان در یک جابه جایی تابع مسیر طی شده است.

۱-۱-۶ قانون اول

شکل دیفرانسیلی قانون اول ترمودینامیک برای یک دستگاه بسته که تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل ندارد، به قرار زیر است:

$$\delta Q + \delta W = dU \quad (2-1)$$

کاربرد نشانه δ برای Q, W برای یاد آوری این نکته است که این دو کمیت تابع‌های حالت نیستند.

۱-۱-۷ آنتالپی

هنگامی که یک ماده در فشار ثابت گرم یا سرد شود و به جز کار فشار - حجم حاصل از انقباض یا انبساط، کار دیگری بر روی آن یا به وسیله آن انجام نشود، داریم:

$$\delta Q = dU + P dV = d(U + PV) = dH \quad (3-1)$$

که در این جا H که $U + PV$ تعریف می‌شود، آنتالپی دستگاه است.

۱-۱-۸ خواص ذاتی و اندازه‌ای و نشانه‌ها

خواص یک دستگاه یا بخشی از آن، بر حسب آن که تابع اندازه دستگاه باشند، اندازه‌ای یا ذاتی هستند. خواص اندازه‌ای تابع اندازه دستگاهند، ولی خواص ذاتی تابع آن نیستند.

در این کتاب، یک خاصیت ویژه ترمودینامیکی با رسم یک خط در زیر نماد آن خاصیت مشخص شده است، یعنی خاصیت به ازای واحد جرم، و یا در مورد واکنشهای شیمیایی و محلولها به ازای یک مول است.

$$\underline{U} = \frac{U}{m} \quad (۴-۱)$$

انرژی درونی U یک خاصیت اندازه‌ای، و انرژی درونی ویژه \underline{U} یک خاصیت ذاتی است.

۹-۱-۱ گنجایش گرمایی

به طور کلی، گنجایش گرمایی ویژه یک ماده در شرایطی که متغیر فیزیکی I ثابت نگاه داشته شود، از این قرار است:

$$C_I = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_I \quad (۵-۱)$$

در این جا زیر نشانه گنجایش گرمایی خط کشیده شده، زیرا روشن است که منظور گنجایش گرمایی ویژه است که واحد آن ژول بر مول درجه کلوین $[J/mol.K]$ است. با استفاده از این تعریف، گنجایش گرمایی یک ماده در حجم ثابت برابر است با:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (۶-۱)$$

گنجایش گرمایی در فشار ثابت برابر است با:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (۷-۱)$$

۱۰-۱-۱ گاز ایده آل

معادله حالت یک گاز ایده آل که فشار (P)، دما (T)، حجم (V) و تعداد مولها (n) را به هم مربوط می‌کند، از این قرار است:

$$PV = nRT \quad (۸-۱)$$

که در این جا R ثابت عمومی گازها و برابر با ۸/۳۱۴ ژول بر مول درجه کلوین است.

۱-۱-۱ آنتالپی تشکیل

آنتالپی مانند انرژی درونی، یک تابع حالت است. در نتیجه تغییر آنتالپی بین دو حالت (ΔH) برابر است با:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (9-1)$$

در جدولهای ترمودینامیکی، آنتالپی عناصر در حالت تعادلشان در دمای ۲۹۸ °K و فشار یک اتمسفر، صفر فرض شده است. آنتالپی تشکیل یک ترکیب ($\Delta H_{f,298}$) در ۲۹۸ °K، مقدار تغییر آنتالپی هنگامی که یک مول ترکیب از عناصر سازنده اش در ۲۹۸ °K به دست می آید، است. تغییر آنتالپی در یک واکنش شیمیایی در ۲۹۸ °K حاصل جمع آنتالپی های تشکیل محصولات منهای آنتالپی های تشکیل مواد اولیه در ۲۹۸ °K است.

$$\Delta H_{298} = \sum_{\text{products}} n_p \Delta H_{f,p,298} - \sum_{\text{reactants}} n_r \Delta H_{f,r,298} \quad (10-1)$$

که در این جا n_p, n_r به ترتیب تعداد مولهای محصول و مواد اولیه، و عبارتهای $\Delta H_{f,298}$ آنتالپیهای مولی تشکیل مواد یا عناصر درگیر هستند.

$$\Delta H_T = \sum_{\text{products}} n_p \Delta H_{f,p,T} - \sum_{\text{reactants}} n_r \Delta H_{f,r,T} \quad (11-1)$$

تغییر آنتالپی در یک واکنش شیمیایی در دمای T نسبت به دمای ۲۹۸ °K برابر است با:

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^T C_p dT \quad (12-1)$$

(تغییر آنتالپی در اثر تغییرات فاز بین ۲۹۸ °K و T) +

۲-۱ آنتروپی و قانون دوم

طبق تعریف، تغییر آنتروپی (dS) یک دستگاه در اثر جابه جایی گرما از دستگاه یا

به آن، برابر است با،

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (13-1)$$

که در این جا δQ_{rev} ، گرمای جا به جا شده برگشت پذیر در دمای T است. آنتروپی (S) یک تابع حالت است. قانون دوم برای یک دستگاه بسته به قرار زیر است:

$$dS = \frac{\delta Q_{actual}}{T} - \frac{\delta l w}{T} \quad (14-1)$$

که در این جا $\delta l w$ کار از دست رفته یا برگشت ناپذیری فرایند، نشانگر تفاوت بین کار برگشت پذیری است که می توانست در یک فرایند انجام شود، و کاری که واقعاً انجام شده است.

۱-۲-۱ آنتروپی پابرجانیت

در فرایندهای طبیعی، آنتروپی بر خلاف انرژی عموماً پابرجا نیست. آنتروپی فقط در فرایندهای برگشت پذیر پابرجاست.

۱-۲-۲ تغییرات آنتروپی

تغییر آنتروپی ویژه یک ماده که در فشار ثابت بین دو دمای T_1 و T_2 گرم شده باشد، و با فرض این که بین این دو دما تغییر فاز صورت نگرفته باشد، برابر است با:

$$\underline{S}_2 - \underline{S}_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (15-1)$$

تغییر آنتروپی ویژه در یک تغییر فاز مانند ذوب $\Delta \underline{S}_m$ را می توان هنگامی که فرایند برگشت پذیر است، در دمای ذوب محاسبه کرد. در فشار ثابت، گرمای افزوده شده به دستگاه برای ذوب یک مول ماده است که گاهی اوقات به صورت L (گرمای نهان ذوب) نوشته می شود لذا:

$$\Delta \underline{S}_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} = \frac{L}{T_m} \quad (16-1)$$

جهت محاسبه تغییرات آنتروپی برای واکنشهای برگشت ناپذیر مانند انجماد

یک مایع در دمایی زیر دمای تعادل ذوب آن لازم است یک مسیر برگشت پذیر بین حالت‌های آغازین و پایانی دستگاه مشخص شده و تغییرات آنتروپی در طول مسیر محاسبه شود. اگر مانند حالت بالا، ماده در دمای $T < T_m$ منجمد شود، داریم:

$$\Delta \underline{S}_T = \int_T^{T_m} \frac{C_{p,l}}{T} dT + \frac{L}{T_m} + \int_{T_m}^T \frac{C_{p,s}}{T} dT \quad (17-1)$$

این رابطه را به شکل زیر هم می‌توان نوشت:

$$\Delta \underline{S}_T = \frac{L}{T_m} + \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

که در این جا $\Delta C_p = C_{p,l} - C_{p,s}$ است.

اگر گنجایش گرمایی مایع و جامد مساوی باشند $\Delta C_p = 0$ ، آنتروپی انجماد با دما تغییر نخواهد کرد. همین قاعده در مورد انتالپی ذوب (L) نیز درست است. در این صورت، انرژی آزاد گیبس ذوب برابر است با:

$$\Delta \underline{G}_m = L - T \left(\frac{L}{T_m} \right) = L \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) = \frac{L}{T_m} (T_m - T)$$

۱-۲-۳ تغییرات آنتروپی در واکنشهای شیمیایی و قانون سوم

طبق قانون سوم ترمودینامیک، در هر واکنش شیمیایی بین فقط عناصر یا ترکیبهای استوکیومتریک خالص بلورین، تغییر آنتروپی در دمای صفر مطلق، صفر است.

$$\Delta S_0^0 = 0 \quad (18-1)$$

بالا نویس درجه برای نماد نشانگر این است که با مواد در حالت استانداردشان سروکار داریم که در این مورد مواد یا ترکیبهای استوکیومتریک خالص بلورین در فشار استاندارد یک اتمسفر است. پانویس نشانگر دمای صفر کلون است.

آنتروپی‌های استاندارد در 298 K در جدولهای ترمودینامیکی ثبت شده‌اند و

برابرند با:

$$\underline{S}_{298} = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} \quad (19-1)$$

(تغییر آنتروپی در اثر تغییرات فاز بین صفر و 298 K) +

تغییر آنتروپی در یک واکنش شیمیایی در 298°K برابر است با:

$$\Delta S_{298} = \sum_{\text{products}} n_p S_{p,298} - \sum_{\text{reactants}} n_r S_{r,298} \quad (20-1)$$

۱-۳-۱ رابطه‌های بین خواص

بر اساس قانونهای اول و دوم، می‌توان رابطه‌های بین خواص ترمودینامیکی را معلوم کرد.

$$dU = T dS + \delta w_{\text{rev}} \quad (21-1)$$

که در این جا δw_{rev} همه عبارتهای کار را شامل می‌شود از جمله اثرات انقباض (یا انبساط)، سطح، برقی، و تنش.

$$\delta w_{\text{rev}} = -P dV + \gamma dA + \epsilon dq + F dl + \dots \quad (22-1)$$

اگر برای راحتی فرض کنیم عبارت $P-V$ همه عبارتهای کار را در بر می‌گیرد، داریم:

$$dU = T dS - P dV \quad (23-1)$$

اگر این رابطه را با تعریف آنتالپی ($H=U+PV$) ترکیب کنیم، خواهیم داشت:

$$dH = T dS + V dP \quad (24-1)$$

۱-۳-۱ انرژیهای آزاد

انرژیهای آزاد هلمهولتز^۱ (F) و گیبس (G) از این قرارند:

$$F \equiv U - TS \quad (25-1)$$

و

$$G \equiv H - TS \quad (26-1)$$

پس :

$$dF = -S dT - P dV \quad (۲۷-۱)$$

و

$$dG = -S dT + V dP \quad (۲۸-۱)$$

۲-۳-۱ رابطه های ماکسول

اگر dz یک دیفرانسیل کامل باشد، داریم :

$$dZ = M dx + N dy$$

در نتیجه :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (۲۹-۱)$$

این رابطه به این دلیل که ترتیب مشتق گیری تابع Z نسبت به X و Y در جواب تأثیری ندارد، درست است.

از این روش می توان برای مشتقهای G, F, H, U (رابطه های ۲۳-۱، ۲۴-۱، ۲۷-۱ و ۲۸-۱) استفاده کرد. به عنوان مثال برای dG داریم :

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (۳۰-۱)$$

۳-۳-۱ پتانسیل های شیمیایی

افزودن مواد (n_i) به دستگاه را می توانیم با اضافه کردن عبارتهایی به رابطه های بالا، منظور کنیم. به عنوان مثال، می توانیم رابطه هایی برای G بر حسب P, T و n_i به شرح زیر بنویسیم:

$$G = G(T, P, n_i)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i \quad (۳۱-۱)$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i \quad (۳۲-۱)$$

پتانسیل شیمیایی (μ_i) به صورت زیر تعریف می شود:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (33-1)$$

پس:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (34-1)$$

رابطه های مشابه را می توان برای انرژی آزاد هلمهولتز، آنتالپی و انرژی درونی نوشت، مثلاً:

$$dF = -S dT - P dV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} dn_i \quad (35-1)$$

می توان نشان داد که همه این پتانسیل های شیمیایی با هم برابرند، یعنی:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} dn_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j \neq n_i} dn_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i} dn_i = \mu_i \quad (36-1)$$

اگر جزء i یک یون با ظرفیت z' باشد، پتانسیل الکتروشیمیایی $\bar{\mu}_i$ ، برابر است با:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z' \mathcal{F} \phi$$

که در این جا \mathcal{F} ثابت فاراده و Φ پتانسیل برقی است.

۱-۳-۴ کمیت های مولی جزئی:

یک کمیت مولی جزئی، مشتق جزئی آن کمیت نسبت به مقدار ماده (معمولاً بر حسب مول) در دما و فشار ثابت و مقادیر ثابت بقیه مواد دستگاه است. به عنوان مثال پتانسیل مولی جزئی آنتالپی ماده i برابر است با:

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (37-1)$$

نکته مهمی که باید به خاطر سپرد این است که به جز در مورد انرژی آزاد گیبس، کمیت های مولی جزئی مواد مساوی پتانسیل شیمیایی شان نیست.

۱-۳-۵ تعریفهای دیگر

ضریب انبساط حجمی گرمایی یک ماده α_v به صورت زیر تعریف می شود:

$$\alpha_v \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (۱-۳۸)$$

قابلیت تراکم ایزوترمال یک ماده β_T ، برابر است با:

$$\beta_T \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (۱-۳۹)$$

۱-۴ تعادل

دو حالت در صورتی در تعادلند که نتوان با تغییر دستگاه بین این دو حالت هیچ گونه کار برگشت پذیر انجام داد. حالت های ۱ و ۲ در صورتی در تعادلند که:

$$\delta w_{\text{rev } 1 \rightarrow 2} = 0 \quad (۱-۴۰)$$

اگر تفاوت انرژی جنبشی یا پتانسیل بین دو حالت نباشد، داریم:

$$\delta w_{\text{rev}} = G_2 - G_1 = 0 \quad (۱-۴۱)$$

برای ماده i (ماده i می تواند یکی از چند جزء دستگاه باشد) که در فشار ثابت در دو حالت وجود دارد:

$$\bar{G}_{i,1} = \bar{G}_{i,2} \quad \text{یا} \quad \mu_{i,1} = \mu_{i,2} \quad (۱-۴۲)$$

در مورد یک دستگاه بسته در حجم ثابت:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq n_i, \text{state } 1} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq n_i, \text{state } 2} \quad (۱-۴۳)$$

یا

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} \quad (۱-۴۴)$$

در یک انتقال مرتبه اول یک ماده خالص (انتقالی که مشتقهای اول تابع G در آن جا

ناپوسته باشند)، شیب خط فشار به دما بین دو فاز (رابطه کلایپرون^۱) برابر است با:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{\Delta V} \left(\frac{\Delta H}{T} \right) \quad (۴۵-۱)$$

که در این جا ΔV تغییر حجم مولی و ΔH تغییر آنتالپی مولی در اثر انتقال است. در مورد ذرات هر یک فاز مایع به یک گاز ایده آل:

$$d(\ln P) = - \left(\frac{\Delta H}{R} \right) d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (۴۶-۱)$$

۵-۱ فعالیت ترمودینامیکی

طبق تعریف، فعالیت ترمودینامیکی یک ماده، نسبت فوگاسیته (f) آن ماده به فوگاسیته استاندارد است. f° است.

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (۴۷-۱)$$

تعریف فوگاسیته گاز از این قرار است:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln f_i \quad (۴۸-۱)$$

در شرایطی که اگر $p \rightarrow 0$ ، نسبت f/p برابر ۱ شود.

تغییرات انرژی آزاد جزئی مولی گیس (یا پتانسیل شیمیایی) بین دو حالت برابر است با:

$$\bar{G}_{i,2} - \bar{G}_{i,1} = RT \ln \left(\frac{f_{i,2}}{f_{i,1}} \right) = \mu_2 - \mu_1 \quad (۴۹-۱)$$

این تغییر نسبت به حالت استاندارد به قرار زیر است:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^\circ = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) = RT \ln a_i \quad (۵۰-۱)$$

برای یک ماده خالص، تغییرات انرژی آزاد گیس برای ذوب (تفاوت بین پتانسیل شیمیایی حالت مایع خالص و حالت جامد خالص) برابر است با:

$$\Delta G_{\text{melting}} = \frac{L}{T_m} (T_m - T) = \mu_l^p - \mu_s^p = RT \ln \left(\frac{a_l}{a_s} \right) \quad (51-1)$$

$$\mu_s^p = \mu_l^p - \frac{L}{T_m} (T_m - T) \quad (52-1)$$

که در این جا T_m = دمای ذوب

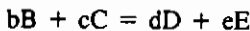
L = انتالپی ذوب (گرمای نهان ذوب) به ازای یک مول

μ_s^p, μ_l^p = پتانسیل‌های شیمیایی مایع و جامد خالص

a_s, a_l = فعالیت‌های ترمودینامیکی مایع و جامد خالص

۶-۱ تعادل شیمیایی

برای یک واکنش شیمیایی:



(53-1)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln J_a$$

که در این جا $J_a = \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c}$

در حالت تعادل $\Delta G = 0$ است، پس:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(J_{a, \text{equilibrium}}) = -RT \ln K_a \quad (54-1)$$

تغییرات ثابت تعادل (K_a) با دما عبارت است از

$$d(\ln K_a) = - \left(\frac{\Delta H}{R} \right) d \left(\frac{1}{T} \right) \quad (55-1)$$

۷-۱ پیل‌های الکتروشیمیایی

پتانسیل الکتریکی دو سر یک پیل \mathcal{E} ، بر حسب تغییرات انرژی آزاد گیبس برای

تمام واکنش از این قرار است:

$$\Delta G = -eZ\mathcal{E} \quad (56-1)$$

که در این جا Z تعداد مولهای الکترون جا به جا شده در تمام واکنش، \mathcal{E} ثابت فاراده برابر

با ۹۶۴۸۰ کولن بر مول (C/mol) است.

اگر همه مواد در حالت استانداردشان باشند:

$$\Delta G^\circ = -\varepsilon^\circ z \mathcal{F} \quad (57-1)$$

هنگامی که مواد درون پیل در حالت استانداردشان نباشند:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \left(\frac{RT}{z \mathcal{F}} \right) \ln J_a \quad (58-1)$$

۸-۱ محلولها

ویژگیهای ترمودینامیکی محلولها، رفتار فازی آنها را تعیین می‌کنند. این خاصیت در بخشهای ۱-۸-۱ تا ۵-۸-۱ تشریح شده است.

۱-۸-۱ محلولهای ایده آل

برای یک محلول ایده آل:

$$f_i = x_i f_{i,pure} \quad (59-1)$$

که در این جا x جزء مولی جزء i است.

اگر حالت استاندارد، ماده خالص فرض شود، داریم:

$$f_i = x_i f_i^\circ \quad (60-1)$$

و فعالیت i مساوی جزء مولی آن در محلول است.

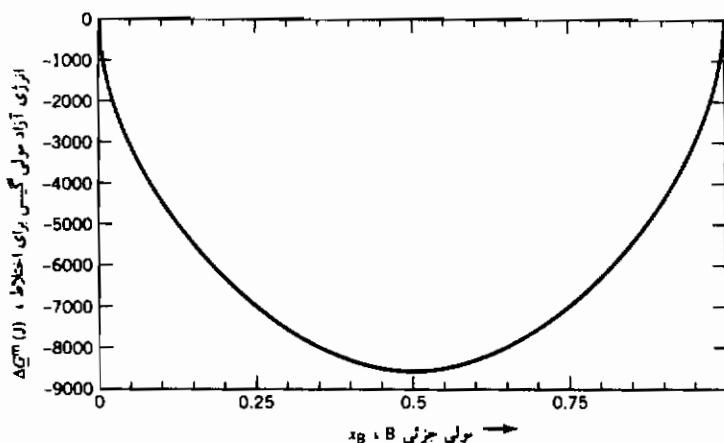
$$a_i = x_i \quad (61-1)$$

انرژی آزاد گیبس مخلوط شدن به ازای هر مول در دستگاه دو تایی A-B (محلول ایده آل) برابر است با:

$$\Delta \underline{G}^m = RT(x_{A,l} \ln x_{A,l} + x_{B,l} \ln x_{B,l}) \quad (62-1)$$

رابطه ۶۲-۱ در شکل ۱-۱ به صورت ترسیمی نمایش داده شده است.

با توجه به شمایل شکل ۱-۱، روشن است که A و B کاملاً در هم محلولند، مگر آن که در اثر انجماد یا ذوب، نمودار قطع شود.



شکل ۱-۱ انرژی آزاد مولی گیبس اختلاط برای یک محلول ایده‌آل در دمای 1500°K .

۲-۸-۱ عدم اختلاط

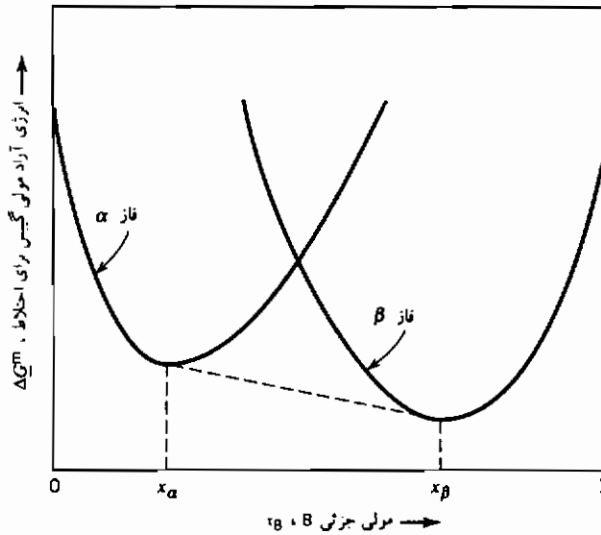
در دستگاه دو تایی A-B، اگر نمودار انرژی آزاد گیبس برای اختلاط برای دو فاز α و β در یک دمای معین مطابق شکل ۲-۱ باشد، دو فاز در آن دما اختلاط ناپذیرند. حدود حلالیت x_{β} و x_{α} از روی مماس مشترک منحنیهای α و β معلوم می‌شود. حلالیت یک فاز ناپایدار بیشتر از حلالیت یک فاز پایدار است. شکل ۳-۱ نمایشگر تغییرات انرژی آزاد گیبس برای اختلاط برای فازهای α ، β و γ بر حسب نسبت اختلاط در دستگاه دو تایی A-B در یک دمای مشخص است. فاز γ ناپایدارتر از فاز β است، زیرا انرژی آزاد گیبس آن بیشتر است. مماس مشترک بین منحنیهای α و γ ، منحنی α را در سمت راست مماس مشترک α - β قطع می‌کند. بنابراین، حلالیت فاز ناپایدار γ بیشتر از فاز β است.

۳-۸-۱ محلولهای باقاعده

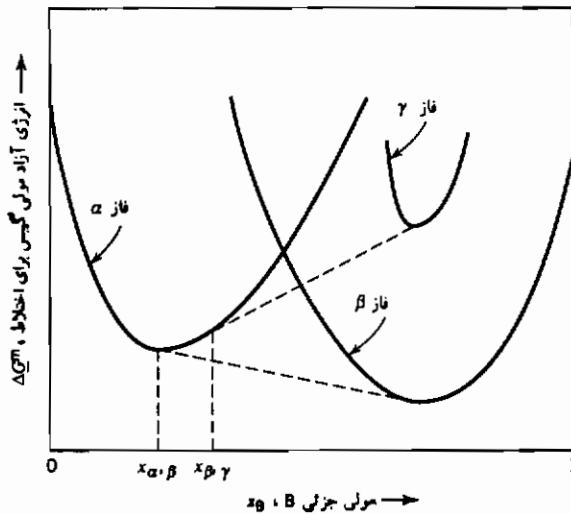
رابطه‌هایی که انرژی آزاد مولی گیبس را برای اختلاط یک محلول باقاعده تشریح

می‌کند، از این قرار است:

$$\Delta \underline{G}^m = \omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (۶۳-۱)$$



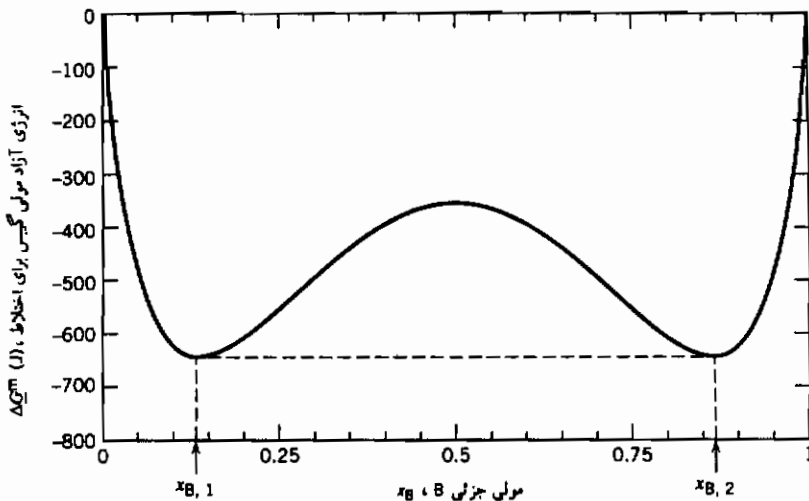
شکل ۲-۱ انرژی آزاد مولی گیبس اختلاط برای فازهای α و β و نمایش عدم اختلاط بین x_α و x_β



شکل ۳-۱ انرژی آزاد مولی گیبس اختلاط برای فازهای α ، β و γ و نمایش حلالیت بیشتر فاز ناپایدار γ نسبت به β .

آخرین عبارت رابطه ۱-۶۳، یعنی $RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ بیانگر انرژی آزاد گیبس برای اختلاط یک محلول ایده آل است. عبارت اول یعنی $x_A x_B \omega$ نمایشگر ایده آل نبودن محلول است. اگر ω مثبت باشد، گرمای اختلاط مثبت است، و انرژی آزاد گیبس برای محلولهای A و B می تواند مطابق شکل ۱-۴ یک نقطه حداقل داشته باشد. مخلوطهایی از A و B که ترکیب کلی شان بین $x_{B,1}$ و $x_{B,2}$ قرار می گیرد، می توانند انرژی آزاد مولی گیبس شان را با تشکیل دو محلول با ترکیبهای $x_{B,1}$ و $x_{B,2}$ به حداقل برسانند، یعنی عدم حلالت نسبی پیدا کنند. موقعیت $x_{B,1}$ و $x_{B,2}$ را می توان با استفاده از روش مماس مشترک که در بخش ۱-۸-۲ تشریح شد، پیدا کرد. در مورد محلولهای باقاعده که انرژی آزاد مولی گیبس اختلاطشان نسبت به نقطه وسط ترکیب متقارن است، می توان نقطه حداقل انرژی آزاد گیبس اختلاط را با یافتن ترکیبی که در آن مشتق جزئی تابع نسبت به x_B صفر است، معین کرد. (یادآوری $x_A = 1 - x_B$):

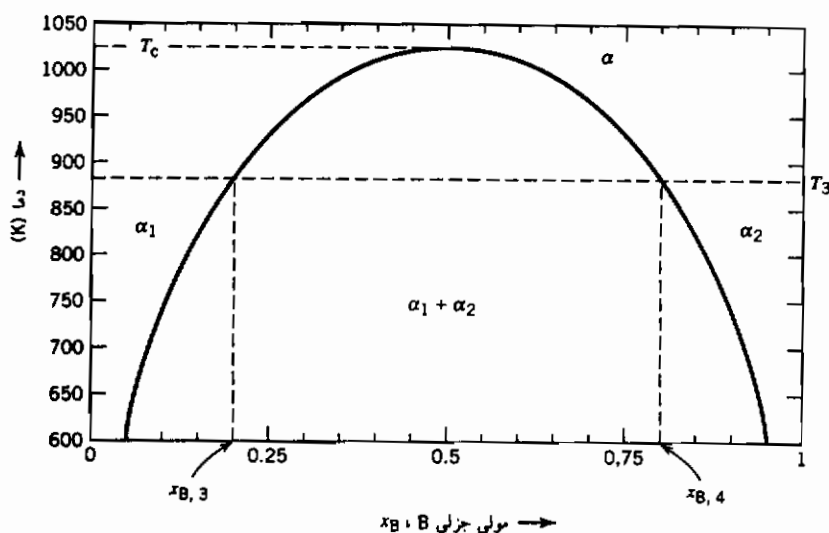
$$\left(\frac{\partial \Delta G^m}{\partial x_B} \right)_T = RT \ln \left(\frac{1 - x_B}{x_B} \right) + \omega(1 - 2x_B) = 0 \quad (۱-۶۴)$$



شکل ۱-۴ انرژی آزاد مولی گیبس اختلاط برای یک محلول باقاعده

در دمای 800°K و $\omega = 17000 \text{ J/mol}$.

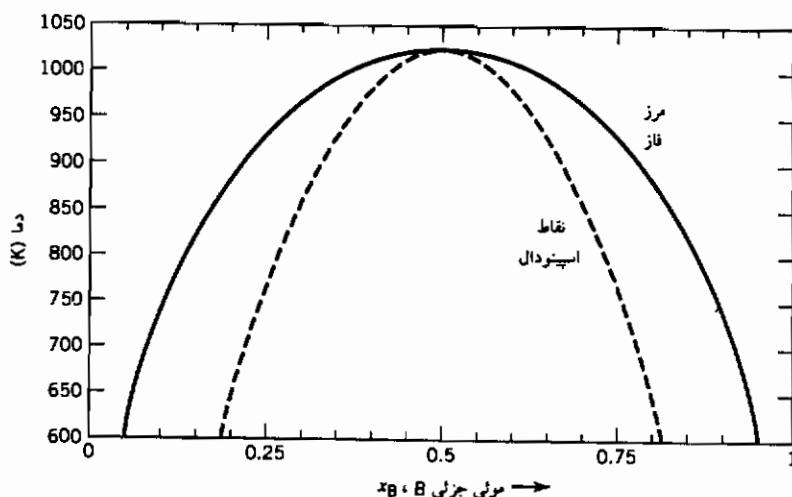
وقتی که حل این مسأله در مقابل دما ترسیم شود، نمودار فازي دستگاه A-B (شکل ۵-۱) است. در این نمودار فازي، ناحیه تک فازي بالای T_c نمایشگر این است که برای این دما، دو ماده A و B کاملاً در هم محلولند. در دماهای زیر T_c ، محلول به دو فاز α_1 و α_2 تقسیم می شود. در نقاط زیر فاصله اختلاط، ترکیب فازها با دما تغییر می کند. به عنوان مثال در T_3 ، ترکیبهای فازي $x_{B,3}$ و $x_{B,4}$ در تعادلند.



شکل ۵-۱ نمودار فازي محلول با قاعده، $\omega = 17000 \text{ J/mol}$.

۴-۸-۱ نقاط اسپینودال

یک ویژگی دیگر رفتار فازي در رابطه با نقاط عطف منحنیهای انرژی آزاد گیبس برای اختلاط نسبت به ترکیب است (یعنی هنگامی که مشتق دوم مساوی صفر می شود، رابطه ۶-۶۵). این نقطه های عطف که به نام نقاط اسپینودال معروفند، در مطالعه دگرگونی فازها حائز اهمیت هستند. مکان هندسی نقاط اسپینودال را می توان مانند شکل ۶-۱، روی نمودار فازي ترسیم کرد.



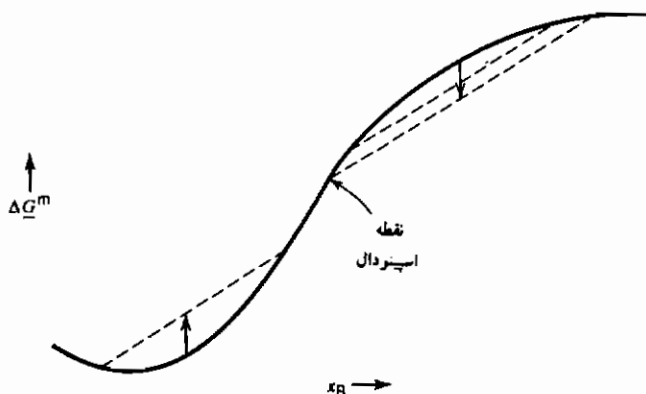
شکل ۱-۶ مرز فاز و نقاط اسپینودال برای یک محلول باقاعده.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G^m}{\partial x_B^2} \right)_T = RT \left(\frac{1}{x_A} - \frac{1}{x_B} \right) - 2\omega = 0 \quad (۱-۶۵)$$

برای درک اهمیت منحنی اسپینودال، نقطه‌ای را در سمت راست منحنی اسپینودال شکل ۱-۷، آن جایی که منحنی انرژی آزاد گیبس برای اختلاط به طرف پایین تقعر دارد، در نظر بگیرید. در این منطقه ممکن است محلول بدون افزایش انرژی آزاد گیبس دستگاه، از طریق تغییرات فزاینده ترکیب، فرایند تجزیه به فازهای تعادلی را آغاز کند. به عبارت دیگر، نوسانهای ترکیب می‌تواند بدون افزایش کلی در انرژی آزاد گیبس، تشدید شود. در منطقه چپ نقطه اسپینودال (نقطه عطف) حالت دیگری برقرار است. در این جا هنگامی که ماده سعی می‌کند به دو فاز تقسیم شود، انرژی آزاد گیبس دستگاه باید پیش از کاهش نهایی، ابتدا افزایش یابد. این تفاوت مسیر انرژی آزاد گیبس هنگام تجزیه، به تفاوت در رفتار دگرگونی فازها منجر می‌شود. در طرف چپ نقطه اسپینودال، دگرگونی ناپیوسته است، ولی در سمت راست آن این گونه نیست.

نقطه اوج فاصله قابلیت اختلاط (اختلاط بحرانی)، نقطه‌ای است که در رابطه

$$۱-۶۵، x_A = x_B و T_c = \omega / 2R است.$$



شکل ۷-۱ رابطه ΔG^m و x_B در طرفین نقطه اسپینودال.

۵-۸-۱ رابطه گیبس - دوهم^۱

در یک محلول دو جزئی، تغییر انرژی آزاد گیبس یک جزء نسبت به جزء دیگر در اثر تغییر ترکیب برابر است با:

$$x_A d\bar{G}_A + x_B d\bar{G}_B = 0$$

(گیبس - دوهم)

یا

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \quad (۶۶-۱)$$

برحسب فعالیت ترمودینامیکی:

$$x_A d(\ln a_A) + x_B d(\ln a_B) = 0 \quad (۶۷-۱)$$

در محلول، اگر ماده محلول B ضریب فعالیت ثابت داشته باشد γ° (تابع قانون هنری باشد)، حلال A همانند یک محلول ایده آل رفتار می کند (تابع قانون راولت است).

۹-۱ قانون فازها

درجات آزادی (F) یک دستگاه طبق رابطه زیر به تعداد فازها (P) و اجزای (C)

موجود در دستگاه مربوط می شود:

$$P + F = C + 2 \quad (۶۸-۱)$$

در مورد دستگاههای چگال که فشار متغیر قابل توجهی نیست:

$$P + F = C + 1 \quad (۶۹-۱)$$

تعداد اجزای یک دستگاه (C)، برابر با تعداد مقوله های شیمیایی دستگاه (N)،
منهای تعداد رابطه های بینشان (R) است:

$$C = N - R \quad (۱-۷۰)$$

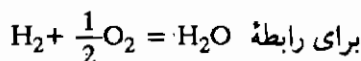
مسائل

۱-۱ با استفاده از داده های زیر، محاسبات خواسته شده را انجام دهید.

(الف) هیدروژن خالص در ۲۹۸°K با هوای خشک در ۲۹۸°K می سوزد.
دمای آدیاباتیک شعله (AFT) را در شرایطی که ۲۰۰ درصد اکسیژن
اضافی (۳ برابر مقدار مورد نیاز استوکیومتری) در مشعل به کار رود،
محاسبه کنید.

(ب) در دمای AFT قسمت الف، درجه پیشرفت واکنش هیدروژن به بخار آب
چقدر است؟ یعنی، چه جزئی از هیدروژن واکنش نکرده باقی می ماند؟
(پ) فرض کنید هیدروژن در ۲۹۸°K با اکسیژن خالص در ۲۹۸°K به نسبت
استوکیومتری سوزانده شود. اگر همه هیدروژن واکنش کند، AFT
چقدر است؟

(ت) در دمای محاسبه شده در قسمت پ، چه جزئی از هیدروژن واکنش می کند؟
(ث) با در نظر گرفتن حالت واکنش، هنگامی که هیدروژن در ۲۹۸°K ، با مقدار
استوکیومتری اکسیژن در ۲۹۸°K بسوزد، AFT چقدر است؟
داده ها:

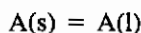


$$\Delta G^\circ = -۲۴۶۰۰۰ + ۵۴/\text{AT} \quad (\text{برحسب ژول})$$

گنجایش گرمایی (J/mol K)	گاز
۳۵	N ₂
۳۵	O ₂
۴۵	H ₂ O
۲۸	H ₂

توجه: گنجایش گرمایی را ثابت فرض کنید.

۲-۱ ذوب شدن ماده A را می توان طبق رابطه زیر نشان داد :



با استفاده از نمادهای زیر:

$$T_m = \text{دمای ذوب تعادلی}$$

$$\Delta H_m = \text{آنتالپی ذوب در } T_m$$

$$\Delta H_m(T) = \text{آنتالپی ذوب در } T$$

$$C_{p,l} = \text{گنجایش گرمایی مایع } A \text{ (ثابت فرض کنید)}$$

$$C_{p,s} = \text{گنجایش گرمایی جامد } A \text{ (ثابت فرض کنید)}$$

(الف) رابطه ای برای نشان دادن تغییرات آنتالپی ذوب با دما استخراج کنید.

(ب) همین کار را برای آنتروپی ذوب، $\Delta S_m(T)$ انجام دهید.

(پ) رابطه ای برای نشان دادن تغییرات انرژی آزاد گیبس ذوب، $\Delta G_m(T)$ با دما استخراج کنید.

(ت) با استفاده از جامد خالص به عنوان حالت استاندارد، تغییرات فعالیت ترمودینامیکی مایع خالص A با دما را مشخص کنید.

۳-۱ فشار بخار آب در 25°C ، $3167/2$ پاسکال است (هنگامی که بخار آب به تنهایی در تعادل با آب مایع باشد).

(الف) فشار بخار آب هنگامی که مایع در فشار 10 اتمسفر باشد چقدر است؟

(ب) اگر آب خالص در فشار $3167/2$ پاسکال به عنوان حالت استاندارد فرض

شود، فعالیت ترمودینامیکی آب در فشار ۱۰ اتمسفر و دمای 25°C

چقدر است؟

توجه: چگالی آب ۱ گرم بر سانتی متر مکعب است.

۴-۱ تنش کششی آهن در شرایط همدمای 298°K از صفر تا 10^8N/m^2 (در حدود

۱۵۰۰۰ psi) بالا می‌رود.

فرض کنید آهن به صورت کشسان از دیاد طول پیدا می‌کند.

(الف) تغییرات آنتروپی آهن را بر حسب ژول بر مول بر درجه کلوین محاسبه کنید.

(ب) کار انجام شده به ازای هر مول آهن را (بر حسب ژول) محاسبه کنید:

(پ) تغییرات انرژی درونی را (بر حسب ژول) محاسبه کنید.

داده‌ها برای آهن:

$$\text{ضریب کشسانی} = 200 \text{ GN/m}^2 = 200 \times 10^9 \text{ N/m}^2$$

$$\text{ضریب انبساط گرمایی خطی} = 11/76 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{چگالی} = 7/87 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{وزن مولکولی} = 55/85 \text{ g/mol}$$

۵-۱ فرایندی برای رسوب دادن اکسید سیلیسیم (SiO_2) در دمای 1800°K روی یک

دیواره پیشنهاد شده است. در این فرایند مخلوطی از پودر بسیار ظریف سیلیسیم

(Si) و اکسید سیلیسیم (هر دو در دمای اولیه 298°K) در یک جریان هوا (در

دمای اولیه 298°K) روی دیواره پاشیده می‌شود. سیلیسیم با اکسیژن هوا واکنش

کرده و اکسید سیلیسیم درست می‌کند. فرض کنید مقدار هوا به گونه‌ای تنظیم شده

باشد که دقیقاً مقدار اکسیژن مورد نیاز برای تبدیل Si به SiO_2 را تأمین کند و

همچنین در طی فرایند هیچ گونه گرمایی از دست نمی‌رود (یعنی فرایند

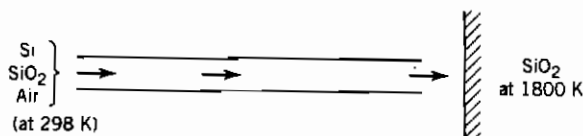
آدیاباتیک).

(الف) برای دستیابی به دمای 1800°K ، چه نسبت مولی بین پودرهای Si و

SiO_2 لازم است؟

(ب) برای تهیه دستورالعمل جهت بخش تولید، جواب قسمت الف را به درصد

وزنی Si در مخلوط تبدیل کنید.



داده‌ها:

آنتالپی (کالری بر مول)		
$H_{1800} - H_{298}$	$\Delta H_{f,298}$	
۲۳/۶۳۷	-۲۱۶/۴۱۷	SiO ₂
۱۱/۷۰۷	۰	N ₂

۱-۶ این مسأله به رابطه‌های ترمودینامیکی دستگاه اورانیوم-کربن مربوط است. فرض

کنید فقط دو ترکیب UC و UC₂ وجود دارند و هر دو ترکیب استوکیومتری هستند.

همچنین فرض کنید این ترکیبها در دمای مورد نظر این مسأله در تعادلند.

(الف) با فرض کربن جامد و اورانیوم گازی ($P = 1$ اتمسفر) به عنوان حالت‌های

استاندارد، فعالیت اورانیوم (در ۲۲۶۳°K) در تعادل با UC₂ و کربن، را

محاسبه کنید.

(ب) با فرض اورانیوم مایع به عنوان حالت استاندارد، قسمت الف را در ۲۲۶۳°K

محاسبه کنید.

(پ) انرژی آزاد گیبس تشکیل UC₂ از اورانیوم مایع و کربن در ۲۲۶۳°K را

محاسبه کنید.

(ت) گرمای تبخیر اورانیوم مایع در ۲۲۶۳°K چقدر است؟

(ث) با استفاده از داده‌های زیر، حدود بالایی و پایینی انرژی آزاد گیبس تشکیل

UC در ۲۲۶۳°K را محاسبه کنید. اورانیوم مایع و کربن جامد را به عنوان

حالت‌های استاندارد در نظر بگیرید.

داده‌ها:

فشار بخار اورانیوم مایع خالص:

$$\log_{(10)} P \text{ (atm)} = 6.027 - \frac{24,040}{T} \text{ (K)}$$

فشار تعادلی اورانیوم روی یک قطعه فشرده شامل UC_2 و کربن از این قرار است:

P(atm)	T(K)
$3/8 \times 10^{-10}$	۲۰۶۳
$1/07 \times 10^{-8}$	۲۲۶۳

توجه: دمای ذوب اورانیوم 1132°C است.

۷-۱ مونوکسید کربن (CO) خالص در هوای خشک با ۵۰ درصد هوای اضافی می سوزد.

(الف) در شرایطی که همه CO واکنش کرده و به CO_2 تبدیل شود، دمای آدیاباتیک شعله (AFT) را محاسبه کنید.

(ب) اگر در واکنش احتراق تعادل برقرار شود، مقدار CO واکنش نکرده در AFT را محاسبه کنید.

(پ) اگر هوای احتراق تا دمای 1298°K پیش گرم شود و در صورتی که همه CO واکنش کند، AFT چقدر است؟

(ت) اگر در واکنش احتراق تعادل برقرار شود، مقدار CO واکنش نکرده در AFT محاسبه شده در قسمت پ چقدر است؟

(ث) اگر هوای احتراق تا دمای 1298°K پیش گرم شده و میزان پیشرفت واکنش شیمیایی نیز در نظر گرفته شود، AFT واقعی چقدر است؟

داده ها:

$$\Delta G_f^\circ = -282300 + 86/81 T \text{ (K)} \quad CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \text{ برای}$$

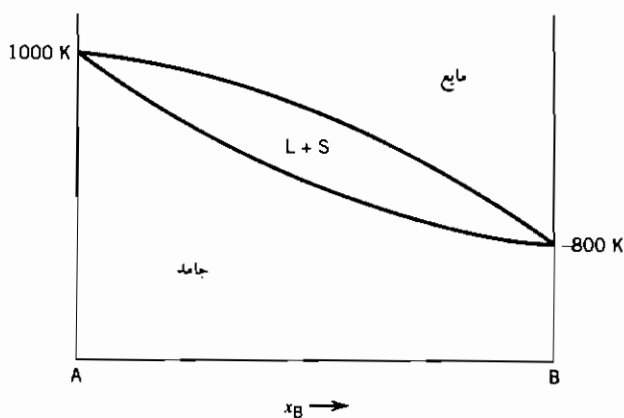
برای این مسأله گنجایش گرمایی گازها را مستقل از دما و مطابق جدول زیر فرض کنید.

گاز	گنجایش گرمایی [J/(mol.K)]
CO	۳۷
O ₂	۳۷
CO ₂	۶۰
N ₂	۳۷

۸-۱ مواد A و B در هر دو فاز مایع و جامد محلولهای ایده آل می سازند. نمودار فازی دستگاه A-B در شکل زیر آمده است. ترکیب مایع و جامد در تعادل با هم در دمای 900°K را بر حسب درصد مولی B مشخص کنید.

داده ها:

ماده	دمای ذوب (K)	گرمای ذوب (ژول بر مول)
A	۱۰۰۰	۸۳۱۴
B	۸۰۰	۶۶۵۱



۹-۱ با استفاده از نمودار فازي زیر، به این سؤالات در مورد دستگاه آلیاژی A-B حاوی ۱۰ درصد مولی B پاسخ دهید.

فرض کنید در همه دماها تعادل برقرار شده باشد.

(الف) ترکیب اولین ماده‌ای که جامد می‌شود (بر حسب درصد مولی B) چیست؟

(ب) ترکیب آخرین مایعی که جامد می‌شود چیست؟

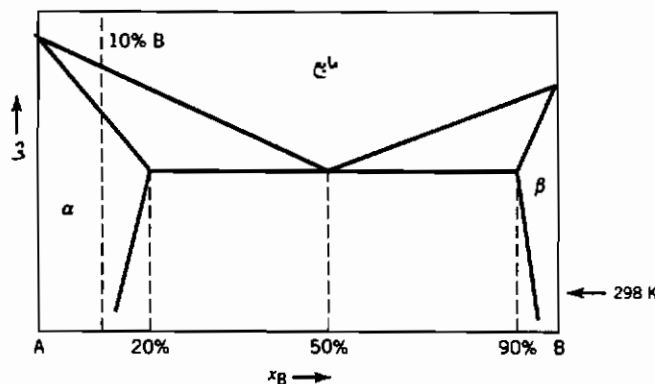
(پ) چه فازي (یا فازهایی) در 298 K وجود دارد (دارند)؟

فرض کنید هنگام انجماد نفوذ در مایع بسیار سریع (نرخ بی نهایت) است و در جامد نفوذ صورت نمی‌گیرد. با افت دما، مقادیر فزاینده جامد تشکیل می‌شوند.

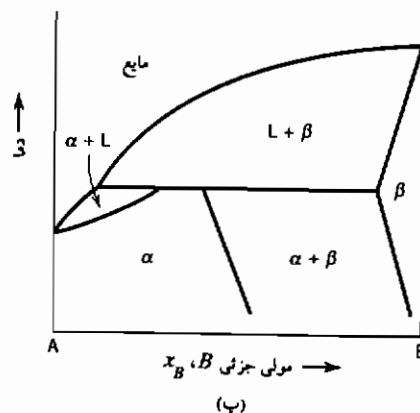
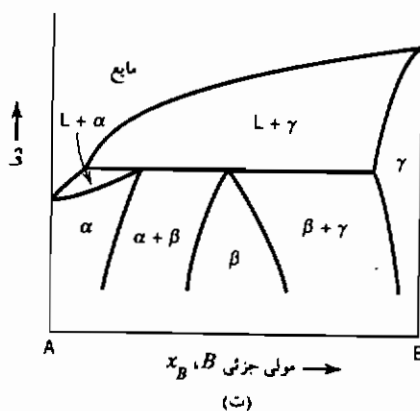
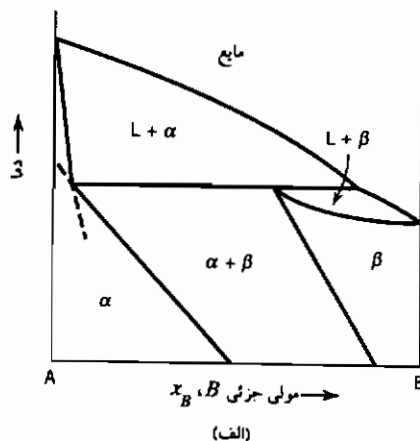
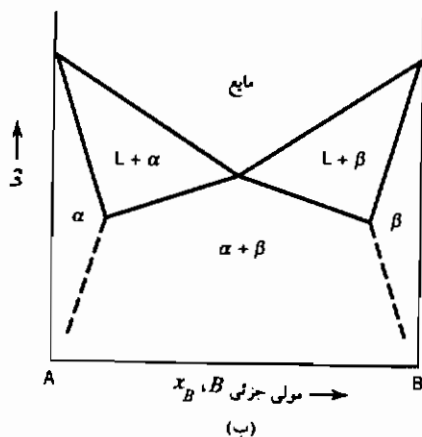
(ت) رابطه‌ای برای تغییر ترکیب مایع باقی مانده (C_l) با جزء ماده منجمد شده استخراج کنید.

(ث) ترکیب آخرین مایعی که جامد می‌شود چیست؟

(ج) چه ریز ساختارهایی در 298 K وجود دارند؟ مقدار هر کدام را مشخص کنید و به صورت α و β اولیه و یوتکتیک فهرست کنید.



۹-۱ در هر یک از نمودارهای فازي دو جزئی شکلهای زیر، یک اشتباه (طبق قانون فازها، در موارد مقتضی) پیدا کنید.



۱۱-۱ نمودارهای فازي سه دستگاه دو تایی A-B ، B-C و C-A رفتار یوتکتیکی ساده بدون حلالیت جامد دارند: A ، B و C یک یوتکتیک سه تایی ساده در دمای 400°C درست می کنند. خطوط هم دمایی مایع به صورت خطهای بریده در مقطع (تصویر از بالا) نمودار سه تایی A-B-C آمده است.

ترکیب کلی یک محلول A-B-C حاوی ۷۰٪ از ماده A ، ۱۰٪ از ماده B و ۲۰٪ از ماده C است.

(الف) ترکیب کلی را روی نمودار پیدا کرده ، با انگ P مشخص کنید.

(ب) طی سرد شدن از دمای 1000°C ، در چه دمایی انجماد آغاز می شود؟

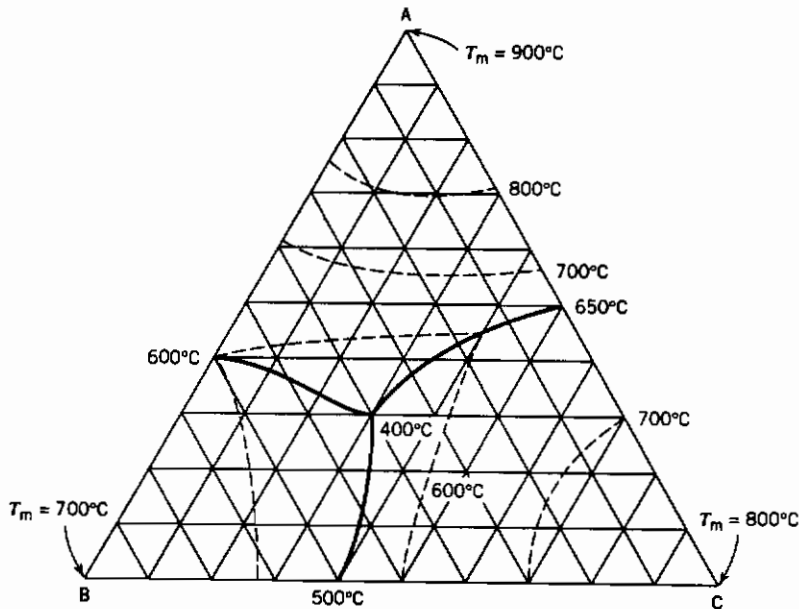
(پ) ترکیب اولین جامد چیست؟

(ت) مسیر ترکیب مایع را در حین انجماد ترسیم کنید.

(ث) ترکیب آخرین ماده‌ای که جامد می‌شود چیست؟

(ج) اگر ماده‌ای شامل ۲۰ درصد A، ۱۵ درصد B، و ۶۵ درصد C از دمای 300°C

گرم شود، در چه دمایی اولین ذوب صورت می‌گیرد؟



۱-۲ نقطه سه گانه دما (و فشاری) است که در آن سه فاز جامد (یخ)، مایع (آب) و بخار با هم در تعادلند. دمای نقطه سه گانه آب $273/16^{\circ}\text{K}$ و فشار آن در حدود $0/006$ اتمسفر است. نقطه ذوب یخ $273/15^{\circ}\text{K}$ یعنی $0/01^{\circ}\text{K}$ پایین تر از نقطه سه گانه است.

دمای ذوب یخ دمایی است که یخ و آب در فشار یک اتمسفر با هم در تعادلند.

تفاوت بین نقطه سه گانه و نقطه ذوب را به صورت کیفی بیان کنید.

داده ها :

$$1/000 \text{ g/cm}^3 = 273/16^{\circ}\text{K} \text{ در مایع در } 273/16^{\circ}\text{K}$$

$$0/917 \text{ g/cm}^3 = 273/16^{\circ}\text{K} \text{ در یخ در } 273/16^{\circ}\text{K}$$

$$6010 \text{ J/mol} = \text{آنتالپی ذوب یخ}$$

حلالیت گاز در آب :

اکسیژن : مول جزئی $3/59 \times 10^{-5}$ در $273/16^\circ\text{K}$ در فشار ۱ اتمسفر اکسیژن

ازت : مول جزئی $1/91 \times 10^{-5}$ در $273/1^\circ\text{K}$ در فشار ۱ اتمسفر ازت

توجه: فرض کنید گازها به شکل مولکولی حل می شوند.

فصل دوم

ترمودینامیک آماری

این فصل شامل مرور کوتاهی بر مطالب فصل ۱۰ جلد اول و سپس بحث برخورد ترمودینامیک آماری با پاره‌ای از پدیده‌های سینتیکی و کشسانی لاستیک است. دو روش برخورد با مطالعه ترمودینامیک وجود دارد، روش کلان (ماکروسکپی) و روش خرد (میکروسکپی). ترمودینامیک کلان که نمونه آن مباحث فصلهای ۱ تا ۹ جلد اول است، با تغییرات نسبی ویژگیهای کلان ماده مانند گرمای تبدیل، فشار، دما، گنجایش گرمایی، چگالی و فشار بخار سروکار دارد. به جز در مورد واکنشهای شیمیایی که معلوم شده است عناصر برای تشکیل مواد مرکب به نسبتهای ساده با هم ترکیب می‌شوند، ترمودینامیک کلان به هیچ‌گونه دانشی در خصوص ماهیت اتمی ماده نیاز ندارد. در مقابل ترمودینامیک خرد کوشش در محاسبه مقادیر مطلق کمیت‌های ترمودینامیکی از طریق میانگین‌گیری آماری خواص اتم‌ها و مولکول‌های منفرد مانند جرم و حجم اتم‌ها، نیروهای پیوند مولکولی و تواتر ارتعاشات آنها دارد. به دلیل این میانگین‌گیری آماری، معمولاً ترمودینامیک خرد، ترمودینامیک آماری خوانده می‌شود. ترمودینامیک کلان می‌تواند وجود مولکول‌ها، پیچیدگی مولکولی و مکانیک کوانتومی را نادیده بگیرد. ترمودینامیک خرد نمی‌تواند خواص یک ماده را پیش‌بینی کند، ولی

می‌تواند آنها را به هم مربوط سازد. ترمودینامیک آماری که به شدت بر مکانیک کوانتومی و ساختار و حرکت مولکولی تکیه دارد^۱، برای محاسبه برخی خواص ماکروسکپی مواد بر اساس رفتار محتویات منفرد دستگاه (اتمها و مولکولها) به کار می‌رود و برداشتی از آن چه در سطح میکروسکپی اتفاق می‌افتد به ما می‌دهد.

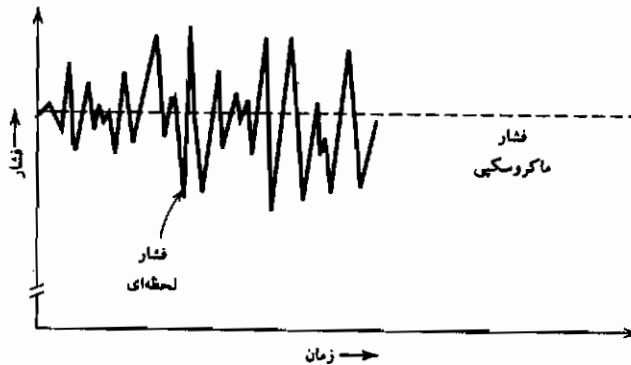
این تصویر ژرف پدیده‌ها در سطح میکروسکپی اطلاعات بیشتری و رای محاسبه کمیت‌های مستقل از زمان تعادل که در مطالعه ترمودینامیک بحث می‌شود به دست می‌دهد، و مبنای مطالعه آهنگهای حرکت مانند نفوذ جرمی، هدایت گرمایی، هدایت برقی، سرعت واکنشهای شیمیایی و دیگر پدیده‌های سینتیکی است.

فکر اساسی در ترمودینامیک آماری این است که حتی هنگامی که یک ماده در مقیاس کلان در تعادل است، در مقیاس میکروسکپی در حالت پویاست. به عنوان مثال خواص کلان یک گاز در حالت تعادل در فشار و دمای ثابت با زمان تغییر نمی‌کند. متغیرهای حالت ترمودینامیک کلان (U, V, T و غیره) ثابتند. لکن در مقیاس میکروسکپی اتمها یا مولکولها در حرکتند و آرایششان به طور پیوسته تغییر می‌کند. به عنوان مثال به فشار وارده از سوی یک گاز به دیواره ظرفش توجه کنید. فشار گاز در اثر نیروی وارد شده از سوی مولکولها بر ظرف هنگام برخورد با دیواره و بازگشت از آن است. اگر می‌توانستیم با وسیله‌ای فشار لحظه‌ای گاز را برای مدتهای بسیار کوتاهی اندازه‌گیری کنیم، نوسانات سریعی در فشار مشاهده می‌کردیم. چیزی که در ترمودینامیک کلان "فشار" خوانده می‌شود، میانگین این فشار در حال نوسان در طول زمان است. این امر به صورت ترسیمی در شکل ۱-۲ نمایش داده شده است، که در آن نوسانات فشار برای تأکید به شکل اغراق آمیز نشان داده شده‌اند.

برای کسب اطلاعات مفید در مورد خواص کلان گازها و یا جامدات، لازم نیست

۱- روش مواجهه با ترمودینامیک آماری در این فصل مبتنی بر نظریه‌های مکانیک کوانتومی مانند ترازهای انرژی کوانتیده است. ولی فکر کوانتومی کردن در ترمودینامیک آماری الزامی نیست. نظریه‌هایی که اساس ترمودینامیک آماری کلاسیک (غیر مکانیک کوانتومی) را تشکیل می‌دهد، پیش از مطرح شدن مکانیک کوانتومی بوده است.

تصویری دقیق از حرکت بر مولکول درون دستگاه داشته باشیم. فقط برخورد آماری کافیهست. برای استفاده از این روش توجه به چند نکته ضروری است.



شکل ۱-۲ تغییرات فشار لحظه‌ای گاز (اغراق شده به منظور تأکید) با زمان.

۱-۲ حالت کلان و حالت خرد

برای تأمین پایه‌ای جهت مطالعه ترمودینامیک آماری (مطالعه مبتنی بر احتمالات) باید بین حالت کلان (ماکروسکپی) و حالت خرد (میکروسکپی) تفاوت بگذاریم. حالت کلان یک دستگاه چیزیه که در ترمودینامیک کلاسیک "حالت" خوانده می‌شود و با بعضی از متغیرهای حالت مانند دما، حجم، و انرژی داخلی مشخص می‌شود. حالت خرد یک دستگاه، حالت تمام ذرات دستگاه را مشخص می‌کند. به عنوان مثال یک گاز در یک دستگاه مجزا در یک حجم معین در یک حالت کلان مشخص است. برای مشخص کردن حالت خرد این گاز، باید موقعیت و سرعت تمام مولکولهای درون دستگاه در محدوده حاکم به وسیله اصل عدم قطعیت، معین گردد. یک دستگاه در یک حالت کلان در طول زمان از تعداد زیادی حالت‌های خرد می‌گذرد. در حقیقت دستگاه با سرعت بسیار زیاد از حالت‌های خرد فراوانی می‌گذرد، زیرا اتمها و مولکولها بسیار سریع حرکت کرده و تغییر جهت می‌دهند. به عنوان مثال یک اتم در یک ماده جامد با تواتر مرتبه 10^{13} نوسان می‌کند. سرعت مولکولهای گازها

به چند صد متر در ثانیه می‌رسد. تصویر ماده به عنوان دستگاهی که به سرعت در حال تغییر است، برای ما مشخص می‌کند که هنگام مشاهده یک خاصیت دستگاه، در واقع میانگین این خاصیت را در تمام حالت‌های خردی که دستگاه در دوره زمانی مشاهده، طی کرده است دیده‌ایم. این امر یکی از پایه‌های ترمودینامیک آماری است: خاصیت یک حالت کلان، میانگین خواص تمام حالت‌های خردی است که دستگاه از آن گذشته است. یک زمینه مهم در ترمودینامیک آماری این است که یک دستگاه در حالت کلان می‌تواند در تمام حالت‌های خرد در محدوده تعیین شده به وسیله حالت کلان وجود داشته باشد. بر اساس فرضیه ارگودیک ترمودینامیک خرد، میانگین زمانی خواص یک دستگاه معادل میانگین نمونه‌های حالت‌های خرد موجود در آن دستگاه است. برای محاسبه میانگین کلان یک خاصیت لازم است موارد زیر را بدانیم:

- خاصیت هر حالت خرد
- دستگاه در کدام حالت‌های خرد می‌تواند باشد
- احتمال بودن دستگاه در یک حالت خرد مشخص

دستگاهی شامل سه ذره که هر کدام می‌توانند یکی از سه مقدار انرژی I, II, III متناظر به ۰، ۱/۲، ۰/۲ الکترون ولت را داشته باشند در نظر بگیرید. در جدول ۱-۲ همه آرایش‌های ممکن دستگاه فهرست شده است. کمیت Ω بیانگر تعداد راه‌های ایجاد یک آرایش مشخص است. به عنوان مثال حالت B را که شامل دو ذره در تراز III و یک ذره در تراز II است می‌توان به سه روش ایجاد کرد. یعنی تراز II ممکن است به وسیله هر کدام از ذرات اشغال شده و دو اتم دیگر در تراز III باشند. مقدار Ω که گاهی اوقات احتمال ترمودینامیکی^۱ خوانده می‌شود، برای هر آرایش در جدول ۱-۲ آمده است. برای حالتی که در این جا تشریح شد، محاسبه Ω برای موردی که سه تراز انرژی در کار باشد، از این قرار است:

$$\Omega = \frac{N!}{N_I! N_{II}! N_{III}!} \quad (1-2)$$

۱- این تعریف با تعریف معمولی احتمالات که در آن جمع احتمالات ۱ است ناسازگار است. دو تعریف را می‌توان با تقسیم کردن تعداد حالت‌های خرد به ازای حالت کلان بر تعداد حالت‌های خرد ممکن با هم سازگار کرد.

که در این رابطه $N! = \text{تعداد ذرات در تراز انرژی } N$ و $N = N_I + N_{II} + N_{III}$ به طور کلی برای اِتراز مختلف :

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (2-2)$$

که در این جا $N_i!$ حاصل ضرب تمام عبارتهای $N_i!$ است. فرض کنید دستگاه مورد بحث جدول ۲-۱ را به گونه ای جدا می کنیم که مجموع انرژی آن 0.3 eV باشد. در یک دستگاه جدا شده با N ذره در حجم V و مجموع انرژی ثابت، هر کدام از آرایشهای دستگاه (هر حالت خرد) باید انرژی یکسان E داشته باشند. در دستگاه مورد بحث جدول ۲-۱، این امر به هفت راه قابل دست یابی است (جمع آرایشهای E, F) که هر کدام مجموع انرژی 0.3 eV دارند. یکی از مفروضات بنیادی در ترمودینامیک آماری این است که احتمال تمام حالتهای خرد با جمع انرژی مساوی، یکسان است. واژه پذیرفته شده برای این مجموعه حالتهای خرد با انرژی، حجم و تعداد ذرات ثابت در ترمودینامیک آماری، نمونه کانونیکال^۱ است.

جدول ۲-۱ توزیعهای ممکن سه ذره بین سه سطح مختلف انرژی

سطح انرژی										آرایش
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
۳	۲	۲	۱	۱	۰	۱	۰	۰	۰	III در 0.2 eV
۰	۱	۰	۲	۱	۳	۰	۲	۱	۰	II در 0.1 eV
۰	۰	۱	۰	۱	۰	۲	۱	۲	۳	I در 0 eV
مجموع انرژی										
0.6	0.5	0.4	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0	آرایش، 0.3 eV
۱	۳	۳	۳	۶	۱	۳	۳	۳	۱	Ω (جمع = ۲۷)
		۶		۷		۶				
P_i در 1000°K (جمع = ۱)										
1.0×10^{-4}	3.3×10^{-4}	0.003	0.021	0.077	0.209	0.334	0.356			

۲-۲ فرضیه بولتزمن

بر اساس فرضیه بولتزمن آنتروپی یک دستگاه به صورت خطی با لگاریتم Ω تغییر می‌کند (رابطه ۲-۲).

$$S = k \ln \Omega \quad (۳-۲)$$

برای درک منطقی حالت کلی معادله بولتزمن، می‌توان دو دستگاه مستقل را در نظر گرفته و مجموع آنتروپی دو دستگاه را با مجموع حالت‌های احتمالات آنها مقایسه کرد. مجموع آنتروپی دو دستگاه جمع دو آنتروپی $S_1 + S_2$ است، زیرا آنتروپی در مفهوم کلان یک خاصیت اندازه‌ای است. وضعیت برای احتمالات به گونه‌ای دیگر است. برای هر حالت خرد اول، باید حالت‌های خرد دوم را شمرد. بنابراین جمع تعداد حالت‌های خرد دو دستگاه با هم، حاصل ضرب تعداد در هر کدام است یعنی $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$. طبق نظریه بولتزمن، آنتروپی متناسب با تابعی از احتمال ترمودینامیکی (حالت‌های خرد به ازای حالت کلان) است. با توجه به ماهیت حسابی (جمع) آنتروپی و ماهیت هندسی (ضربی) احتمال ترمودینامیکی، تابعی که این دو را به هم مرتبط می‌کند، باید از نوع لگاریتمی باشد. این تعبیر منطقی رابطه بولتزمن (رابطه ۳-۲) است. البته بهترین برداشت از نظریه بولتزمن صرفاً یک دید ژرف است که بارها تجربه بر آن صحه گذاشته است.

۳-۲ آنتروپی اختلاط

اصلی را که در بخش قبل مورد بحث قرار گرفت می‌توان برای محاسبه آنتروپی اختلاط دو جزء یک محلول جامد ایده‌آل به کار گرفت. در یک محلول ایده‌آل موقعیت اتمها در شبکه اتفاقی است زیرا انتالپی یا انرژی اختلاط وجود ندارد. در نتیجه همه آرایشها انرژی یکسان دارند و همه به یک اندازه محتملند.

تابع Ω برای یک مول از اتمها (جمع N_1 و N_2 برابر عدد آوگادرو از اتمهای N_A است) از این قرار است:

$$\Omega = \frac{N_A!}{N_1! N_2!} \quad (۴-۲)$$

آنتروپی اختلاط (در این مورد به ازای هر مول) یا S_M ، که گاهی اوقات آنتروپی

آرایی خوانده می شود، برابر است با:

$$\underline{S}_M = k \ln \Omega = k \ln \frac{N_A!}{N_1! N_2!}$$

پس از به کارگیری تقریب استرلینگ (جلد ۱، بخش A.۱۷) و پاره‌ای عملیات جبری، رابطه آنتروپی اختلاط به صورت زیر در می آید:

$$\underline{S}_M = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (5-2)$$

که در این جا x_1 و x_2 به ترتیب جزءهای مولی ۱ و ۲ هستند.

۲-۴ دستگاه‌های در دمای ثابت و نمونه کانونیکال

در بخش ۲-۳ توزیع حالت‌های خرد و خواص یک دستگاه مجزا شده یعنی یک دستگاه با انرژی ثابت، مورد بحث قرار گرفت. حال دستگاه بسته‌ای با تعداد ذرات ثابت N در حجم ثابت V را در نظر بگیرید که در یک حمام در دمای ثابت غوطه‌ور است و جابه‌جایی انرژی (جریان گرما) از دستگاه به حمام و از حمام به دستگاه مقدور است. دمای دستگاه ثابت خواهد ماند ولی انرژی آن می‌تواند حول یک مقدار میانگین نوسان کند، به همان ترتیب که فشار دستگاه حول یک مقدار میانگین نوسان می‌کند. می‌توانیم نمونه‌ای از دستگاه‌ها را در نظر آوریم که همگی در دمای T هستند ولی انرژی‌های لحظه‌ای‌شان بتوانند تغییر کنند. این وضعیت، نمونه کانونیکال نام دارد. چون انرژی دستگاه می‌تواند تغییر کند، همه آرایشهای جدول ۲-۱ ممکن است، ولی احتمالشان یکسان نیست. برای محاسبه احتمالات، باید رابطه‌ای برای آنتروپی و انرژی آرایشهای مختلف داشته باشیم.

رابطه آنتروپی این نمونه کانونیکال از این قرار است:

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i \quad (6-2)$$

که در این جا P_i احتمال بودن دستگاه در حالت خرد؛ و علامت جمع مربوط به جمع همه حالت‌های خرد است.

منطق پشت این عبارت برای آنتروپی (گاهی اوقات فرمول بندی گیبس خوانده

می‌شود)، در بسیاری از کتابهای ترمودینامیک آماری (از جمله مراجع ۱ تا ۴) مورد بحث قرار گرفته است. می‌توان نشان داد که فرمول بندی گیبس مانند فرمول بندی بولتزمن رابطه (۲-۳) است. هر کدام از فرمول بندیهای گیبس یا بولتزمن را بر حسب تناسب می‌توان برای محاسبه توزیعها و شرایط تعادل با قبول این اصل به کار گرفت: حالت آگاهی مورد استفاده حالتی است که S را نسبت به اطلاعات داده شده بیشینه کند.

۲-۵ توزیع بولتزمن

ابتدا وضعیتی را در نظر بگیرید که در آن N ذره بین ترازهای انرژی مختلف توزیع شده‌اند. فرض کنید هیچ محدودیتی روی تعداد ذراتی که می‌توانند در هر تراز انرژی باشند وجود ندارد. توجه کنید که این شرط در حالتی که اصل طرد پاولی^۱ وارد است، یعنی هنگامی که تعداد ذرات (معمولاً الکترونها) در هر حالت محدود است، برقرار نمی‌شود. این موارد در بخش ۲-۱۱ که در مورد توزیع فرمی - دیراک^۲ بحث می‌کنیم، بررسی خواهد شد.

هدف یافتن توزیع N ذره بین i تراز انرژی که انرژی E_i را بیشینه کنند با این محدودیت که انرژی E مساوی $\sum N_i E_i$ و $\sum N_i = N$ باشد، است. احتمال P_i که مساوی با تعداد ذرات در حالت i تقسیم بر کل ذرات است (N_i/N)، با احتمال این که هر ذره معین در حالت i یافت شود، برابر است.

نتیجه این است که احتمال P_i که یک ذره در حالت i ام انرژی اش یافت شود، از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/kT)}{Z} \quad (۷-۲)$$

که در این جا $Z = \sum_i \exp(-E_i/kT)$ است و تابع افراز نام دارد.

۶-۲ تابع افراز^۱

طبق تعریف این بخش و بخش ۵-۲ تابع افراز Z جمع روی تمام حالت‌های انرژی مجاز است (یا جمع روی تمام سطوح انرژی تشکیل دهنده تبهگنی که در بخش ۷-۲ بررسی خواهد شد). این تابع بسیار سودمند است، زیرا با داشتن تابع افراز تمام خواص ترمودینامیکی یک دستگاه قابل محاسبه است. در یک دستگاه شامل یک ذره، آنتروپی برابر است با:

$$S = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v \quad (۸-۲)$$

انرژی آزاد هلمهولتز برابر است با:

$$F = -kT \ln Z \quad (۹-۲)$$

۷-۲ تبهگنی^۲

در هر تراز انرژی E_i ممکن است تعدادی حالت g_i وجود داشته باشند که انرژی‌شان مساوی است اما ویژگی‌های قابل تمیز دیگری دارند. این عامل g_i تبهگنی یا وزن آماری تراز انرژی نام دارد. نکته مهمی که باید روشن شود این است که آیا می‌خواهیم احتمال یافتن یک ذره در یک تراز انرژی یا در یک حالت مشخص در آن تراز را بدانیم. احتمال این که ذره در یک حالت مشخص باشد برابر است با:

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/kT)}{Z} \quad (۷-۲)$$

که در این جا $Z = \sum_i \exp(-E_i/kT)$ روی تمام حالت‌های دستگاه جمع شده است. احتمال این که یک ذره در یک تراز مشخص از انرژی باشد برابر است با:

$$P_j = \frac{g_j \exp(-E_j/kT)}{Z} \quad (۱۰-۲)$$

که در این جا $Z = \sum_j g_j \exp(-E_j/kT)$ جمع شده روی تمام سطوح است.

رابطه‌های ۷-۲، ۱۰-۲ را می‌توان به جای هم به کار برد. می‌توان روی هر حالت ممکن جمع کرد و توجه داشت که همهٔ زیرحالت‌های یک تراز انرژی از هم مستقل باشند که در این صورت رابطهٔ ۷-۲ قابل استفاده می‌شود. از سوی دیگر اگر تعداد زیرحالت‌ها در هر تراز انرژی منظور شود، رابطهٔ ۱۰-۲ قابل استفاده است و ما روی سطوح انرژی جمع زده‌ایم. تابع افراز دستگاه تشریح شده در جدول ۱-۲ که جمع روی تمام حالت‌های دستگاه است، ۲۷ جمله خواهد داشت، یک جمله برای هر حالت خرد. تابع افراز به‌عنوان جمع روی سطوح انرژی فقط ۷ جمله دارد، یک جمله برای هر تراز انرژی، در هر تراز انرژی، تبهگنی (g_i) مساوی تعداد حالت‌های خرد در آن تراز انرژی است. به‌عنوان مثال تبهگنی تراز B، ۳ است.

به‌عنوان یک مثال عددی، می‌خواهیم جمعیت مجموع سطوح انرژی آرایش‌های A تا J جدول ۱-۲ را در دمای 1000°K محاسبه کنیم. تابع افراز برحسب تبهگنی از این قرار است:

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

$$Z = 1 \exp\left(\frac{0}{kT}\right) + 3 \exp\left(\frac{-0.1}{kT}\right) + 6 \exp\left(\frac{-0.2}{kT}\right)$$

$$+ 7 \exp\left(\frac{-0.3}{kT}\right) + 6 \exp\left(\frac{-0.4}{kT}\right) + 3 \exp\left(\frac{-0.5}{kT}\right)$$

$$+ 1 \exp\left(\frac{-0.6}{kT}\right)$$

در دمای $Z = 2/812, 1000^\circ\text{K}$ است.

احتمال یافتن دستگاه در حالت C-D با جمع انرژی 0.4 eV برابر است با:

$$P_{0.4} = \frac{6 \exp(-0.4/1000 \text{ K})}{Z} = \frac{0.058}{2.812} = 0.021$$

انرژی میانگین دستگاه در 1000°K از این قرار است:

$$\bar{E} = \sum_i P_i E_i = 0.108$$

۲-۸ تمیز پذیری ذرات

هنگامی که تعداد زیادی ذرات مورد بررسی هستند، مسأله تمیز پذیری آنها بروز می‌کند. در ماده جامد که ذرات (اتمها) موضعی‌اند (یعنی حول یک نقطه ثابت نوسان می‌کنند)، ذرات (اتمها) قابل تمیز هستند. اگر اتمها بدون اندرکنش باشند (یعنی لازم نباشد انرژی ترکیب اتمها را منظور کنیم)، تابع افراز کل برای تمام اتمها Φ ، حاصل ضرب تابعهای افراز اتمهای منفرد است (رابطه ۲-۷). برای درک این رابطه، تابع افراز کل دو اتم را در نظر بگیرید. تابع افراز کل باید همه ترکیبهای حالتی انرژی هر دو اتم را ملحوظ کند. برای هر حالت اتم اول باید Z حالت برای اتم دوم در نظر بگیریم. بنابراین برای دو اتم، Z مرتبه Z یا Z^2 حالت داریم. با در نظر گرفتن N ذره خواهیم داشت:

$$\Phi = Z^N \quad (2-11 \text{ الف})$$

در مورد اتمها یا مولکولهای یک گاز، ذرات موضعی نیستند و غیرقابل تمیزند. تابع افراز کل این مجموعه N ذره بدون اندرکنش، حاصل ضرب تابع افراز هر ذره تقسیم بر $N!$ است تا تعداد راههای ممکن تغییر آرایش تمیز ناپذیر ذرات، منظور شده باشد.

$$\Phi = \frac{Z^N}{N!} \quad (\text{برای گازها}) \quad (2-11 \text{ ب})$$

در جدول ۲-۲ برخی تابعهای ترمودینامیکی بر حسب تابع افراز برای ذرات موضعی و غیر موضعی آمده است:

۲-۹ گاز ایده آل

برای برقرار کردن تابع افراز یک گاز ایده آل تک اتمی که در آن فقط جابه جایی اتم (نه چرخش، نه ارتعاش و نه تحریک الکترونی) در نظر گرفته می‌شود، می‌توان از روش ذره در یک جعبه مکانیک کوانتومی استفاده کرد. فرض می‌کنیم گاز در یک جعبه مکعبی به ضلع L و حجم L^3 باشد. اگر سرعت ذره را کوانتیده فرض کنیم، طول موج آن در جهت X از رابطه دوبرگلی^۱ به دست می‌آید:

$$m v = \frac{h}{\lambda} \quad (۱۲-۲)$$

که در این جا $\lambda = \lambda_i / i$ و $i = ۲, ۳, ۴, \dots$ است.

جدول ۲-۲ تابع افراز (Φ) برای تعداد زیادی (N) ذره بر مبنای تابع افراز یک ذره (Z).

ذرات تمیز ناپذیر (گاز)	ذرات تمیز پذیر (جامد)
$\Phi = \frac{Z^N}{N!}$	$\Phi = Z^N$
$\ln \Phi = N \ln \frac{Z}{N} + N$	$\ln \Phi = N \ln Z$
$\left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial T} \right)_v = N \left(\frac{\partial (\ln Z)}{\partial T} \right)_v$	$\left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial T} \right)_v = N \left(\frac{\partial (\ln Z)}{\partial T} \right)_v$
$S = kN \left[\ln \left(\frac{Z}{N} \right) + 1 \right] + NkT \left(\frac{\partial (\ln Z)}{\partial T} \right)_v$	$S = kN \ln Z + NkT \left(\frac{\partial (\ln Z)}{\partial T} \right)_v$
$F = -NkT \left[\ln \left(\frac{Z}{N} \right) + 1 \right]$	$F = -NkT \ln Z$
$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial (\ln Z)}{\partial V} \right)_T$	$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial (\ln Z)}{\partial V} \right)_v$

رابطه‌های سرعت در جهت X برای سطوح مختلف انرژی برابر است با:

$$v_x = \frac{h i}{2mL} \quad (۱۳-۲)$$

که در این جا $i = ۲, ۳, ۴, \dots$ و

$$E_x = \frac{h^2 i^2}{8mL^2} \quad (۱۴-۲)$$

که $i = ۲, ۳, ۴, \dots$ است.

تابع افراز در جهت X برابر است با:

$$Z_x = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} L \quad (۱۵-۲)$$

تابع افراز در تمام سه جهت X, Y و Z حاصل ضرب تابع افراز، تابع های افراز منفرد در هر جهت است:

$$Z_{xyz} = Z_x Z_y Z_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \quad (۱۶-۲)$$

۲-۱۰ توزیع ماکسول - بولتزمن:

گاز ایده آل

انرژی یک مولکول گاز تک اتمی در اثر حرکتش (فقط جابه جایی) برابر است با:

$$E_{i,j,k} = \frac{h^2}{8mL^2} (i^2 + j^2 + k^2) \quad (2-17)$$

چگالی حالت‌های، $g(E_i)$ (جلد ۱ قسمت ۱۰-۱۱) برابر است با:

$$g(E_i) = 4\sqrt{2} \pi \frac{V}{h^3} m^{3/2} E_i^{1/2} \quad (2-18)$$

که در این جا $g(E_i)$ تعداد حالت‌های بین E و $E+dE$ است.

احتمال اشغال حالت E_i (یعنی $P(E_i)$) برابر است با:

$$P(E_i) = g(E_i) \frac{\exp(-E_i/kT)}{Z} = \frac{N(E_i)}{N} \quad (2-19)$$

که در این رابطه $N(E_i)$ تعداد اتم‌های موجود در حالت E_i است.

و تابع افراز Z یک گاز ایده آل از این قرار است:

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \quad (2-16)$$

در نتیجه تعداد اتم‌های هر حالت انرژی $[N(E_i)]$ در یک مول (N) گاز، حاصل

ضرب چگالی حالت و احتمال اشغال است:

$$N(E_i) = 2\pi N \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} E_i^{1/2} \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right) dE \quad (2-20 \text{ الف})$$

رابطه ۲-۲۰ الف توزیع ماکسول - بولتزمن یک گاز ایده آل برحسب انرژی است.

برای تبدیل آن به توزیع سرعت و با توجه به این که انرژی یک ذره $\frac{1}{2}mv^2$ است، داریم.

$$N(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv \quad (2-20 \text{ ب})$$

سرعت میانگین $\langle v \rangle$ یک ذره برابر است با:

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^\infty v N(v)}{N} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (2-21)$$

۱۱-۲ توزیع فرمی - دیراک

در توزیع ماکسول - بولتزمن (بخش ۲-۱۰) فرض بر این است که در تعداد ذراتی که می‌توانند یک حالت مشخص تعریف شده به وسیله مقادیر i, j, z و K را اشغال کنند، محدودیتی وجود ندارد، یعنی ذرات تابع اصل طرد پاولی نیستند. این فرض در مورد الکترونها "آزاد" (هدایت) یک فلز درست نیست. برابر اصل طرد پاولی در مورد یک گاز الکترونی، هیچ دو الکترونی نمی‌توانند مجموعه اعداد کوانتومی مشابه داشته باشند. بنابراین، روش آماری باید تصحیح شود.

برای تعیین مقدار تابع Ω ، در رابطه ۲-۳، رابطه‌ای برای مشخص کردن تعداد حالت‌های خرد به ازای حالت کلان ضروری است. در این مورد حالت کلان با g_i (تعداد حالت‌های سطح انرژی E_i) و تعدادی از آنها که اشغال شده است (N_i) تعریف می‌شود. یک حالت خرد شامل یک راه آرایش N_i ذره بین g_i محل موجود است. جمع آرایش‌های ممکن از نظر آماری برابر است با تعداد ترکیب‌های N جسم که هر بار به تعداد M برداشته شود که از نظر احتمالات داریم:

$$C = \frac{N!}{(N - M)!M!}$$

در نتیجه برای تراز i با g_i حالت که N_i حالت آن اشغال شده است:

$$C = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad (22-2)$$

تابع Ω حاصل ضرب این عبارتها برای هر تراز انرژی است:

$$\Omega = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad (23-2)$$

آنترنپی $k \ln \Omega$ برابر است با:

$$S = k \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)] \quad (24-2)$$

برای استخراج رابطه‌ای جهت جمعیت حالت‌های مختلف N_i ، S (یا $\ln \Omega$) را با

توجه به دو محدودیت زیر پیشینه می‌کنیم:

$$\sum_i E_i N_i = U$$

$$\sum_i N_i = N$$

نتیجه توزیع فرمی - دیراک است :

$$N_i = \frac{g_i}{1 + \exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right)} \quad (2-25)$$

در بسیاری از کتابهای فیزیک حالت جامد، عبارت μ در رابطه ۲-۲۵، انرژی فرمی خوانده می شود و معمولاً با E_F مشخص می گردد. می توان نشان داد که اگر عبارت $\exp[(E_i - \mu)/kT]$ خیلی بزرگتر از ۱ باشد، توزیع فرمی - دیراک (رابطه ۲-۲۵) به توزیع بولتزمن (رابطه ۲-۷) تبدیل می شود.

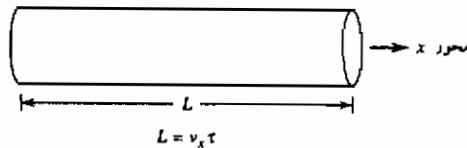
۲-۱۲ بخش: رابطه لانگمویر^۱

بر اساس مفاهیم استخراج و تشریح شده در بخشهای قبلی این فصل، حال می توانیم به پاره ای سؤالات مربوط به سیتیک، یعنی سؤالات در رابطه با نرخ تغییرات پاسخ دهیم. این از ویژگیهای ترمودینامیک آماریست. یکی از این گونه سؤالات این است که نرخ برخورد ذرات (اتمها) بر واحد سطح ظرف در واحد زمان در دما و فشار گاز داخل ظرف، چقدر است. جواب به این سؤال از چند جنبه جالب است. این جواب تخمینی از زمان لازم برای پوشیده شدن یک سطح کاملاً تمیز به وسیله یک تک لایه مولکولها یا اتمها را با فرض این که هر مولکولی که به دیواره برخورد کند به آن می چسبد (جذب می شود)، به دست می دهد. همچنین می تواند تعداد اتمهای گریخته در واحد زمان را از یک سوراخ با مساحت مشخص روی دیوار ظرف معلوم کند. این امر اساس روشی برای اندازه گیری فشار بخار مواد با فراریت بسیار کم است و همان گونه که در بخشهای بعدی این فصل خواهیم دید، به این سؤال که چند ذره در واحد زمان از یک سطح تبخیر می شوند، پاسخ می دهد.

برای حل این مسأله، استوانه ای را با طول L و مساحت مقطع A که محور آن در جهت X دستگاه مختصات قرار گرفته است در نظر بگیرید (شکل ۲-۲). این ظرف را می توان استوانه برخورد فرض کرد، یعنی حاوی اتمهایی است که در فاصله زمانی τ

به دیوار انتهایی برخورد می‌کنند. طول L معادل $v_x \tau$ است. کمیت v_x بیانگر سرعت یک ذره مشخص است. همه اتمهای درون استوانه با سرعت v_x در جهت مثبت در طول زمان τ به دیواره برخورد می‌کنند. اگر تعداد اتمهایی را که در زمان τ برخورد می‌کنند با N^* نشان دهیم، خواهیم داشت:

$$N^* = \sum_i v_{x,i} \tau A \frac{N}{V} \frac{1}{2} \quad (v_{x,i} \text{ احتمال})$$



شکل ۲-۲ استوانه برخورد مولکولها و دیوار

عبارت "احتمال $v_{x,i}$ " با مساوی صفر قرار دادن عبارتهای z و K در رابطه ۲-۱۷ به دست می‌آید، زیرا فقط به سرعت در جهت X علاقه مندیم.

$$N^* = \sum_i v_{x,i} \tau A \frac{N}{V} \frac{1}{2} \frac{\exp\left(-\frac{h^2}{8mV^{2/3}kT} i^2\right)}{Z} \quad (۲-۲۶ \text{ الف})$$

که در این جا $v_{x,i}$ ، i امین حالت سرعت در جهت X ، و $\frac{N}{V}$ ، تعداد اتمها در حجم V است. با قرار دادن انتگرال به جای علامت جمع و تعریف γ (یک عامل مرکب) به صورت زیر:

$$\gamma = \frac{h^2}{8mV^{2/3}kT}$$

خواهیم داشت:

$$\frac{N^*}{A\tau} = \frac{1}{2} \frac{N}{VZ} \gamma \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \int_0^\infty i \exp(-\gamma^2 i^2) di \quad (۲-۲۶ \text{ ب})$$

این انتگرال را می‌توان به عنوان یک انتگرال معین محاسبه کرد:

$$\int_0^\infty i \exp(-\gamma^2 i^2) di = \frac{1}{2\gamma^2}$$

از ترکیب این رابطه با رابطه تابع افراز Z برای یک گاز ایده آل در یک بعد (رابطه ۲-۱۵):

$$\frac{N^*}{A\tau} = \frac{NkT}{V} \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{1/2}$$

$$\frac{N^*}{A\tau} = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (2-27)$$

حالا رابطه ای برای تعداد ذرات برخوردکننده با دیواره به ازای واحد مساحت در واحد زمان بر حسب فشار، دما و جرم ذره داریم. این رابطه، رابطه لانگمویر نام دارد. با استفاده از این رابطه (رابطه ۲-۲۷)، می توان مقدار خلأ لازم را برای، تمیز نگاه داشتن یک سطح به مدت معلوم تعیین کرد. مقادیر متعارف در این رابطه قرار می دهیم:

$$\frac{N^*}{A\tau} = \frac{P(\text{atm}) \times 1.013 \times 10^5}{\left[2\pi \frac{M \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \times 1.38 \times 10^{-23} T \right]^{1/2}} \times 10^{-4} \quad (2-28)$$

که در این جا $N^*/A\tau$ = تعداد ذرات برخوردکننده بر یک سانتی متر مربع مساحت بر ثانیه
 M = جرم مولکولی (g/mol) است.

برای این تخمین فرض کنید یک تک لایه اتم حدود 10^{15} اتم در سانتی متر مربع داشته باشد. در مورد اکسیژن (جرم مولکولی ۳۲ g/mol) در 300°K :

$$\frac{N^*}{A\tau} = 2.72 \times 10^{23} P = \frac{10^{15}}{\tau} \quad (2-29)$$

ضرب تطبیق (α) برای نشستن اتمها یا مولکولها نسبت بین تعداد اتمهایی که به سطح می چسبند به تعداد اتمهایی است که به آن برخورد می کنند. اگر هیچ کدام نچسبند صفر و اگر همه بچسبند یک است. اگر ضرب تطبیق یک باشد، در فشار 10^{-10} اتمسفر یک تک لایه در حدود ۳۷ ثانیه تشکیل می شود. اگر بخواهیم سطح را به مدت یک ساعت پاکیزه نگاه داریم، فشاری در حدود 10^{-12} اتمسفر لازم است.

از رابطه لانگمویر می توان برای محاسبه حداکثر نرخ تبخیر از یک سطح نیز استفاده کرد. ماده ای را در دمای T که با بخارش در تعادل است در نظر بگیرید. تعداد

اتمهای بخاری که در واحد زمان به سطح برخورد می کنند و به آن می چسبند، از رابطه زیر به دست می آید:

$$\frac{N^*}{A\tau} = \alpha \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (2-30)$$

اگر سطح واقعاً در تعادل باشد، با زمان تغییر نمی کند. تعداد اتمهایی که بخار می شوند باید با تعداد اتمهایی که به آن برخورد می کنند و می چسبند، مساوی باشد. در نتیجه نرخ تبخیر از سطح همان مقدار محاسبه شده از رابطه ۲-۳۰ خواهد بود. نرخ تبخیر حداکثر از سطح در حالت $\alpha=1$ بروز خواهد کرد. بنابراین حداکثر نرخ تبخیر از یک سطح به خلأ بر حسب اتمها یا مولکولهایی که در واحد زمان در واحد سطح تبخیر می شوند، عبارت است از:

$$\frac{N}{A\tau} = \frac{P^0}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (2-31)$$

که در این جا P^0 فشار تعادل تبخیر ماده در دمای سطح است.

از فرمول رابطه ۲-۳۰ می توان برای محاسبه نرخ فرار ذرات (اتمها یا مولکولها) از یک سوراخ در دیوار ظرف با داشتن دما و فشار ظرف و اندازه سوراخ نیز استفاده کرد. عملاً از این رابطه بیشتر برای اندازه گیری فشار گاز یک دستگاه با اطلاع از دما، مساحت مقطع سوراخ، و نرخ از دست رفتن جرم، استفاده می شود. به عنوان مثال می خواهیم با اطلاعات زیر فشار بخار آلومینیم مایع را محاسبه کنیم. هنگامی که آلومینیم مایع در یک ظرف ثابت خنثای معلق در یک کوره خلأ ($P=0$) نگاه داشته شود، فرار جرم از درون سوراخ با مقطع $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ در دمای 1250°K ، 10^{-9} g/s فرار جرم بر ثانیه است. وزن مولکولی آلومینیم ۲۷ گرم بر مول و بخار آن تک اتمی است.

پس از جابه جا کردن عوامل رابطه ۲-۳۱ و توجه به این نکته که ضریب تطبیق در این مورد ۱ است (زیرا تمام اتمهایی که به دیواره ظرف برخورد می کنند از درون سوراخ عبور خواهند کرد)، داریم:

این روش که به روش پخش نودسن^۱ موسوم است، روشی راحت برای

اندازه‌گیری فشار بخار در منطقه فشار کم تا حدود 10^{-5} تور است. البته این روش نیازمند اطلاعاتی در خصوص وزن اتمی مواد پخش شدنی است.^۱

$$P^\circ = \frac{N^*}{A\tau} (2\pi mkT)^{1/2}$$

$$\frac{N^*}{A\tau} = \frac{1.7 \times 10^{-9}}{27} \times 6.022 \times 10^{23} \times \frac{1}{2 \times 10^{-7}} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

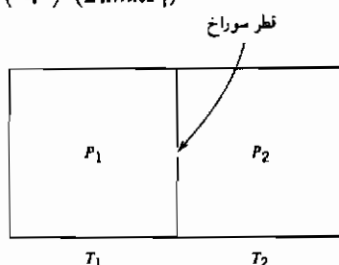
$$P^\circ = \frac{N^*}{A\tau} \left(2\pi \frac{27 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1250 \right)^{1/2}$$

$$P^\circ = 1.32 \times 10^{-2} \text{ N/m}^2$$

$$P^\circ = 1.30 \times 10^{-7} \text{ atm}$$

پخش گاز از یک ظرف به ظرف دیگر هنگامی که دو ظرف در دو دمای مختلف هستند، حالت جالب توجهی به وجود می‌آورد. دو ظرف از این گونه در شکل ۳-۲ مشاهده می‌شوند. دیواره بین دو ظرف دارای یک سوراخ به قطر a است. ظرف سمت چپ در دمای T_1 است. ظرف سمت راست در دمای T_2 نگاه داشته می‌شود. تعداد مولکولهای گاز انتقالی از ظرف سمت چپ به ظرف سمت راست برابر است با:

$$\frac{\vec{N}}{\tau} = A \frac{P_1}{(2\pi mkT_1)^{1/2}} = \left(\frac{\pi a^2}{4} \right) \frac{P_1}{(2\pi mkT_1)^{1/2}} \quad (32-2)$$



شکل ۳-۲ فشار گاز در ظرفهای مرتبط در دو دمای متفاوت.

۱- چند عنصر از جمله بیسموت، فسفر، آنتیموان و آرسنیک که گونه‌های گازی چندگانه دارند. فشار بخار این عناصر را می‌توان با روش پخش - پیچش اندازه‌گیری کرد. در این روش سلول پخش دارای دو سوراخ در دو دیوار مقابل است که باهم فاصله معین دارند. سلول طوری نصب شده است که جهت پخش در صفحه افق باشد. پخشهای انحرافی گشتاوری متناسب با فشار گاز پخش شدنی و مستقل از وزن مولکولی آن روی سلول ایجاد می‌کنند.

تعداد انتقال یافته از ظرف سمت راست به ظرف سمت چپ برابر است با:

$$\frac{\overleftarrow{N}}{\tau} = \left(\frac{\pi a^2}{4} \right) \frac{P_2}{(2\pi mkT_2)^{1/2}} \quad (2-33)$$

فرض کنید ظرفها در دماهای T_1 و T_2 نگاه داشته می‌شوند تا حالت پایا برقرار شود، یعنی تا زمانی که جریان مطلق صفر شود. در حالت پایا:

$$\frac{\overrightarrow{N^*}}{\tau} = \frac{\overleftarrow{N^*}}{\tau} \quad \text{یا} \quad \frac{P_1}{T_1^{1/2}} = \frac{P_2}{T_2^{1/2}} \quad (2-34)$$

بر اساس رابطه ۲-۳۴، فشارهای دو طرف یکی در دمای T_1 و دیگری در دمای T_2 با هم متفاوت خواهد بود. این امر مسلماً به صورت فطری روشن نیست. در واقع این خلاف برداشت عادی ماست. اگر در بین یک اتاق گرم در دمای T_2 و هوای سردتر T_1 بیرون را باز کنیم، فشار درون و بیرون با هم تفاوت ندارند. توضیح مسأله در تفاوت بین نوع جریانهایی است که برقرار می‌شود. جریان گازی که طبق رابطه لانگمویر تعریف می‌شود با جریان در اتاق در فشار اتمسفر تفاوت دارد. برای درک این تفاوت لازم است مطالبی در مورد فاصله بین برخوردهای مولکولهای گاز که موضوع بخش بعدی است، بدانیم.

۲-۱۳ مسیر آزاد میانگین

روش حجم برخورد بحث شده در بخش ۲-۱۲ را می‌توان برای تخمین مسیر آزاد میانگین یک مولکول در یک گاز (یعنی فاصله میانگین بین برخوردها) نیز به کاربرد. به منظور این تخمین، فرض کنید تمام ذرات (مولکولها) گویهایی از یک جنس هستند. برای استخراج رابطه‌ای برای مسیر آزاد میانگین، توجه خود را به حرکت نسبی بین ذرات متمرکز می‌کنیم. فرض کنید فقط یک ذره در حال حرکت باشد. این ذره یک استوانه برخورد با شعاع σ (که σ قطر اتم است) را جارو می‌کند (شکل ۲-۴).

تمام اتمها (یا مولکولها)یی که مرکزشان در استوانه برخورد قرار دارد، با اتم

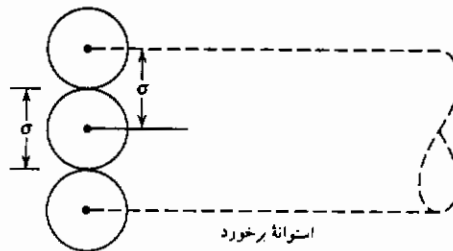
متحرک برخورد می‌کنند. مساحت مقطع استوانه برخورد برابر است با:

$$A = \pi \sigma^2$$

در فاصله زمانی t ، حجم استوانه برخورد برابر است با:

$$V = \bar{v} t \pi \sigma^2 \quad (2-35)$$

که در این جا \bar{v} میانگین سرعت مطلق اتم است.



شکل ۲-۴ استوانه برخورد برای مولکولهای گازی

تعداد مولکولهای درون این حجم تعداد برخوردهایی است که انجام شده‌اند. فاصله میانگین بین برخوردها λ در نظر گرفته می‌شود که کل مسافت طی شده توسط مولکول در واحد زمان تقسیم بر تعداد برخوردهایش در آن زمان است، بنابراین:

$$\lambda = \frac{\bar{v} t}{(N/V) \bar{v} t \pi \sigma^2} = \frac{1}{\pi \sigma^2 (N/V)} \quad (2-36)$$

که در این جا $\frac{N}{V}$ تعداد مولکولها در واحد حجم است.

در واقع رابطه ۲-۳۶ عوامل هندسی مختلف در مورد قابلیت برخورد اتمها از زاویه‌های مختلف را منعکس نمی‌کند. با در نظر گرفتن این عامل، رابطه به صورت زیر در می‌آید:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 (N/V)} \quad (2-37)$$

این رابطه برای گاز ایده آل بر حسب دما و فشار به این صورت خواهد بود:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P} \quad (38-2)$$

به عنوان مثال، حرکت اکسیژن در 300°K را در نظر بگیرید. اگر قطر مولکول اکسیژن را $3 \times 10^{-10} \text{ m}$ (3\AA) بگیریم، رابطه ۲-۳۸ به شکل زیر ساده می شود:

$$\lambda = \frac{(1.38 \times 10^{-23})(300)}{\sqrt{2} \pi (3 \times 10^{-10})^2 (P_{\text{atm}} \times 1.013 \times 10^5)}$$

$$\lambda = \frac{1.02 \times 10^{-7}}{P_{\text{atm}}} \text{ meter}$$

مسیر آزاد میانگین با فشار رابطه معکوس دارد. در فشار ۱ اتمسفر، مسیر آزاد میانگین در حدود 10^{-7} متر یا 10^{-5} سانتی متر است. در فشار 10^{-9} اتمسفر، مسیر آزاد میانگین در حدود ۱۰۰ متر (یعنی 10^4 سانتی متر) است. این رابطه به ما می گوید که در ظرفهای خلأ بالا با ابعاد معمولی، مولکولها معمولاً به هم برخورد نمی کنند، بلکه بیشتر به دیواره های ظرف می خورند.

اکنون که اطلاعاتی در مورد مسیر آزاد میانگین مولکولها کسب کردیم، می توانیم وضعیت نامساوی بودن فشار ظروف مرتبط در حالت پایا و در دماهای مختلف را بررسی کنیم.

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/2} \quad (39-2)$$

در بخش ۲-۱۲، رابطه ۲-۳۴ را از رابطه لانگمویر استخراج کردیم. جریان مولکولهای گاز از درون یک روزنه هنگامی که مسیر آزاد میانگین مولکولها از قطر سوراخ بیشتر باشد (یعنی $\lambda/a > 1$)، تابع رابطه لانگمویر است. این حالت جریان نودسن^۱ یا جریان مولکولی نام دارد. مولکولها بدون کمک هم دیگر تک تک از سوراخ عبور می کنند. هنگامی که نسبت مسیر آزاد میانگین به قطر سوراخ کمتر از 0.1 باشد ($\lambda/a < 0.1$)، مولکولهایی که از سوراخ می گذرند با هم اندرکنش دارند. این وضعیت

جریان گرانو نام دارد. رابطه لانگمویر در مورد جریان گرانو درست نیست. در بخش قبل دریافتیم که باز کردن یک در بین بیرون سردخانه و اتاق گرم، اختلاف فشاری بین آن دو به وجود نمی آورد. در فشار اتمسفر، فاصله آزاد میانگین مولکولها در حدود 10^{-7} متر است. پهنای در معمولاً در حدود ۱ متر است و در نتیجه $\lambda/a = 10^{-7}$ می شود که کاملاً کوچکتر از ۰/۰۱ است. بنابراین، جریان گرانو است و در رابطه $2-27$ صدق نمی کند. منطقه بین جریان مولکولی اولیه و جریان گرانو اولیه ($0/01 < \lambda/a < 1$) منطقه انتقالی است که در آن هیچ کدام از دو نوع جریان غالب نیست.

۲-۱۴ نفوذ در گازها

اگر در مخلوطی از گازهای در دمای ثابت، غلظت اجزا در تمام حجم یکنواخت نباشد، مولکولهای گاز بین خودشان به گونه ای جابه جا خواهند شد تا پس از مدت طولانی، ترکیب را یکنواخت سازند. این فرایند حرکت نفوذ نام دارد. مشاهدات تجربی نشان داده اند که نرخ این حرکت به صورت خطی با منفی شیب غلظت تناسب دارد (قانون فیک). به زبان ریاضی:

$$J_m = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_T \quad (2-39)$$

که در این جا J_m شار مولکولی از درون یک صفحه مشخص است. واحد شار تعداد مولکولها در واحد مساحت در واحد زمان است. واحدهای معمولی آن مول بر سانتی متر مربع بر ثانیه ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) است.

عبارت $(\partial C / \partial x)_T$ شیب غلظت است. غلظت به صورت مول در واحد حجم (طول به توان سه) اندازه گیری می شود و فاصله X از جنس طول است. بنابراین واحد شیب غلظت جرم روی توان چهارم طول است.

واحد شیب غلظتی متداول مول بر سانتی متر مکعب بر سانتی متر ($\text{mol cm}^{-3} \text{cm}^{-1}$) است.

از ترکیب همه اینها واحد D (ضریب نفوذ) به صورت طول به توان دو بر زمان به دست می آید. واحدی که معمولاً به کار می رود سانتی متر مربع بر ثانیه (cm^2/sec) است. اگر برای همه متغیرها از واحدهای SI استفاده شود، واحد D متر مربع بر ثانیه (m^2/sec) است.

انتظار می رود که این ضریب نفوذ D تابع مسیر آزاد میانگین مولکولها و سرعت هر کدام از آنها باشد. به دلیل این که این دو کمیت، سرعت میانگین و مسیر آزاد میانگین برای اتمهای مختلف متفاوت است، محاسبه ضریب نفوذ بین دو نوع مولکول دشوار است (مراجع ۵ و ۶). یک حالت ساده تر، ولی روشنگر محاسبه ضریب نفوذ بین دو گاز با ویژگیهای شیمیایی نزدیک به هم (مثلا دو ایزوتوپ از یک عنصر) است. این ضریب نفوذ که به ضریب خودنفوذی شهرت دارد می توان به سادگی با اندازه گیری پخش یک عنصر رادیواکتیو در ایزوتوپ غیر رادیواکتیو همان عنصر اندازه گرفت.

برای یافتن رابطه ای بین D و دیگر خواص مولکولهای گازی به شکل ۲-۵ توجه کنید. لوله افقی در این شکل حاوی یک گاز همراه با مقدار مختصری از یکی از ایزوتروپهای رادیواکتیو آن است. در $X=0$ غلظت گاز C_0 است. در نقطه ای با فاصله بسیار کم از $X=0$ غلظت برابر است با:

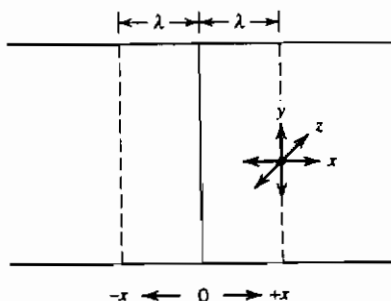
$$C = C_0 + \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) dx$$

فرض کنید غلظت ایزوتروپ رادیواکتیو همان گاز C^* باشد، بنابراین:

$$C^* = C_0^* + \left(\frac{\partial C^*}{\partial x} \right) dx$$

جریان این مولکولهای رادیواکتیو از صفحه ای در $X=0$ با میانگین سرعت مطلق مولکولها و میانگین مسیر آزاد میان آنها مربوط است. در این محاسبه ساده شده فرض می کنیم که احتمال عبور همه مولکولهای رادیواکتیو واقع در یک فاصله مسیر آزاد میانگین در سمت راست صفحه صفر از آن صفحه، پیش از انجام یک برخورد دیگر برابر است با:

$$N = \frac{1}{4} \langle v \rangle C_{x+\lambda}^*$$



شکل ۲-۵ حرکت مولکولهای گاز بر حسب مسیر آزاد میانگین (λ).

سرعت مطلق میانگین $\langle v \rangle$ بر حسب سانتی متر بر ثانیه و غلظت بر حسب مول بر سانتی متر مکعب اندازه گیری می شود. حاصل ضرب این دو ابعاد مول بر سانتی متر مربع بر ثانیه است. عبارت $1/6$ از آن جا وارد می شود که اتمها در هر کدام از شش جهت می توانند حرکت کنند. فقط یکی از این جهتها موجب عبور اتم از صفحه فشرده می شود (به محدودیتهای هندسی توجه کنید. این محاسبه ساده شده است. بحث بیشتر در مورد نفوذ گازها از جمله استخراج فرمولهای پیچیده تر در مرجع ۶ آمده است). حال به محاسبه ادامه می دهیم. حرکت اتمها از این قسمت به سمت راست صفحه صفر را می توان به شکل زیر بیان کرد:

$$\bar{N} = \frac{1}{6} \langle v \rangle \left[C^* + \left(\frac{\partial C^*}{\partial x} \right)_T (x + \lambda) \right]$$

حرکت از این قسمت به سمت چپ صفحه صفر نیز به همین ترتیب تعیین می شود:

$$\bar{N} = \frac{1}{6} \langle v \rangle \left[C^* + \left(\frac{\partial C^*}{\partial x} \right)_T (x - \lambda) \right]$$

حرکت خالص تفاضل این دو است:

$$J = \bar{N} - \bar{N} = -\frac{1}{6} \langle v \rangle \left(\frac{\partial C^*}{\partial x} \right)_T \quad (40-2)$$

از مقایسه رابطه های ۳۹-۲ و ۴۰-۲ ضرب نفوذ گاز به صورت زیر به دست می آید:

$$D = \frac{1}{6} \langle v \rangle \lambda \quad (41-2)$$

می دانیم که میانگین سرعت مطلق یک مولکول در گاز ایده آل برابر است با:

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (21-2)$$

مسیر آزاد میانگین از این قرار است:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P} \quad (38-2)$$

بنابراین ضریب نفوذ برابر است با:

$$D = \frac{2}{3} \left(\frac{k}{\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{m^{1/2}} \frac{T^{3/2}}{\sigma^2 P} \quad (2-42)$$

ضریب نفوذ گاز تابعی از دمای آن به توان $\frac{3}{2}$ ، عکس فشار و عکس جذر جرم مولکول گاز است. افزایش دما، نفوذ را افزایش می‌دهد. کاهش فشار، نفوذ را افزایش می‌دهد؛ زیرا فاصله‌ای که مولکولها بین دو برخورد طی می‌کنند افزایش می‌یابد. مولکولهای سبکتر سریعتر نفوذ می‌کنند، متناسب با عکس جذر جرمشان.

نکته مهم این که در استخراج این رابطه به طور ضمنی فرض کرده‌ایم که مسیر آزاد میانگین مولکولهای گازی در مقایسه با ظرفشان کوچک است. اگر مسیر آزاد میانگین بزرگتر از ابعاد ظرف باشد، مولکولها با تواتر بیشتری به دیواره ظرف می‌خورند تا به هم دیگر و مفهوم حرکت محدود در اثر برخورد بین مولکولی دیگر اعتبار ندارد.

مورد جالبی از اثر مسیر آزاد میانگین روی جابه جایی، مقایسه تبخیر تنگستن در خلأ و در فضایی حاوی یک گاز بی اثر مانند آرگن یا ازت است. برای این مثال فرض کنید یک صفحه تنگستنی با دمای سطح 2200°C (2473°K) سه سانتی متر از یک سطح سرد فاصله دارد. فرض می‌شود هر اتم تنگستنی که به این سطح برخورد کند، روی آن بنشیند. اگر فضای بین ورق تنگستنی داغ و صفحه سرد خلأ باشد، مسیر آزاد میانگین اتمهای تنگستن از روی فشار بخار تنگستن در 2473°K ، که $10^{-10} \times 1/23$ اتمسفر است تعیین می‌شود. در این فشار مسیر آزاد میانگین اتمهای تنگستن در حدود 10^5 سانتی متر خواهد بود که بسیار بزرگتر از فاصله بین دو صفحه است. در نتیجه نرخ جابه جایی تنگستن به سوی سطح سرد با حداکثر نرخ تبخیر آن 2473°K با استفاده از رابطه لانگمویر (رابطه ۲-۳۱) محاسبه می‌شود. محاسبه از این قرار است:

$$J_w = \frac{N^*}{A\tau} = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

$$J_w = \frac{(1.23 \times 10^{-10})(1.013 \times 10^5)}{\left(2\pi \frac{184 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 2473 \right)^{1/2}}$$

$$J_w = 4.85 \times 10^{16} \text{ atoms}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

حال فرض کنید فضای بین دو سطح سرد و گرم با ازت در فشار $0/1$ اتمسفر پُر شده است. در این فشار مسیر آزاد میانگین مولکولهای گازی در حدود 10^{-4} سانتی متر است که بسیار کوچکتر از فاصله بین صفحات است. در این حالت جریان اتمهای تنگستن بین دو صفحه به وسیله نفوذ محدود می شود. برای این مثال فرض کنید ضریب نفوذ تنگستن در ازت تقریباً برابر ضریب خود نفوذی ازت باشد که می توانیم آن را با فرض دمای میانگین گاز 1400°K محاسبه کنیم. ضریب نفوذ با استفاده از رابطه $2-42$ محاسبه می شود:

$$D = \frac{2}{3} \left(\frac{1.38 \times 10^{-23}}{\pi} \right)^{3/2} \frac{(1400)^{3/2}}{\left(\frac{28 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \right)^{1/2}} \frac{1}{(3 \times 10^{-10})^2 (1.013 \times 10^4)}$$

$$D = 1.66 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$$

نرخ جابه جایی اتمهای تنگستن درون ازت از رابطه زیر به دست می آید.

$$J_w = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

که در این جا ΔC تفاوت غلظت اتمهای تنگستن بین دو سطح، و Δx فاصله بین آنهاست.

در سطح سرد، غلظت اتمهای تنگستن در بخار ازت صفر است، زیرا همه اتمهای تنگستن روی سطح می نشینند. فشار تنگستن در سطح داغ برابر فشار بخارش فرض می شود. غلظت تنگستن در بخار در سطح داغ برابر است با:

$$C = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} = \frac{1.25 \times 10^{-3}}{(1.38 \times 10^{-23})(2473)} = 3.6 \times 10^{14} \text{ atoms/m}^3$$

نرخ جابه جایی اتمهای تنگستن درون ازت برابر است با:

$$J_w = -(1.66 \times 10^{-3}) \left(\frac{3.6 \times 10^{14}}{-3 \times 10^{-2}} \right) = 2 \times 10^{13} \text{ atoms/(m}^2 \cdot \text{s)}$$

از مقایسه دو نرخ، یکی در خلأ و دیگری در محیط ازت، روشن است که حضور ازت در فشار $0/1$ اتمسفر، تبخیر تنگستن را به میزان چشمگیری

کاهش می دهد^۱. در این فشار، مقاومت در مقابل جریان در اثر وجود اذت به طور مشخص بسیار بالاتر از مقاومت در اثر حد تبخیر (رابطه لانگمویر) است. برای بررسی وضعیت در فشارهای پایین تر اذت، می توانیم اثر دو مقاومت در مقابل جریان ماده را مشابه دو مقاومت برقی سری در مقابل جریان برق فرض کنیم: یعنی مقاومتها با هم جمع می شوند. پیوست ۲ الف زمینه لازم را برای این روش به دست می دهد.

جریان اتمهای تنگستن (J_w) براساس رابطه لانگمویر (رابطه ۳۱-۲) برابر است با:

$$J_w = \frac{N_w^*}{A\tau} = \frac{P_w}{(2\pi mkT_w)^{1/2}}$$

که در این جا P_w فشار تنگستن در دمای T_w است.

جریان اتمهای تنگستن بر اساس رابطه نفوذ عبارت است از:

$$J_w = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -\frac{D}{kT_w \Delta x} (P_w)$$

این رابطه را می توان بر حسب نیروی رانش (P_w) و مقاومت به شکل زیر نوشت:

$$J_w = \frac{P_w}{kT_w \Delta x / D}$$

عبارت مربوط به مقاومت $RT_w \Delta x / D$ است. توجه کنید که علامت رابطه تغییر داده شده است تا روش کار با مقاومت برقی را منعکس سازد.

با در نظر گرفتن هر دو مقاومت، جریان اتمهای تنگستن برابر است با:

$$J_w = \frac{P_w}{(2\pi mkT_w)^{1/2} + kT \Delta x / D} \quad (۴۳-۲)$$

که در این جا D ضریب نفوذ اتمهای تنگستن در محیطی است که در آن نفوذ می کند.

۱- به همین دلیل است که لامپهای رشته ای را با گار پر می کنند. اگر لامپهای رشته ای از نوع تنگستن در

حباب خلأ کار می کردند، تنگستن به سرعت تبخیر می شد. محیط اذت یا اذت - آرگن مورد استفاده در این لامپها، عمر مفیدشان را بالا می برد.

ضریب خودنفوذی این محیط برابر است با:

$$D = \frac{2}{3} \left(\frac{k}{\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{m^{1/2}} \frac{T^{3/2}}{\sigma^2 P} \quad (۴۲-۲)$$

که در این جا T دمای محیط و P فشار آن است.

بر اساس رابطه ۲-۴۲ با پایین آمدن فشار در محیط نفوذ (در این مثال، ازت)، ضریب نفوذ D افزایش می یابد. با افزایش نفوذ، عبارت مربوط به مقاومت نفوذ در رابطه ۲-۴۳ کم اهمیت تر می شود. هنگامی که مسیر میانگین آزاد اتمهای نفوذ کننده در مقایسه با اندازه فاصله نفوذ بزرگ می شود، نفوذ بی نهایت شده و رابطه ۲-۴۲ معادل رابطه لانگمویر (رابطه ۲-۳۱) می شود.

۲-۱۵ کشسانی لاستیک

ویژگیهای تغییر شکل پلیمرها با فلزات و سرامیکها تفاوت دارد. عموماً ضریب کشسانی فلزات و سرامیکها بسیار بالاتر از آن پلیمرهاست. از آن گذشته تغییر شکلهای کشسان فلزات و سرامیکها در ازدیاد طول کششی خیلی پایین تر از پلیمرهای لاستیک گونه (الاستومرها) است. ازدیاد طول کشسان فلزات و سرامیکها به ندرت از ۱٪ تجاوز می کند. الاستومرها می توانند ازدیاد طولهای کشسان (برگشت پذیر) ورای ۵۰۰ تا ۶۰۰ درصد داشته باشند.

درک رفتار کشسان فلزات و سرامیکها در مقایسه با سرامیکها آسان است. اتمهای فلزات و سرامیکها هنگام تغییر شکل کشسان در موقعیتهای نسبی ثابتی می مانند و نیروهای لازم برای تغییر شکل ماده را می توان از روی نیروهای بین اتمهایشان تخمین زد. در مقایسه، تغییر شکل ماده پلیمری مستلزم تغییر شکل مولکولهای منفرد و باز شدن حلقه های طولانی پلیمر است. با استفاده از ترمودینامیک آماری، الگوی رفتار مکانیکی مواد پلیمری لاستیک گونه (الاستومرها) بر اساس تغییرات آنتروپی جامد هنگام کشش جامدات به دست آمده است^۱. برای ایجاد مبنایی برای بررسی کشسانی لاستیک ابتدا

۱- بررسی بسیار خوبی از این بحث را می توان در مرجع ۷ (فلوری) و مرجع ۸ (هایمنز) یافت

روشن ارائه در این فصل همان نظم عمومی مرجع رادنبال خواهد کرد.

ازدیاد طول یک میله لاستیکی را از نظر ماکروسکوپی بررسی می‌کنیم (شکل ۶-۲). اگر از اثرات فشار به حجم چشم پوشی کنیم، رابطه برای dU ، تغییر انرژی داخلی میله از این قرار است.

$$dU = T dS + f dL \quad (۴۴-۲)$$

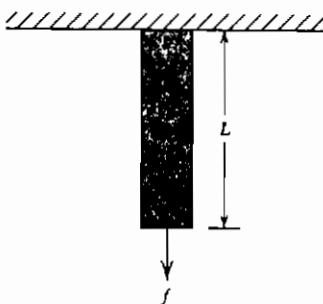
که در این جا f نیروی وارده و L طول نمونه است.

طبق تعریف انرژی آزاد هلمهولتز، $F = U - TS$:

$$dF = -S dT + f dL \quad (۴۵-۲)$$

رابطه ماکسول حاصل از رابطه ۴۵-۲ از این قرار است:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \quad (۴۶-۲)$$



شکل ۶-۲ ازدیاد طول یک میله لاستیکی.

از رابطه ۴۴-۲:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \quad (۴۷-۲)$$

از ترکیب رابطه‌های ۴۶-۲ و ۴۷-۲ خواهیم داشت:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T + T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \quad (۴۸-۲)$$

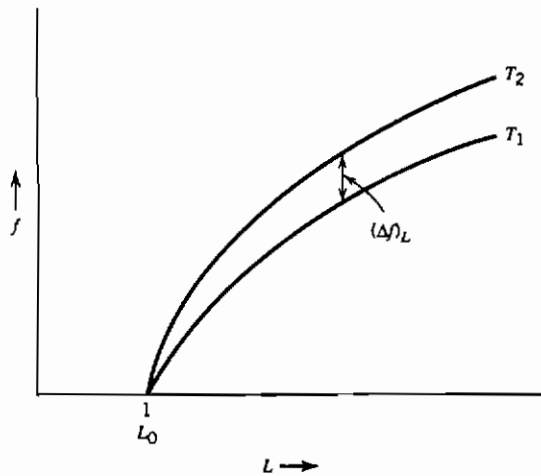
نمونه‌ای از رابطه نیرو - طول $(l-L)$ برای لاستیک در دو دمای مختلف T_1 و T_2 به طور ترسیمی در شکل ۷-۲ نمایش داده شده است. طبق تعریف لاستیک ایده‌آل،

لاستیکی است که در آن :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = \frac{f}{T} \quad (۴۹-۲)$$

از ترکیب رابطه‌های ۴۸-۲ و ۴۹-۲ خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0 \quad (۵۰-۲)$$



شکل ۲-۷ رابطه بین نیرو - طول برای یک لاستیک ایده آل در دو دمای مختلف.

یعنی انرژی داخلی لاستیک ایده آل در دمای ثابت، با طول تغییر نمی‌کند. یک فرایند کشیدن بی دررو، مقداری انرژی به میلهٔ لاستیکی می‌دهد. این انرژی باید به گونه‌ای خود را نشان دهد. اگر با افزایش طول، انرژی داخلی (در دمای ثابت) افزایش نیابد، باید نتیجه بگیریم که دمای نمونه بالا می‌رود. این موضوع را می‌توان به صورت کمی با احساس تغییر طول یک کش لاستیکی هنگام ازدیاد طول، نشان داد. طی یک آزمایش ساده یک کش لاستیکی را به سرعت به دو یا سه برابر طولش بکشید. دمای این آزمایش را می‌توانید با لب بالایی خود احساس کنید. نتیجه برگشت پذیر است؛ یعنی

پس از برگشتن به اندازه اولیه اش دوباره سرد می شود (جلد اول، بخش ۳-۱۲).
از ترکیب رابطه های ۲-۵۰ و ۲-۴۷، نتیجه می شود.

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T \quad (2-51)$$

رابطه ۲-۵۱ به ما می گوید که نیروی لازم برای کشیدن ایزوترمال لاستیک به تغییرات انتروپی لاستیک با طول مربوط است. انرژی داخلی لاستیک (ایده آل) با افزایش طول ایزوترمال آن افزایش نمی یابد، ولی انتروپی تغییر می کند. این بدان معناست که ما مولکولهای پلیمر (لاستیک) را نمی کشیم، بلکه درجه همراستایی آنها را تغییر می دهیم. هر چه درجه همراستایی بالاتر باشد، انتروپی کمتر است. بقیه این بخش به محاسبه انتروپی پلیمر (لاستیک) بر حسب طول و درجه همراستایی مولکولهایش اختصاص دارد.

کشف کمی این رابطه نیازمند بررسی آماری راه رفتن بی هدف است. منظور از "راه رفتن بی هدف" موقعیت ذره ای است که قدمهای اتفاقی مساوی در جهات مختلف برمی دارد. برای نشان دادن این مسأله، راه رفتنی بی هدف در یک بعد، مثلاً جهت X را بررسی می کنیم. ذره به صورت پرشهای منقطع با طولهای مساوی به چپ و راست می رود. برای هدایت حرکت ذره، انداختن یک سکه را در نظر بگیرید. اگر شیر بیاید یک قدم به راست و اگر خط بیاید یک قدم به چپ می رویم. از توزیع احتمالاتی دو جمله ای، احتمال این که ذره از مجموع N حرکت، N_R حرکت به طرف راست انجام دهد، برابر است با:

$$P(N_R, N) = \frac{N!}{N_R! N_L!} P_R^{N_R} P_L^{N_L} \quad (2-52)$$

که در این جا P_R و P_L به ترتیب بیانگر احتمالاتی حرکت به راست و چپ هستند. هر عبارت در مورد یک سکه درست، $\frac{1}{2}$ خواهد بود. اگر حرکت به سمت راست مثبت (به مفهوم جبری) باشد، جابه جایی x پس از N قدم به طول l برابر است با:

$$x = (N_R - N_L)l$$

و توجه داریم که

$$N = N_R + N_L$$

است و در نتیجه:

$$N_R = \frac{1}{2} \left(N + \frac{x}{l} \right) \quad \text{and} \quad N_L = \frac{1}{2} \left(N - \frac{x}{l} \right)$$

در مورد یک سکه درست، احتمال شیر $\frac{1}{2}$ و احتمال خط هم همان قدر است. در نتیجه رابطه ۲-۵۲ به صورت زیر در می آید:

$$P(x, N) = \frac{N!}{\left(\frac{N + x/l}{2} \right)! \left(\frac{N - x/l}{2} \right)!} \left(\frac{1}{2} \right)^N \quad (2-53)$$

با استفاده از تخمین استرلینگ ($\ln N! = N \ln N - N$) و مقداری عملیات جبری، خواهیم داشت:

$$-\ln P(x, N) = \left(\frac{Nl + x}{2l} \right) \ln \left(1 + \frac{x}{Nl} \right) + \left(\frac{Nl - x}{2l} \right) \ln \left(1 - \frac{x}{Nl} \right)$$

چون وقتی N بزرگ باشد، مقدار x/Nl خیلی کمتر از ۱ شده و مقدار تقریبی عبارتهای لگاریتمی از این قرار خواهد بود:

$$\ln \left(1 + \frac{x}{Nl} \right) = \frac{x}{Nl} - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{Nl} \right)^2$$

و در نتیجه:

$$\ln P(x, N) = - \frac{x^2}{2Nl^2}$$

در این مرحله مسأله را برای $P(x, N)$ حل کرده و یک ضریب K به گونه ای وارد می کنیم که جمع احتمالات به ۱ برسد. استخراج این رابطه در پیوست ۲ آمده است.

$$P(x, N) = K \exp \left(- \frac{x^2}{2Nl^2} \right) \quad (2-54)$$

$$K \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(- \frac{x^2}{2Nl^2} \right) dx = 1$$

$$K = (2\pi Nl^2)^{-1/2}$$

$$P(x, N) = (2\pi Nl^2)^{-1/2} \exp \left(- \frac{x^2}{2Nl^2} \right) \quad (2-55)$$

رابطه ۲-۵۵ احتمال یافتن ذره در فاصله x از مبدأ، پس از N حرکت، هر حرکت به اندازه ۱ را به دست می‌دهد.

میانگین مربع متوسط فاصله ذره از مبدأ، پس از N حرکت اتفاقی را می‌توان از حل رابطه زیر به دست آورد:

$$\bar{x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P(x, N) = 2 \int_0^{+\infty} x^2 (2\pi N l^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{2N l^2}\right) dx \quad (2-56)$$

حل این انتگرال در پیوست ۲ پ آمده است و نتیجه آن چنین است^۱:

$$\bar{x^2} = N l^2 \quad (2-57)$$

اگر به جای حرکت در یک جهت، در سه جهت متعامد حرکت می‌کردیم، احتمال یافتن ذره در فضای مکعب مستطیلی به ابعاد dx ، dy و dz در وضعیت x ، y و z پس از N حرکت از این قرار خواهد بود^۲:

۱- الگوی تشریح شده، یک فرایند نفوذ را نشان می‌دهد که در آن ذرات طی پرشهای اتفاقی حرکت می‌کنند. اگر نفوذ یک ماده رادیواکتیو در فصل مشترک دو میله را در نظر بگیریم، غلظت ماده رادیواکتیو بر حسب زمان و فاصله از فصل مشترک از این قرار است:

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D t}\right)$$

از مقایسه این رابطه با رابطه ۲-۴۷، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$2N l^2 = 4D t$$

$$D = \frac{1}{2} \left(\frac{N}{t}\right) l^2$$

ضرب نفوذ (D) حاصل ضرب نواتر $\Gamma = N/t$ پرش و مربع فاصله پرش است (این رابطه در فصل ۵ بررسی خواهد شد).

۲- مقدار N به $\frac{N}{\tau}$ تغییر می‌یابد، زیرا هر حرکت می‌تواند در یکی از سه جهت صورت گیرد.

$$P(x,y,z,N) dx dy dz = P\left(x, \frac{N}{3}\right) P\left(y, \frac{N}{3}\right) P\left(z, \frac{N}{3}\right) dx dy dz \quad (58-2)$$

$$P(x,y,z,N) dx dy dz = \left(2\pi \frac{N}{3} l^2\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2Nl^2}\right) dx dy dz$$

رابطه ۵۸-۲ می‌تواند برای احتمال یافتن انتهای یک مولکول پلیمری در هر نقطه با مختصات x, y, z نسبت به مبدأ ($\alpha=0$ و $y=0$ و $z=0$) به کار رود. فرض کنید مولکول شامل N مونومر هر کدام به طول l می‌تواند در هر زمان در هر جهت (از جمله برگشتن روی خودش، که باید اذعان کرد از نظر فیزیکی غیر ممکن است) خم شود. برای توجیه ارتباط با الگوی حرکت بی هدف، توجه داشته باشید که هر مریک "جهش" است. این مسأله که انتهای زنجیر پلیمری شامل N مر در کجا قرار خواهد گرفت، همانند این سؤال است که پیرسیم ذره‌ای که راه رفتن بی هدف دارد، پس از N پرش در کجا خواهد بود. رابطه ۵۸-۲ را می‌توان به صورت زیر برای مختصات شعاعی تغییر داد:

$$x^2 + y^2 + z^2 = R^2$$

$$dx dy dz = 4\pi R^2 dR$$

$$P(R, N) dR = \left(2\pi \frac{N}{3} l^2\right)^{-3/2} 4\pi R^2 \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nl^2}\right) dR \quad (59-2)$$

میانگین مجذورات R (فاصله از مبدأ تا انتهای مولکول) را می‌توان به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\bar{R}^2 = \int_0^\infty P(R, N) R^2 dR = 4\pi \left(\frac{2\pi N l^2}{3}\right)^{-3/2} \int_0^\infty R^4 \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nl^2}\right) dR$$

حاصل انتگرال از این قرار است:

$$\bar{R}^2 = N l^2 \quad \text{یا} \quad l = \frac{R_{rms}}{N^{1/2}} \quad (60-2)$$

نتیجه این که جذر میانگین مجذورات فاصله انتهای مولکول از مبدأ تابع طول مر (l) و جذر تعداد مرهای (N) در زنجیر است. با این زمینه، اکنون به سراغ سؤال تغییر شکل می‌رویم. هنگامی که یک ماده جامد تغییر شکل می‌دهد، طولش به اندازه ΔL افزایش می‌یابد:

$$L = L_0 + \Delta L$$

می‌توانیم α را به عنوان نسبت طول به طول اولیه‌اش تعریف کنیم:

$$\alpha = \frac{L}{L_0} \quad (۶۱-۲)$$

مقدار ازدیاد طول معمولاً با $\varepsilon = \Delta L/L_0$ تعریف می‌شود:

$$\alpha - 1 = \varepsilon \quad (۶۲-۲)$$

هنگامی که یک ماده جامد با ابعاد اولیه α_0 و y_0 و z_0 در حجم ثابت در جهت z کشیده می‌شود، اندازه‌های قطعه آن به صورت زیر تغییر می‌کنند:

$$z_0 \rightarrow \alpha z_0$$

$$x_0 \rightarrow \frac{1}{\alpha^{1/2}} x_0$$

$$y_0 \rightarrow \frac{1}{\alpha^{1/2}} y_0$$

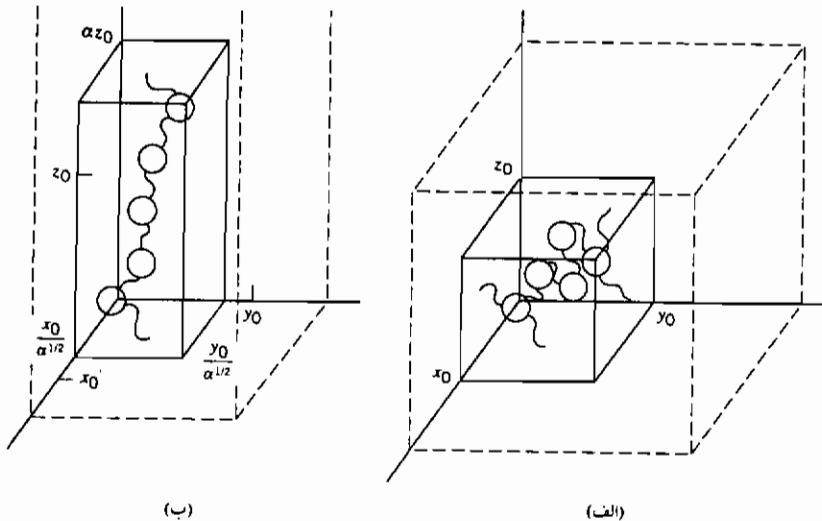
و حجم آن مثل قبل α_0 و y_0 و z_0 خواهد بود:

$$V = \left(\frac{1}{\alpha^{1/2}}\right) x_0 \left(\frac{1}{\alpha^{1/2}}\right) y_0 \alpha z_0 = x_0 y_0 z_0 \quad (۶۳-۲)$$

هنگامی که ماده کشیده می‌شود، احتمالات محل استقرار انتهای مولکولهایش تغییر می‌کند. دیگر موقعیت انتهای مولکول مستقل از جهت نیست. اگر ماده در جهت z کشیده شده باشد، چگالی بیشتری از انتهاها در این جهت یافت می‌شوند. علت این امر این است که یک حجم مکعبی الاستومر پس از کشیده شدن، به صورت یک مکعب مستطیل با امتداد طولی در جهت z در می‌آید. صفحه $x-y$ (مقابل امتداد z) کوچکتر می‌شود که در نتیجه چگالی انتهای مولکولها روی آن سطح افزایش می‌یابد. عکس این مطلب در مورد صفحه‌های $x-z$ و $y-z$ درست است (شکل ۲-۸).

تابع احتمال برای پلیمر کشیده نشده P_{II} ، بیانگر احتمال این را که انتهای یک مولکول با N مر هر کدام به طول l ، در حجم $dx dy dz$ در فاصله α و y و z از مبدأ باشد تعیین می‌کند.

$$P_0 dx dy dz = (\frac{3}{2}\pi N l^2)^{-3/2} \exp \left[-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2N l^2} \right] dx dy dz \quad (۶۴-۲)$$



شکل ۸-۲ تغییر شکل یک زیر زنجیر پلیمر

(الف) مختصات اولیه انتهای زیر زنجیره x_0 ، y_0 و z_0

(ب) همان مختصات مشابه حالت الف به $x_0/\alpha^{1/2}$ ، $y_0/\alpha^{1/2}$ و z_0/α تبدیل شده است.

که در این جا N_0 تعداد قطعات (مرهای) و l_0 طول قطعه است. همین تابع احتمال، پس از کشیدن P_s برابر است با:

$$P_s dx dy dz = (\frac{3}{2}\pi N l^2)^{-3/2} \exp \left[-\frac{3(x^2/\alpha + y^2/\alpha + z^2\alpha^2)}{2N l^2} \right] \quad (۶۵-۲)$$

می توانیم این تغییرات احتمال را با استفاده از فورمولاسیون بولتزمن (رابطه ۲-۳) به تغییر آنتروپی تبدیل کنیم، زیرا فرض شد که هنگام ازدیاد طول، انرژی دستگاه تغییر نمی کند (رابطه ۲-۵۰). به خاطر داشته باشید که نیروهای ازدیاد طول در مورد الاستومرها با نوعی اثر آنتروپی رابطه دارند. تعیین مقادیر Ω_s و Ω_u مستلزم انتگرال گیری تابع احتمال روی تمام مقادیر ممکن x ، y و z به ترتیب برای حالت های کشیده شده و کشیده نشده است (مرجع ۷ صفحه ۴۵۶ تا ۴۶۸). تغییرات آنتروپی در اثر

کشیدن برابر است با:

$$\Delta S = S_s - S_0 = k(\ln \Omega_s - \ln \Omega_0) \quad (۶۶-۲)$$

این تغییر آنتروپی مربوط به تغییر آنتروپی یک زنجیر پلیمر نمونه وار است، و به عنوان مثال برای زنجیری با انگ i :

$$\Delta S_i = -3k \frac{\left[\left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) x^2 + \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) y^2 + (\alpha^2 - 1) z^2 \right]}{2Nl^2} \quad (۶۷-۲)$$

به خاطر داشته باشید که میانگین مجذور فاصله از مرکز برابر است با:

$$x^2 + y^2 + z^2 = Nl^2$$

و در حالت کشیده نشده به قرار زیر است:

$$x^2 = y^2 = z^2 = \frac{1}{3}Nl^2$$

به این ترتیب رابطه ۶۷-۲ به رابطه زیر تبدیل می شود:

$$\begin{aligned} \Delta S_i &= -\frac{3k}{2} \left[\frac{2}{3} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) + \frac{1}{3} \alpha^2 - \frac{1}{3} \right] \\ \Delta S_i &= -\frac{k}{2} \left[\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right] \end{aligned} \quad (۶۸-۲)$$

کل تغییر آنتروپی نمونه، حاصل ضرب تعداد زنجیرها (v) در میانگین تغییر آنتروپی هر زنجیر (مولکول) است.

$$\Delta S = -\frac{kv}{2} \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \quad (۶۹-۲)$$

که در این جا v تعداد زنجیرهای پلیمر در نمونه است.

با مراجعه به بحث ترمودینامیک کلان میله لاستیکی در حال کشیده شدن، با استفاده از رابطه های ۴۷-۲ و ۵۰-۲، رابطه زیر را می نویسیم:

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T = -\frac{T}{L_0} \left(\frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_T$$

توجه کنید که $L = \alpha L_0$ است.

$$f = \frac{kTv}{L_0} \left(\alpha - \frac{2}{\alpha^2} \right) \quad (۷۰-۲)$$

تنش نیرو بر واحد سطح است

$$\sigma = \frac{f}{A} = \frac{kTv}{AL_0} \left(\alpha - \frac{2}{\alpha^2} \right) = \frac{kTv}{V} \left(\alpha - \frac{2}{\alpha^2} \right) \quad (۷۱-۲)$$

توجه کنید علامت مقدار تنش به ازاء $\alpha=1$ تغییر می‌کند، و همین طور انتظار می‌رود (در $L=L_0$ ، $\alpha=1$) است.

$$\sigma = \frac{kTv}{V} \left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L} \right)^2 \right] \quad (۷۲-۲)$$

با مشتق‌گیری از رابطه ۷۲-۲، به رابطه زیر می‌رسیم:

$$d\sigma = \frac{kTv}{V} [L_0^{-1} - 2L_0^2 L^{-3}] dL$$

که برحسب α برابر است با:

$$d\sigma = \frac{kTv}{V} \left(\alpha + \frac{2}{\alpha^2} \right) \frac{dL}{L} \quad (۷۳-۲)$$

این رابطه بین تنش و کرنش، ضریب یانگ است:

$$d\sigma = E \frac{dL}{L}$$

و $v/V = \rho N_A / M_c$ ، که در این جا N_A عدد آووگادرو، و $M_c = \rho V$ وزن مولکولی است.

$$E = \frac{RT\rho}{M_c} \left(\alpha + \frac{2}{\alpha^2} \right) \quad (۷۴-۲)$$

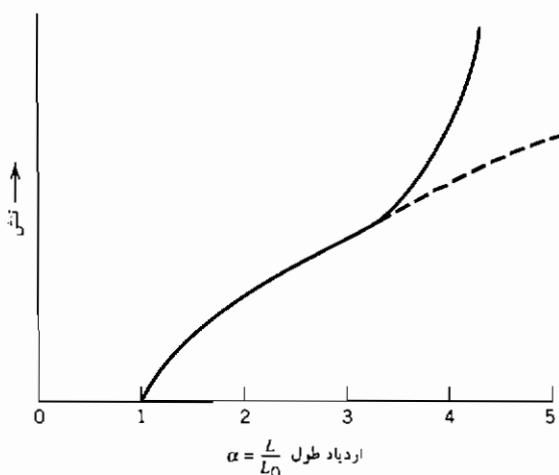
چند نکته در مورد رابطه ۷۴-۲ جالب است. اول این که ضریب با دما بالا می‌رود، که مخالف ضریبهای فلزات و سرامیکهاست که با افزایش دما، کاهش پیدا می‌کنند. همچنین جالب است توجه کنید که با کاهش مقدار M_c (طول زنجیر پلیمر)، مقدار ضریب افزایش می‌یابد. مقدار M_c را می‌توان با کاهش طول موثر مولکولهای پلیمر از طریق اتصال دادن عرضی زنجیرها کاهش داد.

از همه اینها گذشته، بر خلاف فلزات و سرامیکها، ضریب در منطقه رفتار

کشسان، ثابت نیست. ضریب کشسانی لاستیک تابع مقدار تغییر شکل آن است. به ازای مقادیر α خیلی بزرگتر از ۱، جمله اول رابطه ۷۴-۲ غالب است و ضریب با طول (یا α) رابطه مستقیم دارد. در مقادیر α نزدیکتر به ۱ ($L/L_0 = 2$)، جمله دوم مهمتر است. در تغییر شکلهای خیلی کم، ضریب تقریباً برابر است با:

$$E = \frac{3RT\rho}{M_c} \quad \text{با} \quad \alpha \approx 1 \quad (75-2)$$

در این جا توجه به یک نکته ضروری است. رفتار کشسان لاستیک به صورت ترسیمی در شکل ۹-۲ نمایش داده شده است. الگوی مورد استفاده در استخراج رابطه تنش-ازدیاد طول فقط هنگامی معتبر است که کشسانی با یک اثر آتروپی کنترل شده باشد، یعنی هنگامی که همه مولکولها در جهت تنش اعمال شده مستقر شده باشند. پس از رسیدن به سطح مشخصی از ازدیاد طول، بیشتر مولکولها در جهت تنش قرار می گیرند. در این مرحله، افزایش تنش تمایل به ازدیاد طول خود مولکولها خواهد داشت. تنش لازم برای این کار بیشتر از تنش مورد نیاز برای تغییر استقرار مولکولهاست و منحنی تنش از آنچه در این فصل استخراج شد، انحراف پیدا می کند. برون یابی رفتار تنش-ازدیاد طول بر اساس رابطه ۷۲-۲، با خط چین نشان داده شده است.



شکل ۹-۲ نمایش ترسیمی منحنی تنش-ازدیاد طول لاستیک.

مراجع

1. Chandler, David, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press, New York, 1987.
2. Hill, Terrell L., *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover, New York, 1986.
3. Mayer, J. E., and Mayer, M. G., *Statistical Thermodynamics*, Wiley, New York, 1959.
4. Dole, Malcolm, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1954.
5. Castellan, Gilbert W., *Physical Chemistry* 3rd ed, Benjamin/Cummings, New York, 1983 (especially Chapter 29).
6. Jost, W., *Diffusion in Solids, Liquids, and Gases*, Academic Press, New York, 1960 (especially Chapter X).
7. Flory, Paul J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
8. Hiemenz, Paul C., *Polymer Chemistry*, Dekker, New York, 1984.

پیوست ۲ الف

جریان گرما (یا نفوذ) از درون دیوار دو لایه

در بخش ۲-۱۴ مشخص شد که مقاومتهای چند گانه به جریان را می توان به عنوان مقاومتهای سری در یک مدار برقی در نظر گرفت، یعنی کل مقاومت، جمع مقاومتهاست. تحلیل یک مثال انتقال گرمای ساده این مطلب را روشن می سازد. رابطه حاکم بر جریان گرما (قانون فوریه) از نظر شکل مشابه قانون فیک برای جریان ماده است:

$$J_Q = -k \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (۲الف - ۱)$$

که در این جا k هدایت گرمایی، و ΔT تفاوت دما در فاصله Δx است. جریان گرما از درون یک دیوار مرکب شامل دو لایه را در نظر بگیرید. دماها و اندازه در شکل ۲-۱ الف آمده است. در حالت پایا جریان گرما از مقطع ۱ به ۲ برابر هم هستند، در نتیجه:

$$J_Q = -k_1 \frac{T_A - T_B}{\Delta x_1} = -k_2 \frac{T_B - T_C}{\Delta x_2} \quad (۲الف - ۲)$$

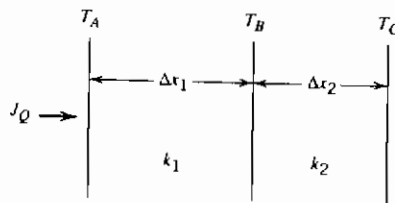
باتوجه به جابه جایی عوامل به منظور برخورد با نیروی رانش به عنوان ΔT و مقاومت به جریان به عنوان $R = \Delta x/k$:

$$J_Q = - \frac{T_A - T_B}{\Delta x_1/k_1} = - \frac{T_B - T_C}{\Delta x_2/k_2} \quad (2\text{الف} - 3)$$

$$J_Q = - \frac{T_A - T_B}{R_1} = - \frac{T_B - T_C}{R_2} \quad (2\text{الف} - 4)$$

پس از حل مسئله برای T_B :

$$T_B = J_Q R_1 + T_A \quad (2\text{الف} - 5)$$



شکل ۲الف - ۱ دما و ابعاد یک دیوار دولایه.

پس از جایگزینی در رابطه ۲الف - ۴:

$$J_Q = - \frac{(J_Q R_1 + T_A) - T_C}{R_2}$$

$$J_Q R_2 = -J_Q R_1 - T_A + T_C$$

$$J_Q = - \frac{T_A - T_C}{R_1 + R_2} = - \frac{T_A - T_C}{\Delta x_1/k_1 + \Delta x_2/k_2}$$

بنابراین جریان از درون دیوار مرکب را می توان به صورت یک مدار برقی سری در نظر گرفت. مقاومت های درمقابل جریان را می توان با هم جمع کرد. دراین مثال از دو مقطع استفاده شده بود. همین نتیجه را می توان با بیش از دو مقطع نیز به دست آورد.

پیوست ۲ ب

محاسبه K: رابطه ۲-۵۴

$$P(x_1, N) = K \exp \left(-\frac{x^2}{2Nl^2} \right)$$

$$K \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{x^2}{2Nl^2} \right) dx = 1$$

$$2K \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{x^2}{2Nl^2} \right) dx = 1$$

انتگرال معین:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{x^2}{2Nl^2} \right) dx &= \int_0^{\infty} \exp(-a^2 x^2) dx \\ &= \frac{1}{2a} \sqrt{\pi} \end{aligned}$$

$$a^2 = \frac{1}{2Nl^2} ; \quad a = \left(\frac{1}{2Nl^2} \right)^{1/2}$$

$$\int_0^{\infty} \exp - \left(\frac{x^2}{2Nl^2} \right) dx = \frac{(2Nl^2\pi)^{1/2}}{2}$$

$$\frac{2K}{2} (2Nl^2\pi)^{1/2} = 1$$

$$K = (2\pi Nl^2)^{-1/2}$$

پیوست ۲ ب

محاسبه \bar{x}^2

$$\bar{x}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x, N) = 2 \int_0^{\infty} x^2 (2\pi Nl_0^2)^{-1/2} \exp \left(-\frac{x^2}{2Nl^2} \right) dx$$

$$= 2(2\pi Nl^2)^{-1/2} \int_0^{\infty} x^2 \exp \left(-\frac{x^2}{2Nl^2} \right) dx$$

انتگرال معین:

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-bx^2) dx = \frac{1}{4b} \left(\frac{\pi}{b} \right)^{1/2}$$

$$b = \frac{1}{2NI^2}$$

$$\bar{x}^2 = 2[2\pi NI^2]^{-1/2} \left[\frac{1}{4(1/2NI^2)} \left(\frac{\pi}{1/2NI^2} \right)^{1/2} \right]$$

$$\bar{x}^2 = 2[2\pi NI^2]^{-1/2} \left[\frac{NI^2}{2} \right] [2\pi NI^2]^{1/2}$$

$$\bar{x}^2 = NI^2$$

مسائل فصل ۲

۱-۲ برای تعیین فشار بخار منیزیم، تراشه‌های نازک فلز را در یک ظرف حاوی ماده بی اثر غیر فرار که سوراخ کوچکی در بالایش دارد، قرار می‌دهند. ظرف در کوره خلأ در دمای 700°K آویزان شده و کاهش وزن آن اندازه‌گیری می‌شود.

(الف) با استفاده از داده‌های زیر، فشار بخار منیزیم در 700°K را محاسبه کنید.

(ب) اگر خطای اندازه‌گیری قطر سوراخ $\pm 1\%$ و خطای اندازه‌گیری کاهش وزن

$\pm 3\%$ باشد، حدود خطای محاسبه شده از این داده‌ها چقدر است؟

داده‌ها:

قطر سوراخ دایره 1mm ، نرخ کاهش وزن 2.074 mg/h ، وزن مولکولی

$$24/3\text{ g/mol} = \text{Mg}$$

۲-۲ کادمیم مایع در کوره‌ای در محیط ازت خالص در دمای ذوبش نگهداری می‌شود.

اتمهای کادمیم از سطح مایع تبخیر شده و روی سقف کوره که در فاصله

10 سانتی‌متر قرار دارد، رسوب می‌کنند.

نرخ جابه‌جایی کادمیم (بر حسب گرم بر سانتی‌متر مربع بر ثانیه) را بر حسب

فشار ازت محاسبه کنید. نمودار تقریبی از نرخ جابه‌جایی بر حسب فشار

ازت از ۱ اتمسفر تا 10^{-9} اتمسفر را ترسیم کنید. توجه کنید که عامل محدود کننده جابه جایی کادمیم می تواند نرخ نفوذ از درون ازت، یا تبخیر از سطح باشد.

داده ها:

$$D = 0.17 \text{ cm}^2/\text{s} \text{ برای کادمیم در ازت در فشار ۱ اتمسفر در دمای ذوب کادمیم } (594^\circ\text{K})$$

در 594°K فشار بخار کادمیم $100 \mu\text{m Hg}$ است.

$$(1 \mu\text{m Hg} = 1/32 \times 10^{-6} \text{ atm})$$

۳-۲ نقطه های کوانتمی، ذرات بسیار ریز موادی از قبیل سیلیسیم با خلوص بالا هستند. می خواهیم نقطه ها را پاکیزه نگاه داریم. با توجه به فرضهای زیر، تعداد مولکولهای گاز اکسیژن را که جذب سطح این نقاط می شوند محاسبه کنید. قطر نقطه کروی مورد بحث 1000 \AA است. زمان اقامت آن در دستگاه خلأ 10 ms است. فشار ظرف 10^{-10} atm و دما در حدود 300°K است. همه مولکولهای گاز درون ظرف اکسیژن هستند و همه مولکولهایی که به نقطه می خورند به آن می چسبند. ۴-۲ شکل زیر دستگاه رسوب دادن نقره روی نمونه در یک ظرف خلأ را نشان می دهد. نقره از منبعی با مساحت 1 cm^2 که در دمای 1600°K نگاه داشته شده است، تبخیر می شود. نمونه پوشاندنی در حدود 30 سانتی متر از منبع فاصله دارد. فرض کنید اتمهای نقره در همهی جهات تبخیر می شوند.

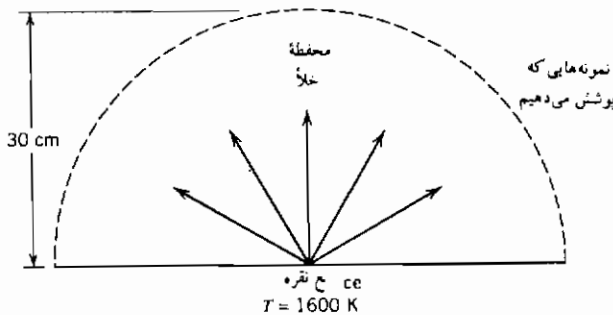
(الف) حداکثر نرخ رسوب نقره روی نمونه بر حسب گرم بر سانتی متر مربع در ثانیه چقدر است؟

(ب) اگر فشار زمینه (فشار اکسیژن قبل از، و در هنگام رسوب) در کوره خلأ 10^{-9} باشد، حداکثر نرخ رسوب اکسیژن روی نمونه بر حسب گرم بر سانتی متر مربع بر ثانیه چقدر است؟ فرض کنید دمای میانگین گاز (اکسیژن) نزدیک سطح رسوب کردنی 700°K است.

(پ) میزان ناخالصی اکسیژن در نقره رسوب کرده (بر حسب جزء در میلیون، ppm) چقدر است؟

داده ها:

فشار بخار نقره در 1600°K برابر با 10^{-3} atm است، وزن اتمی نقره $107/8\text{ g/mol}$ است، بخار نقره تک اتمی است، وزن مولکولی اکسیژن 32 g/mol است.



۲-۵ در یک کوره خلأ (نشان داده شده در شکل زیر) به روی یک قطعه الکترونیکی واقع در بخش سرد کوره، پوشش آلومینیم داده می‌شود. رسوب آلومینیم از بخار این فلز که در تعادل با مذاب آن است، تأمین می‌شود. دمای مذاب 1200°K است. مسیر آزاد میانگین اتمهای آلومینیم در فاز بخار را می‌توان بسیار بزرگتر از ابعاد کوره فرض کرد.

(الف) نرخ رسوب اتمهای آلومینیم روی قطعه الکترونیکی بر حسب اتم در واحد زمان روی واحد سطح چیست؟ با فرض این که تمامی اتمها با اولین برخورد به سطح نمونه، به آن بچسبند.

(ب) زمان لازم برای تشکیل پوششی به ضخامت یک میکرون بر روی سطح نمونه چیست؟

(پ) اگر دمای آلومینیم مذاب (که در 1200°K قرار دارد) را بتوان با دقت $\pm 5^\circ\text{K}$ کنترل کرد، تغییرات نسبی $(\frac{\Delta I}{I})$ ضخامت رسوب چقدر است؟

برای آلومینیم:

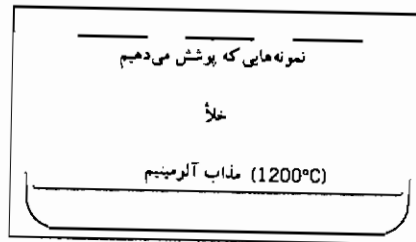
$$\ln P (\text{atm}) = 13/613 - \frac{37334}{T (\text{K})}$$

فشار بخار:

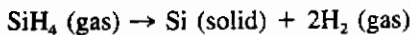
وزن اتمی : ۲۷ گرم بر مول

چگالی : ۲/۷ گرم بر سانتی متر مکعب

بخار آلومینیم تک اتمی است.



۶-۲ پوشش سیلیسیم خالص را در برخی اوقات به روش رسوب شیمیایی بخار CVD ایجاد می کنند. در این روش گاز سیلان (SiH_4) را در دمای بالا با یک گاز حامل خنثی از روی سطح مورد نظر عبور می دهند. با رسیدن این گاز به سطح، عمل تجزیه آن به سیلیسیم جامد و گاز هیدروژن انجام می شود :



سرعت رسوب سیلیسیم در این فرایند با نفوذ گاز سیلان از میان یک لایه راکد گاز خنثی به ضخامت یک دهم میلی متر به سوی سطح سیلیسیم، کنترل می شود. فشار کل در دستگاه یک اتمسفر است. فشار جزئی گاز سیلان یک دهم اتمسفر است. غلظت گاز سیلان در سطح سیلیسیم صفر فرض شده و دمای دستگاه 900°K است.

(الف) غلظت گاز سیلان را در گاز عبور کرده از روی سطح در دمای 900°K محاسبه کنید. (بر حسب گرم در سانتی متر مکعب)

(ب) نرخ رسوب سیلیسیم در دمای 900°K چیست؟ (بر حسب گرم بر سانتی متر مربع در ثانیه)

(پ) اگر تمامی شرایط را ثابت نگه داریم، اثر افزایش دمای دستگاه به 1000°K چیست ؟ اگر چنین اثری وجود مقدار عددی (کمی) آن را تخمین بزنید.
برای سیلیسیم :

چگالی جامد آن : $2/3$ گرم بر سانتی متر

وزن اتمی : 28 گرم بر مول

ضریب نفوذ سیلیسیم در گاز خنثی در دمای 900°K حدوداً $0/15$ سانتی متر مربع بر ثانیه است.

فصل سوم

نقصهای جامدات

دلایل متعددی برای مطالعه نقصهای مواد جامد وجود دارد. خواص مهم جامدات تابع عیبهای ساختار اتمی و الکترونی بلورهایشان است. به عنوان مثال، کاملاً روشن شده است که نفوذ در بلورهای فلزی تابع حضور جاهای خالی در شبکه است. معلوم شده است که تغییر شکل مومسان فلزات به حرکت نابجاییها مربوط است. هدایت برقی بسیاری از جامدات یونی با حرکت جاهای خالی یا یونهای بین نشین مربوط است. رفتار برقی بلورهای نیمه هادی به نقصهای الکترونیکی مربوط است. اینها تنها بعضی از دلایل عملی بررسی نقصهاست. البته برای توجیه لزوم مطالعه نقص صرفاً نباید به جنبه های عملی توجه کرد. نقص به خودی خود موضوع جالب توجهی است، خواه در بلور باشد، یا در قالی دست باف، یا در تمبر پست و یا حتی در انسان. گفته شده است که یک انسان کاملاً صالح قابل احترام و ستایش است.... اما انسانهای گناهکار موضوعهای تحریک کننده تری برای بررسی... و مصاحبه های جالبتری هستند.

این فصل نقصهای بلورها را از نظر ترمودینامیکی بررسی می کند. معلوم شده است که نقصها را می توان در دو حد انتهایی غلظت مشاهده و تحلیل کرد. در حالت بسیار رقیق، غلظت عیبه به قدری کم است که می توان آنها را به عنوان مقوله های

جداگانه با ماهیتهای منفرد در نظر گرفت. این امر در مورد عیبهای نقطه‌ای مانند جاهای خالی یا اتمهای بین‌نشین درست است. به هر کدام از این نقصها می‌توان خواصی مانند انرژی و آنتروپی تشکیل که مستقل از حضور بقیه نقصهاست، نسبت داد. یک نقص منفرد می‌تواند با نقصهای دیگر وارد اندرکنش شده و ترکیبهای ساده‌ای مانند جفت درست کند. این ترکیبهای ساده را دوباره می‌توان به عنوان مقوله‌های جدا در نظر گرفته و برای هر کدام انرژی و آنتروپی مربوط به خودش در نظر گرفت.

در انتهای دیگر غلظت، چگالی عیب آن قدر زیاد است که هر عیب خاصیت منفرد خود را به ماهیت گروه واگذار می‌کند. سطحهایی مانند مرز دانه‌ها در این دسته‌اند. به این گونه سازه‌ها می‌توان خواصی مانند کشش بین سطحی (فصل مشترک) که تعریفشان از نظر ترمودینامیکی آسان است نسبت داد.

این فصل با ترمودینامیک عیبهای نقطه‌ای سروکار دارد. ترمودینامیک سطح در فصل ۴ بررسی می‌شود.

۳-۱ عیبهای نقطه‌ای سازه‌ای در بلورهای اولیه

یک اتم غایب در ساختار بلورین یک بلور اولیه یک جای خالی یا یک عیب نقطه‌ای است. اگر عدم حضور یک اتم در یک موقعیت شبکه تغییری در بقیه بلور به وجود نیاورد می‌توانیم، اصولی را که در بخش ۲-۶ آموخته‌ایم به سادگی در مورد جاهای خالی در بلورهای اولیه به کار ببریم. بلور دارای N اتم و n موقعیت شبکه‌های اشغال نشده (جای خالی) است. فرض کنید انرژی لازم برای ایجاد یک جای خالی به این شکل E_v باشد. بنابراین دو حالت برای هر موقعیت شبکه می‌توان در نظر گرفت:

$$0 = E \quad \text{موقعیت اشغال شده}$$

$$E_v = E \quad \text{موقعیت اشغال نشده}$$

احتمال یافتن این گونه حالت اشغال نشده به انرژی لازم برای تولید جای خالی و دمای بلور مربوط است (رابطه ۲-۷، بخش ۲-۵) و برابر است با:

$$P_v = \frac{\exp(-E_v/kT)}{Z} \quad (۳-۱)$$

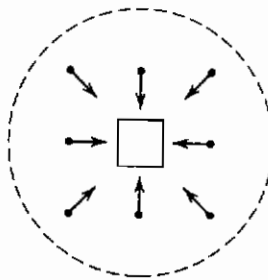
که در این $Z = 1 + \exp(-E_v/kT)$ است.

$$P_v = \frac{n}{n + N} = \frac{\exp(-E_v/kT)}{1 + \exp(-E_v/kT)} \quad (3-2)$$

$$\frac{n}{N} = \exp\left(\frac{-E_v}{kT}\right)$$

رابطه ۲-۳ نشان می‌دهد که در دماهای بالای صفر مطلق، بلورهای اولیه در حالت تعادل دارای جای خالی هستند. مقدار متعارف E_v مثلاً برای آلومینیم 0.75 eV ($72/4 \text{ kJ/mol}$) است.

در واقع نبودن یک اتم در یک موقعیت شبکه، الگوی ارتعاش اتمهای همسایه را تغییر می‌دهد (شکل ۱-۳). بنابراین ما نه تنها باید انرژی (یا آنتالپی) لازم برای تشکیل جای خالی را در نظر بگیریم، بلکه بررسی تغییرات آنتروپی محیط اطراف جای خالی نیز ضروری است. در حالت تعادل، انرژی آزاد گیبس نسبت به تعداد جاهای خالی موجود در دما و فشار ثابت، در کمترین مقدار خود است.



شکل ۱-۳ اثر جای خالی روی نزدیکترین همسایه‌ها: همگی به طرف جای خالی کشیده می‌شوند.

تغییرات مولی انرژی آزاد گیبس ΔG بین بلور ناقص (G_i) و بلور کامل G_p عبارت است از:

$$\Delta G = G_i - G_p = n \Delta \underline{H}_v - T \Delta \underline{S} \quad (3-3)$$

که در این جا $\Delta \underline{H}_v$ آنتالپی تشکیل یک جای خالی

و n = تعداد جاهای خالی است.

جمله آنتروپی (ΔS) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\Delta S = n \Delta S_v + \Delta S_c \quad (4-3)$$

کل تغییر آنتروپی مولی ΔS حاصل جمع تغییر آنتروپی لازم برای تشکیل جای خالی ΔS_v و آنتروپی آرایش شبکه ΔS_c ، که به عدم اطمینان موقعیت فضایی جای خالی مربوط است، می باشد. با فرض توزیع اتفاقی جای خالی، جمله آنتروپی آرایش شبکه را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\Delta S_c = k \ln \Omega = k \ln \left(\frac{(N+n)!}{N!n!} \right) \quad (5-3)$$

با استفاده از تخمین استرلینگ، می توانیم رابطه را به این شکل بنویسیم:

$$\Delta G = n (\Delta H_v - T \Delta S_v) - kT[(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n] \quad (6-3)$$

مقدار کمینه ΔG به عنوان تابعی از مقدار جاهای خالی عبارت است از:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_T = \Delta H_v - T \Delta S_v + kT \ln \left(\frac{n}{N+n} \right) = 0 \quad (7-3)$$

پس از حل معادله برای جزء جاهای خالی (x_v):

$$x_v = \frac{n}{N+n} = \exp \left(\frac{\Delta S_v}{k} \right) \exp \left(\frac{-\Delta H_v}{kT} \right) \quad (8-3)$$

به طور کلی برای نقص:

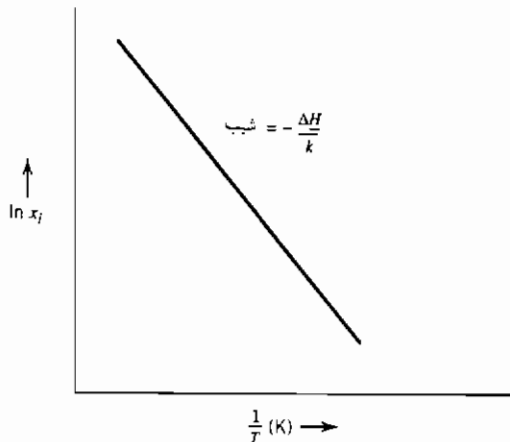
$$x_i = A \exp \left(\frac{-\Delta H_i}{kT} \right) \quad (9-3)$$

که در این جا θ و $A = \exp(\Delta S_i/k)$ عاملی است که تغییرات کریستالوگرافی را منظور می کند. توجه کنید که $x_i = n_i/N$ زیرا $n_i \gg N$ است.

اگر از طرفین رابطه ۹-۳ لگاریتم طبیعی بگیریم، به صورت زیر در می آید:

$$\ln x_i = \ln A - \left(\frac{\Delta H_i}{k} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (10-3)$$

این شکل رابطه نشان می‌دهد که نمودار لگاریتم طبیعی چگالی نقص (یا یک کمیت یا خاصیتی که تابع خطی آن باشد) روی محور قائم و عکس دمای مطلق روی محور افقی، یک خط راست با شیب مساوی منهای آنتالپی تشکیل نقص تقسیم بر K ثابت بولتزمن (شکل ۳-۲) می‌شود.

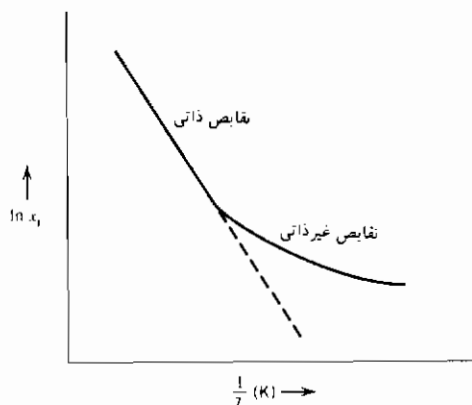


شکل ۳-۲ تغییرات جزء نقص (جای خالی) با عکس دمای مطلق

از تحلیل بالا به این نتیجه می‌رسیم که جاهای خالی یکی از ویژگیهای تعادلی بلورهای اولیه در دماهای بالای صفر مطلق است. این نقصها، جاهای خالی ذاتی خوانده می‌شوند، زیرا جزئی از وجود بلور هستند. اگر تنها جاهای خالی موجود در یک بلور، جاهای خالی ذاتی باشند، رابطه خطی شکل ۳-۲ را مشاهده خواهیم کرد. البته چگالی جاهای خالی ممکن است تحت تأثیر عوامل دیگری غیر از دما نیز باشد.

افزودن مواد ناخالص می‌تواند از طریق اعوجاج شبکه، در نزدیکی اتم ناخالص شرایطی را فراهم سازد که برای غلظتهای بالاتر جای خالی ذاتی مناسب باشد. جاهای خالی تولید شده به وسیله این عوامل خارجی، جاهای خالی غیر ذاتی نام دارند. وجود جاهای خالی غیر ذاتی خود را به صورت انحراف از خط مستقیم $\ln x_i$ در مقابل $\frac{1}{T}$ (رابطه ۳-۹) که در شکل ۳-۲ به نمایش درآمده است، نشان می‌دهد. به طور متعارف، همان گونه که در شکل ۳-۳ مشاهده می‌شود این رفتار غیر خطی در دماهای پایین تر ($\frac{1}{T}$)

بالانتر) بروز می‌کند. در این فصل چند مورد نقصهای غیر ذاتی مورد بررسی قرار می‌گیرند.



شکل ۳-۳ تغییرات جزء نقص (ذاتی و غیر ذاتی) با عکس دمای مطلق

۲-۳ جاهای خالی: تأیید تجربی

اساساً باید بتوان مقادیر ΔH_v و ΔS_v را با اطلاع از تعداد نقصها برحسب تابعی از دما به دست آورد. متأسفانه اندازه‌گیری تعداد مطلق نقصها دشوار است. لکن می‌توان ΔH_v و ΔS_v را با اندازه‌گیری تغییرات نقصها با دما، به‌طور ضمنی معین کرد. یک روش بدیع حل این مسأله به وسیله سیمونز و بالوفی^۱ (مراجع او^۲) که روشن کردند حجم بلور با افزایش دما به دو دلیل افزایش می‌یابد: افزایش ارتعاشات گرمایی اتمها و ایجاد جاهای خالی، ارائه شده است:

$$\Delta V = \Delta V_{th} + \Delta V_v \quad (۳-۱۱)$$

1-Simmons & Balluffi

۲- راههای دیگری نیز برای تعیین بستگی غلظت جای خالی به دما به کار رفته است. یکی از روشهای موفق قدیمی (مرجعهای ۳ و ۴) سرد کردن سریع سیم از جنس مواد مورد بررسی از دماهای بالا به دمایی که در آن جاهای خالی بی حرکت می‌شوند (معمولاً زیر دمای انانق) است. در این روش مقاومت برقی ماده به عنوان معیاری از غلظت جای خالی استفاده می‌شود. با این روش می‌توان ΔH_v را محاسبه کرد ولی به ΔS_v را برای تعیین هر دو، اندازه‌گیری تعداد مطلق جاهای خالی ضروری است.

جمله ΔV_{Th} بیانگر تغییر حجم در اثر افزایش ارتعاش گرمایی اتمهاست. جمله ΔV_v تغییر حجم در اثر حضور جاهای خالی است و برابر است با حاصل ضرب تعداد جاهای خالی در تغییر حجم حاصل از وجود یک جای خالی، که به صورت $\Delta V_v = n_v V_v$ نوشته می شود. برای تعیین نرخ تغییرات ΔV_v با دما در فشار ثابت مقدار n را از رابطه های ۳-۹ و ۳-۱۱ جایگزین کرده و نسبت به دما مشتق می گیریم:

$$\left(\frac{\partial(\Delta V_v)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(n_v V_v)}{\partial T}\right)_p = N_A V_v A \exp\left[-\frac{\Delta H_v}{kT}\right] \frac{\Delta H_v}{kT^2}$$

پس از جابه جا کردن عوامل:

$$\frac{T^2}{V_v} \left[\frac{\partial \Delta V_v}{\partial T}\right]_p = \left[\frac{N \Delta H_v A}{k}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H_v}{kT}\right] \quad (۳-۱۲)$$

از طرفین رابطه ۳-۱۲ لگاریتم طبیعی می گیریم:

$$\ln \left[\frac{T^2}{V_v} \left(\frac{\partial \Delta V_v}{\partial T} \right)_p \right] = \ln \left[\frac{N \Delta H_v A}{k} \right] - \frac{\Delta H_v}{kT} \quad (۳-۱۳)$$

از رابطه ۳-۱۳ پیداست که نمودار تغییرات $\left[\frac{T^2}{V_v} \left(\frac{\partial \Delta V_v}{\partial T} \right)_p \right]$ در مقابل $\frac{1}{T}$ ، خطی با شیب $-\Delta H_v/k$ است.

مقدار جمله $(\partial V_v / \partial T)$ با مشاهده تفاوت تغییر ابعاد خارجی یک بلور $\Delta l / l$ و تغییر در پارامتر شبکه $\Delta a / a$ با تغییر دما، اندازه گیری شده است. در رابطه ۳-۱۴، جمله اول شامل Δl ، به تغییر حجم کلی بلور مربوط است. جمله شامل تغییرات پارامتر شبکه $(\Delta a / a)$ فقط به ارتعاشات اتمها مربوط می شود. تفاوت بین این دو، تغییر حجم در اثر تشکیل جاهای خالی است. از آن جا که حجم تابع درجه سوم طول بلور است، جمله $\Delta V_v / V$ سه برابر تغییرات جزئی خطی است.

$$\frac{\Delta V_v}{V} = 3 \left(\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a} \right) \quad (۳-۱۴)$$

سیمونز و بالوفی از این آزمونها آنتالپی و آنتروپی تشکیل جای خالی در آلومینیم، طلا و نقره را اندازه گرفتند (جدول ۳-۱). بر اساس این اعداد جزء محلهای خالی $\Delta n / n$ محاسبه شده در نقطه ذوب این فلزات (همچنین در جدول ۳-۱ آمده است) تقریباً

۱ در هزار است. اکنون از اعداد مربوط به نقره برای محاسبه جزء جاهای خالی در 700 K استفاده می‌کنیم. مقادیر آنتالپی و آنتروپی از جدول ۳-۱ برابر با $\Delta H_v = 1.09\text{ eV}$ و $\Delta S_v/k = 1/5$ است.

$$\frac{n^*}{N} = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{kT}\right)$$

$$\frac{n^*}{N} = \exp(1.5) \exp\left(\frac{-1.09}{(8.617 \times 10^{-5})(700)}\right) = 64 \times 10^{-9}$$

در نتیجه جزء جاهای خالی شبکه در حدود 64 قسمت در بلیون است. چگالی جاهای خالی حاصل ضرب جزء جاهای خالی در تعداد محلهای شبکه در واحد حجم N_A/V است. این محاسبه برای نقره $10^{15} \times 3/75$ جای خالی در سانتی متر مکعب در 700 K است.

جدول ۳-۱ آنتالپی و آنتروپی تشکیل جای خالی در آلومینیم، طلا و نقره

$\Delta n/n$ (در نقطه ذوب)	$\Delta S_v/k$	ΔH_v (eV)	
9×10^{-4}	$2/2$	0.75	آلومینیم
$7/2 \times 10^{-4}$	$1/0$	0.94	طلا
2×10^{-4}	$1/5$	1.09	نقره

۳-۳ اندرکنش بین جاهای خالی و ناخالصیها

ثابت کردیم که در بلورهای خالص اولیه جاهای خالی در دماهای بالای صفر مطلق در تعادل هستند. در صورتی که انرژی و آنتروپی تشکیل جای خالی معلوم باشد، می‌توان با استفاده از رابطه ۳-۸ چگالی این جاهای خالی ذاتی را تعیین کرد. حضور اتمهای ناخالص محلول در بلور ممکن است روی چگالی جای خالی ذاتی تأثیر بگذارد، زیرا اندازه اتمهای محلول و حلال با هم تفاوت دارد و موجب می‌شود که جاهای خالی جذب اتمهای ناخالصی بشوند. در نتیجه باید چگالی کل جاهای خالی را تصحیح کرد. برای تحلیل این وضعیت با استفاده از ترمودینامیک آماری، در نظر بگیرید که

یک جای خالی می‌تواند در دو حالت تعادل وجود داشته باشد: یا چسبیده به یک اتم ناخالصی (غیر ذاتی)، یا نچسبیده (ذاتی)، چگالی کل جاهای خالی n_v جمع دو حالت است:

$$n_v = n_v^* + n_{i-v} \quad (۱۵-۳)$$

که در این جا n_v چگالی کل جاهای خالی (جاهای خالی در واحد حجم)، n_v^* چگالی جاهای خالی ذاتی و n_{i-v} چگالی جاهای خالی چسبیده است. حالت انرژی یک جای خالی تابع چسبیده بودن یا نچسبیده بودن آن است. انرژی یک جای خالی نچسبیده را با E_0 ، و از آن چسبیده را با E_{i-v} نشان می‌دهیم. برای انجام این تحلیل می‌توانیم مقداری برابر صفر به انرژی نچسبیده نسبت دهیم: $E_0 = 0$ مقدار E_{i-v} ذاتاً منفی خواهد بود، زیرا انرژی چسبیده است؛ یعنی برای جدا کردن جای خالی از ناخالصی به منظور ایجاد یک جای خالی نچسبیده، باید انرژی داده شود. بر اساس رابطه ۲-۷ نسبت جاهای خالی چسبیده به نچسبیده برابر است با:

$$\frac{n_{i-v}}{n_v^*} = \frac{g_{i-v} \exp \left(-\frac{E_{i-v}}{kT} \right)}{Z_{pf}}$$

که در این جا Z_{pf} (تابع افراز) $= g^* + g_{i-v} \exp(-E_{i-v}/kT)$ است.

$$\frac{n_{i-v}}{n^*} = \frac{g_{i-v} \exp(-E_{i-v}/kT)}{g^* + g_{i-v} \exp(-E_{i-v}/kT)} \quad (۱۶-۳)$$

تعداد تبهگنی، g_{i-v} حاصل ضرب چگالی ناخالصی (n_i) در عدد هم‌آرایی بلور (z) است، زیرا جای خالی می‌تواند خود را به یک ناخالصی در هر وضعیت نزدیکترین همسایه بچسباند^۱. تبهگنی جاهای خالی نچسبیده، تعداد محلهای شبکه غیر نزدیکترین به اتم ناخالصی است:

$$g_{i-v} = Zn_i; \quad g^* = N - n_i - Zn_i = N - (Z + 1)n_i$$

$$\frac{n_{i-v}}{n^*} = \frac{Zn_i \exp(-E_{i-v}/kT)}{N - (Z + 1)n_i + Zn_i \exp(-E_{i-v}/kT)}$$

۱- نشانه متداول برای عدد هم‌آرایی Z است که ما آن را برای تابع افراز به کار گرفته‌ایم. برای پرهیز

از اشتباه، در این بخش برای تابع افراز از نماد Z_{pf} استفاده کرده‌ایم.

توجه کنید که $n_i (Z + 1) \gg N$ و برای n_i کوچک $\exp(-E_{i-v}/kT) \gg N$ است:

$$n_{i-v} = n_i^* \frac{n_i}{N} Z \exp\left(-\frac{E_{i-v}}{kT}\right) \quad (17-3)$$

پس از جایگزین کردن در رابطه ۱۵-۳ می توانیم بنویسیم:

$$\frac{n_v}{n_i^*} = 1 + \frac{n_i}{N} Z \exp\left(-\frac{E_{i-v}}{kT}\right) \quad (18-3)$$

برای درک اهمیت چگالی ذاتی، برخی از جمله های رابطه ۱۸-۳ را تخمین می زنیم. بار دیگر نقره در $700^\circ K$ را به عنوان مثال انتخاب می کنیم. محاسبات بخش ۲-۳ نشان دادند که در این دما جزء جای خالی ۶۴ در بلیون است. کاستن مقدار ناخالصی در نقره (n_i) به زیر این مقدار دشوار است. جزء متعارف ناخالصی 10^{-3} یا 0.1% درصد است. در این سطح با فرض یک نیروی پیوند معقول ($E_{i-v} = 0.1 \text{ eV}$)، و عدد هم آرایی ۱۲، نسبت کل جاهای خالی به جاهای خالی ذاتی^۱ برابر است با:

$$\frac{n_v}{n_i^*} = 1 + 10^{-3}(12) \left(\exp \left[\frac{0.1}{(8.617 \times 10^{-5})(700)} \right] \right)$$

$$\frac{n_v}{n_i^*} = 1.06$$

در سطح ناخالصی ۱ درصد، این نسبت به $1/0.6$ می رسد. این ارقام ما را به این نتیجه می رساند که ناخالصیها روی چگالی جاهای خالی تأثیر دارند. بر اساس رابطه ۱۸-۳، این اثر در دماهای پایین تر مهمتر هم می شود.

۳-۴ اندرکنش بین نقصها و ناخالصیها

در بخش ۳-۳ اثر اتمهای ناخالص محلول روی چگالی تعادل عیبهای نقطه ای در یک بلور را بر اساس تشکیل مجموعه ناخالصی - جای خالی بررسی کردیم. اگر تمایلی برای اتمهای ناخالصی و نقصهای بلوری در جهت تشکیل مجموعه وجود داشته باشد، باید انتظار داشته باشیم که عیبهای ساختاری از قبیل نابجاییها، اتمهای ناخالصی

۱- ثابت بولتزمن برابر است با $8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$.

یک بلور را جذب کرده و به آن بچسبند. نمونه‌ای از این اتصال را می‌توان در آلیاژهای آهن - کربن (فولادها) یافت. یک توضیح پذیرفته شده برای "نقطه تسلیم" در فولاد براساس اتصال بین نابجاییها و اتمهای حل شده مانند کربن است، که محلهای بین نشین شبکه آهن را اشغال کرده‌اند. تغییر شکل موم‌سان در جامدات بلورین هنگامی صورت می‌گیرد که نابجاییها تحت اثر تنش وارده حرکت می‌کنند. در مورد آلیاژهای آهن - کربن، تنش لازم برای به حرکت درآوردن نابجاییها بیشتر از تنش مورد نیاز برای ادامه حرکتشان است، که در نتیجه موجب بروز نقطه تسلیم مشخص می‌شود (مرجع ۵). اتصال بین نابجاییها و اتمهای کربن موجب این پدیده می‌شود. تنش برشی لازم برای جدا کردن نابجایی از اتم نسبتاً ساکن کربن بیشتر از تنش مورد نیاز برای ادامه حرکت آنهاست. بر اساس استدلالی مشابه آنچه برای استخراج رابطه ۲-۱۸ به کار رفت، با بالا رفتن دما اتمهای کمتری به نقصها می‌چسبند. در نتیجه پدیده نقطه تسلیم باید در دماهای بالاتر کمتر بروز کند. این چیزی است که واقعاً در دستگاه آهن - کربن مشاهده شده است. در دماهای ورای 700°C ، اساساً پدیده تسلیم مشاهده نمی‌شود.

برای بررسی اثر اتصال ناخالصیهای بین نشین به نابجاییها، از همان نمادهای به کار رفته در بخش ۳-۳ استفاده می‌کنیم. می‌توان نوشت:

$$\frac{n_{N1}}{n_N^*} = \frac{g_{N1} \exp(-E_{N1}/kT)}{g_N + g_{N1} \exp(-E_{N1}/kT)} \quad (19-3)$$

که در این جا n_N^* = تعداد اتمهای ذاتی ازت در هر سانتی متر مکعب آهن است (حالات ذاتی).

$$n_{N1} = \text{تعداد اتمهای ازت چسبیده به نابجاییها}$$

$$g_N = \text{تعداد موقعیتهای شبکه آماده برای حل کردن ازت}$$

$$g_{N1} = \text{تعداد محلهای نابجایی آماده برای اتمهای ازت حل شده}$$

$$E_{N1} = \text{انرژی اندرکنش اتمهای ازت حل شده و نابجاییها نسبت به اتمهای ازت}$$

حل شده در شبکه (مقدار منفی)

توجه داشته باشید که برای اتم ازت حل شده در وضعیت عادی (بین نشین)

انرژی صفر در نظر گرفته‌ایم. اگر بتوانیم فرض کنیم که $g_N \gg g_{N1}$ باشد، رابطه ۳-۱۹

به صورت زیر در می آید:

$$\frac{n_{N\perp}}{n_N^*} = \frac{g_{N\perp} \exp(-E_{N\perp}/kT)}{g_N} \quad (20-3)$$

کل اتمهای ازت حل شده حاصل جمع n_{NT}^* و $n_{N\perp}^*$ است.

$$n_T = n_N^* + n_{N\perp} = n_N^* \left(1 + \frac{g_{N\perp} \exp(-E_{N\perp}/kT)}{g_N} \right) \quad (21-3)$$

از رابطه ۲۱-۳ روشن است که حلالیت اندازه گیری شده ازت در آهن، در صورتی که انرژی E_{NT} صفر نباشد، تابع چگالی نابجایی است. اکنون اثر این اندرکنش را بررسی می کنیم. انرژیهای اندرکنش E_{NT} در حدود 0.3 eV است. اگر نمونه به شدت در معرض کار سرد قرار گرفته باشد، می توان به چگالی نابجایی 10^{12} cm/cm^3 رسید. تعداد مکانهای بین نشین در هر سانتی متر مکعب آهن $8/4 \times 10^{22}$ است. تعداد اتمها در هر سانتی متر ریشه سوم $8/4 \times 10^{22}$ یا $4/3 \times 10^7$ است. برای سادگی فرض کنید فقط با نابجاییهای لبه سروکار داریم. تعداد موقعیتهای نابجایی که می توانند یک اتم ازت را اشغال کنند، حاصل ضرب چگالی نابجایی در $4/3 \times 10^7$ یا $2/5 \times 10^{20}$ است. اگر این مقادیر را برای 700 K (427°C) در رابطه ۲۱-۳ بگذاریم، ازدیاد حلالیت مشاهده شده در حدود ۳۷ درصد است. این اثر باید قابل مشاهده باشد، و در حقیقت توسط دارکن^۱ مشاهده شده است (مرجع ۵).

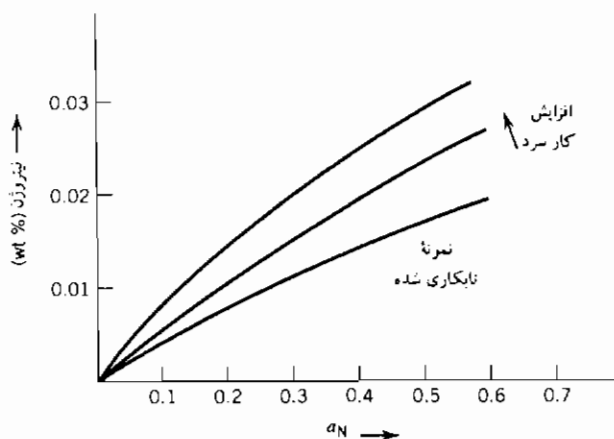
دارکن آزمایشهای خود را با به تعادل رساندن نمونه های آهن با مخلوطی از آمونیاک و هیدروژن در دمای حدود 450°C انجام داد. با کنترل نسبت آمونیاک به هیدروژن، فعالیت ترمودینامیکی ازت را ثابت نگاه داشت، زیرا ثابت تعادل K_a به وسیله دما تعیین می شود:

$$\text{NH}_3 = \frac{3}{2}\text{H}_2 + \text{N} \quad (22-3)$$

$$K_a = a_N \frac{P_{\text{H}_2}^{3/2}}{P_{\text{NH}_3}}$$

که در این جا N بیانگر ازت حل شده است.

تعداد نابجاییها با انجام درجات مختلف کار سرد تغییر داده شد. هرچه درجه کار سرد بیشتر باشد، چگالی نابجاییها بالاتر است. دارکن پس از به تعادل رساندن نمونه‌های آهن با گازی که فعالیت ازت آن کنترل شده است، مشاهده کرد که نمونه‌های با کار سرد بیشتر (یعنی نمونه‌های با چگالی نابجایی بالاتر)، حلالیت بیشتری برای ازت دارند. مشاهدات وی در شکل ۳-۴ آمده است.



شکل ۳-۴ تغییرات ازت حل شده در آهن بر حسب فعالیت ازت و مقدار کار سرد (نقصها) در آهن

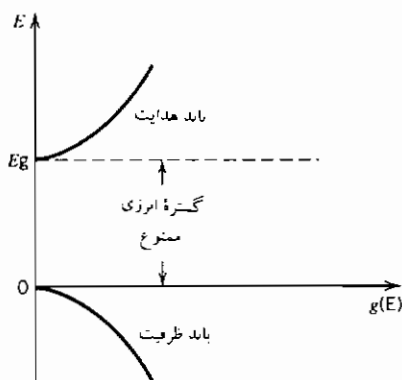
۳-۵ عیبه‌های الکترونی

مواد جامد را می‌توان از نظر قابلیت هدایت بار الکتریکی‌شان به سه دسته بزرگ تقسیم کرد: فلزات، نیمه هادیها و عایقها. چگالی حامل برق (الکترون) در فلزات بالاتر و از مرتبه 10^{22} در سانتی متر مکعب است. در انتهای دیگر طیف، عایقهای چگالی حامل بسیار پایینی از مرتبه ۱ در سانتی متر مکعب دارند.

رفتار الکترونها در فلزات در کتابهای فیزیک فلزات (مثلاً مرجعهای ۷۰۶) بحث شده است. هدایت عایقها مورد بحث قرار نگرفته است، زیرا بنا به ماهیتشان، این خاصیت را نمی‌توان به میزان چشمگیری تغییر داد. نیمه هادیها موارد به ویژه جالبی

هستند، زیرا می‌توان با تغییر محیطشان، هدایت آنها را تغییر داد. در نتیجه این مواد در حس‌گرها مفیدند.

نیمه هادیهای ذاتی به وسیله فاصله انرژی (فاصله باند) بین الکترونها باند ظرفیت و حالت‌های مجاز در باند هادیشان مشخص می‌شوند (شکل ۳-۵). برای این که ماده از نظر هدایت فعال شود، الکترونها باید از این فاصله انرژی به باند هدایت بپرند. پس از این کار، سوراخهایی در باند ظرفیت به جا می‌گذارند. هم الکترونها و هم سوراخها، هر دو می‌توانند در هدایت بار الکتریکی شرکت کنند. نیمه هادیه‌ها می‌توانند چگالی حامل در یک بازه وسیع داشته باشند، ولی برای مقایسه با فلزات و عایق‌ها می‌توانیم آن را از مرتبه 10^{10} حامل‌های متحرک در سانتی متر مکعب در نظر بگیریم. این مواد در وسایل برقی مانند ترانزیستورها و همچنین در مورد جامدات یونی به عنوان حس‌گرها مفیدند، زیرا تعداد حامل‌ها با دما یا ماهیت شیمیایی محیطی که با ماده جامد در تعادل هستند، تغییر می‌کند. در این بخش رابطه بین بار و حامل‌ها در بلورهای خالص اولیه (الکترونها و سوراخها) را روشن می‌کنیم. در بخش دیگری اثر محیط را بررسی خواهیم کرد.



شکل ۳-۵ تغییرات چگالی حالت‌های $g(E)$ با E
برای الکترونها و هدایت و سوراخها در یک نیمه هادی

اگر دو حالت الکترون در بالای باند ظرفیت و پایین باند هدایت از نظر قابلیت

اشغال محدودیت نداشتند، محاسبه احتمال یافتن یک الکترون در E_g نسبت به $E = 0$ (بالای باند ظرفیت) مستقیماً با استفاده از روش آماری بولتزمن (رابطه ۲-۷) قابل محاسبه می‌بود. البته وضعیت پیچیده‌تر از این است، زیرا اصل طرد پاولی در کار است. فقط یک الکترون می‌تواند هر حالت کوانتم یک بلور شامل اعداد کوانتم از جمله چرخش را اشغال کند. بنابراین باید از روش آماری فرمی - دیراک (بخش ۲-۱۱) استفاده کنیم. تعداد الکترونهاى باند هدایت N_c ، براساس رابطه ۲-۲۵ برابر است با:

$$N_c = \int_{E_g}^{\infty} g(E) \left[1 + \exp \left(\frac{E - \mu}{kT} \right) \right]^{-1} dE \quad (3-23)$$

که در این جا μ سطح فرمی در بلور E_F ، $g(E)$ چگالی حالت بین ترازهای انرژی E و $E + dE$ است.

چگالی حالت الکترونها در باند هدایت را می‌توان با همان روش مورد استفاده برای محاسبه چگالی حالت یک گاز ایده‌آل، یعنی الگوی "ذرات کوانتم در یک جعبه" استخراج کرد. با در نظر گرفتن دو حالت چرخش که در هر سطح انرژی می‌تواند وجود داشته باشد، نتیجه برای الکترونها از این قرار است:

$$g(E) = 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_g)^{1/2} \quad (3-24)$$

$$g(E) = C_e (E - E_g)^{1/2}$$

که در این جا m_e^* و $C_e = 4\pi(2m_e^*/h^2)^{3/2}$ جرم مؤثر الکترون در بلور است. با استفاده از روشی مشابه برای سوراخها در باند ظرفیت، داریم:

$$g(E) = 4\pi \left(\frac{2m_h^*}{h^2} \right)^{3/2} (-E)^{1/2} \quad (3-25)$$

$$g(E) = C_h (-E)^{1/2}$$

که در این جا m_h^* جرم مؤثر یک "سوراخ" در باند ظرفیت است. چون سطح فرمی در باند ممنوع قرار می‌گیرد و فاصله آن از لبه باند در مقایسه با kT (که در دمای اتاق تقریباً ۰/۰۲۵ eV است) بزرگ است، می‌توانیم تابع فرمی را تقریباً به صورت زیر در نظر بگیریم:

$$1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \approx \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \quad (26-3)$$

زیرا $kT \ll (E - E_F)$ است.

از قرار دادن رابطه های ۲۶-۳ و ۲۴-۳ در رابطه ۲۳-۳ نتیجه می شود:

$$N_c = C_c \int_{E_g}^{\infty} (E - E_g)^{1/2} \exp\left[-\frac{(E - E_F)}{kT}\right] dE \quad (27-3)$$

اگر فرض کنیم $x = (E - E_g)/kT$ باشد، رابطه ۲۷-۳ به صورت زیر درمی آید:

$$N_c = C_c (kT)^{3/2} \exp\left[-\frac{(E_g - E_F)}{kT}\right] \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx$$

برای انتگرال معین می نویسیم

$$\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

و در نتیجه:

$$N_c = 2 \left(2\pi \frac{m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{E_g - E_F}{kT}\right] \quad (28-3)$$

با روشی مشابه تعداد سوراخهای موجود در باند ظرفیت برابر است با:

$$N_h = 2 \left(2\pi \frac{m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \quad (29-3)$$

اگر با یک نیمه هادی ذاتی سروکار داشته باشیم، یعنی نیمه هادی ای که به ازای هر الکترون در باند هدایت (ناخالصیهای دهنده و گیرنده وجود ندارند) یک سوراخ به جا می ماند^۱:

$$N_c = N_h \quad (30-3)$$

از قرار دادن رابطه های ۲۸-۳ و ۲۹-۳ در رابطه ۳۰-۳ خواهیم داشت:

۱- در بسیاری از کتابها، N_c یعنی تعداد الکترونها در باند هدایت را فقط "n" می نویسند. همچنین

تعداد سوراخها را با "P" نشان می دهند که به یک عامل هدایت با بار مثبت اشاره دارد.

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_h^*}{m_e^*} \quad (3-31)$$

چون kT کوچک است و تفاوت بین مقادیر m_e^* و m_v^* چندان زیاد نیست، می توان فرض کرد سطح فرمی برای نیمه هادیهای ذاتی در وسط فاصله انرژی باشد. اگر تشکیل الکترونهاى هدایت و سوراخها را یک واکنش شیمیایی فرض کنیم، می توانیم بنویسیم:

$$n_{\text{null}} = N_c + N_h \quad (3-32)$$

همان طور که ثابت تعادل تابع دماست، حاصل ضرب N_c در N_h نیز تابع دماست و مقدار آن برابر است با:

$$N_c N_h = 4 \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{3/2} T^3 \exp \left(- \frac{E_g}{kT} \right) \quad (3-33)$$

جالب است توجه کنید که جمله مربوط به سطح فرمی از رابطه ۳-۳۳ حذف شده است و حاصل ضرب N_c و N_h فقط به دما و فاصله انرژی (Eg) بستگی دارد. برخلاف حالت ساده دو سطح انرژی که در آن رابطه بولتزمن (رابطه ۲-۲۷) کاربرد دارد، در این مورد حاصل ضرب تعداد الکترونها و سوراخها تابع E_g/kT و همچنین T^3 است.

۳-۶ نقص در ترکیبهای یونی

در بخش قبل با نقص در بلورهای اولیه ای، که همه اتمهای آن از یک نوع بودند سروکار داشتیم. ترکیبهای یونی حداقل دو عنصر دارند، یک عنصر از نظر برقی مثبت که با M و یک عنصر از نظر برقی منفی که با X نشان داده می شود. جای خالی ممکن است در هر یک از دو موقعیت مثبت و منفی شبکه بروز کند. انواع عیبه در بخشهای بعدی مورد بررسی قرار می گیرند.

برای ادامه بحث، قرار داد کروگر-وینک^۱ (مرجع ۸) را برای نشان دادن انواع

نقصها انتخاب می‌کنیم (جدول ۳-۲). روش ساده درک این نمادها (مرجع ۹) این است که هر عیب نقطه‌ای را یک نماد سه جزئی X_y^z در نظر بگیریم که در آن:

X نشان می‌دهد که چه چیزی در محل مورد بحث وجود دارد (V برای جای خالی، و علامت یک عنصر، اگر موقعیت توسط یک عنصر اشغال شده باشد).

Y نمایشگر نوع اشغال موقعیت به وسیله X است (i برای موقعیت بین نشین، یا برای یک موقعیت شبکه، علامت عنصری که معمولاً آن موقعیت را اشغال می‌کند)

Z بیانگر نوع بار در مقایسه با بار متعارف یون در موقعیت Y است [بارهای مثبت به وسیله نقطه (' یا ' ')، و بارهای منفی با علامت (' یا ' ')؛ گاهی اوقات x کوچک برای نشان دادن اتم خنثی به کار می‌رود].

جدول ۳-۲ خلاصه نمادهای کروگر-وینک

نماد	تعریف
M	اتم عنصر مثبت از نظر برقی
X	اتم عنصر منفی از نظر برقی
M_M	اتم M در موقعیت M (گاهی اوقات با M_M^* نشان داده می‌شود)
N_M	اتم N در موقعیت M
V_M	جای خالی در موقعیت M
M_i	اتم M در موقعیت بین نشین
M_i^+	اتم M مثبت در موقعیت بین نشین (تک ظرفیتی)
M_i^-	یون M مثبت در موقعیت بین نشین (دو ظرفیتی)
V_i^-	یون X منفی در موقعیت بین نشین (تک ظرفیتی)
V_X^+	جای خالی با بار مثبت (در مقایسه با شبکه کامل) در موقعیت X
V_M^-	جای خالی با بار منفی (در مقایسه با شبکه کامل) در موقعیت M

منبع: مرجع ۸

در کلرید نقره ($AgCl$) یک یون نقره بین نشین با Ag_i^- نشان داده می‌شود. یک

جای خالی روی شبکه نقره با V'_{Ag} مشخص می شود. رابطه هایی که تشکیل یا از بین رفتن عیبه را مشخص می کنند باید به اصول زیر پایند باشند :

- ۱- بقای جرم
- ۲- بقای بار (خنثی بودن الکتریکی)
- ۳- نسبت ثابت بین موقعیتهای M و X متناسب با ترکیب مورد بررسی

۳-۷ نقص فرنکل^۱

یک نوع نقص در جامدات یونی هنگامی تشکیل می شود که یک یونی که معمولاً باید یکی از موقعیتهای شبکه را اشغال کند، در موقعیت بین نشین ساختار مستقر می شود و یک موقعیت شبکه متناظر به آن عنصر خالی می ماند. این وضعیت نقص فرنکل نام دارد. تشکیل نقص فرنکل به وسیله یک عنصر مثبت از نظر برقی (M) را می توان به صورت یک رابطه شیمیایی نشان داد :

$$MX = M_{(1-\delta)}X + \delta V_M + \delta M, \quad (3-34)$$

این رابطه برحسب نمادهای کروگر - وینک که مورد استفاده ما خواهد بود، از قرار زیر است :

$$M_M = M_i + V'_M \quad (3-35)$$

فرض کرده ایم که اتم بین نشین M با یک بار $+1$ یونیزه شده است. بار جای خالی نسبت به شبکه کامل -1 است. اگر تغییری را که با رابطه ۳-۳۵ نشان داده شده است به عنوان یک واکنش شیمیایی در نظر بگیریم، می توانیم برای آن یک ثابت تعادل بنویسیم :

$$K_1 = \frac{a_M a_{V'_M}}{a_{M_M}} \quad (3-36)$$

فعالیت ماده M (a_{M_M}) خیلی نزدیک به یک است، زیرا فقط مقادیر کمی نقص تشکیل می شوند. با استفاده از محلولهای بی نهایت رقیق به عنوان حالت استاندارد نقص

باعث می شود که فعالیت آن با چگالی اش برابر شود:

$$K_1 = [M_i][V_M'] \quad (37-3)$$

برای بیان چگالی این نقصها برحسب تابعی از دما، همان روش مورد استفاده برای بلورهای عنصری^۱ را به کار می گیریم، با این پیچیدگی اضافی که لازم است آنتروپی آرایش ΔS_c جاهای خالی و اتمهای بین نشین، هر دو را در نظر بگیریم. در مورد موقعیت جاهای خالی و همچنین موقعیت اتمهای بین نشین عدم قطعیت وجود دارد. اگر موقعیتهای جاهای خالی و اتمهای بین نشین را اتفاقی و مستقل از هم دیگر در نظر بگیریم، می توانیم بنویسیم:

$$\Delta S_c = k \ln \left[\frac{(N + n_v)!}{N!n_v!} \frac{(N + n_i)!}{N!n_i!} \right] \quad (38-3)$$

که در این جا n_v = تعداد جاهای خالی

n_i = تعداد اتمهای بین نشین

با ادامه کار مانند روش بخش ۳-۱، به رابطه زیر می رسیم:

$$\left(\frac{n_v}{N + n_v} \right) \cdot \left(\frac{n_i}{N + n_i} \right) = \exp \left(\frac{\Delta S_f}{k} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_f}{kT} \right) \quad (39-3)$$

اما

$$n_v \ll N; \quad n_i \ll N; \quad [V_M'] = \frac{n_v}{V}; \quad [M_i'] = \frac{n_i}{V}$$

برای یک مول بلور:

$$[V_M'][M_i'] = \frac{N_A^2}{V^2} \exp \left(\frac{\Delta S_f}{k} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_f}{kT} \right) \quad (40-3)$$

اگر چگالی جاهای خالی $[V]$ و اتمهای بین نشین $[X_i]$ با هم مساوی باشد، چگالی نقص فرنکل $[F]$ برابر با یکی از آنها، و در صورتی که مساوی نباشند، برابر با جذر حاصل ضربشان است.

$$[F] = ([V_M'][M_i'])^{1/2} = \frac{N_A}{V} \exp \left(\frac{\Delta S_f}{2k} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_f}{2kT} \right) \quad (41-3)$$

این جمله، یعنی $[F]$ ، چگالی نقص ذاتی فرنکل خوانده می شود با آنتروپی و آنتالپی تشکیل نقص رابطه دارد.

مثال بالا براساس تشکیل نقص فرنکل به وسیله عناصر مثبت از نظر برقی (M) بود. همین حالت می تواند برای عناصر منفی از نظر برقی (X) اتفاق افتد.

۳-۸. نقصهای شاتکی - واگنر^۱

نقص در یک بلور یونی را می توان با ایجاد جاهای خالی مساوی با بار الکتریکی روی شبکه های مثبت از نظر برقی و منفی از نظر برقی ایجاد کرد. اگر عناصر مثبت از نظر برقی و منفی از نظر برقی دارای ظرفیت مساوی باشند، تعداد جاهای خالی روی هر کدام از شبکه ها مساوی خواهند بود. اگر ظرفیت عناصر متفاوت باشد، تعداد جاهای خالی با حالت ظرفیت نسبت عکس خواهد داشت. در موردی که ظرفیتها مساوی باشند، این امر را می توان با رابطه شیمیایی زیر نشان داد (عبارت «ختی» بیانگر شبکه بدون نقص است):

$$V_X^* + V_M' = \text{ختی} \quad (۳-۴۲)$$

که می توان آن را برحسب ثابت تعادل به صورت زیر نوشت:

$$K_2 = [V_X^*][V_M'] \quad (۳-۴۳)$$

توجه کنید که عبارت $[M_M']$ در هر دو رابطه ۳-۳۷ و ۳-۴۳ آمده است. هر دو نقص فرنکل و شاتکی - واگنر می تواند در یک بلور وجود داشته باشند. تعادل شیمیایی مستلزم این است که علاوه بر شرط استوکیومتری، هر دو شرط تعادل برقرار باشند، که در این مورد متناظر به ختی بودن از نظر برقی گونه های باردار است. به دلیل این شرایط می توانیم بنویسیم:

$$[V_M'] = [M_i'] + [V_X^*] \quad (۳-۴۴)$$

$$[M_i'] = \frac{K_1}{[V_M']} ; [V_X^*] = \frac{K_2}{[V_M']}$$

$$[V_M']^2 = K_1 + K_2$$

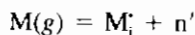
$$[V_M'] = (K_1 + K_2)^{1/2} \quad (۴۵-۳)$$

در نتیجه، چگالی جاهای خالی در شبکه مثبت از نظر برقی تابع وجود هر دو نقص فرنکل و شاتکی - واگنر است.

۳-۹ اندرکنش بین نقصها

در بخش ۳-۷ نشان دادیم که چگالی نقصهای شاتکی - واگنر و فرنکل به هم مرتبطند. این ارتباط بین چگالی نقصها برای انواع دیگر نقصها نیز درست است. در این بخش روش مفیدی برای نشان دادن این رابطه‌ها به صورت نموداری ارائه می‌دهیم. این نمودارها در آثار مکتوب این رشته نمودارهای براور^۱ یا کروگر - وینک خوانده می‌شوند (مراجع ۸ و ۱۰).

برای مثال یک جامد یونی MX را که در معرض بخار فلز M در فشارهای مختلف قرار دارد در نظر بگیرید. فرض کنید که بخار فلز با اندرکنش با بلور MX یونهای بین نشین یا الکترون تشکیل می‌دهد که با انگ n' نشان می‌دهیم:



تعداد بین گونه‌ها در واکنش با رابطه زیر مشخص شده است:

$$K_F = \frac{[n'] [M_i']}{P_M} \quad (۴۶-۳)$$

توجه داریم که جاهای باردار روی زیر شبکه M وجود دارند و باید تعادل نقص فرنکل را رعایت کنیم:

$$K_F' = [M_i'] [V_M'] \quad (۴۷-۳)$$

علاوه بر این، بین الکترونهای آزاد (n') و سوراخها P' تعادل وجود دارد:

$$K_i = [n'] [p'] \quad (۴۸-۳)$$

لزوم خنثی بودن بلور از نظر برقی، شرط زیر را تحمیل می‌کند:

$$[n'] + [V_M'] = [p'] + [M_i'] \quad (49-3)$$

اگر لگاریتم طبیعی رابطه‌های ۴۶-۳، ۴۷-۳ و ۴۸-۳ را بگیریم، به رابطه‌های زیر خواهیم رسید:

$$\ln K_F = \ln[M_i'] + \ln[n'] - \ln P_M \quad (50-3)$$

$$\ln K_F' = \ln[M_i'] + \ln[V_M'] \quad (51-3)$$

$$\ln K_i = \ln[n'] + \ln[p'] \quad (52-3)$$

برای ساختن نمودار براور (یا کروگر-وینک) با توجه به این نکته که می‌توان تخمینیهایی برای فشار بخار فلزات در گستره‌های متفاوت به عمل آورد آغاز می‌شود. به عنوان مثال می‌توان فرض کرد در گستره فشار پایین، چگالی کاتیونهای بین نشین و سوراخها غالب است. براساس شرط خنثی بودن برقی (رابطه ۴۹-۳) چگالی دو گونه مساوی است:

$$[p'] = [V_M'] \quad (53-3)$$

با بالا رفتن فشار بخار فلز، وارد منطقه استوکیومتری می‌شویم که در آن چگالی کاتیونهای بین نشین و جاهای خالی با بار منفی مساوی‌اند (نقص فرنکل):

$$[V_M'] = [M_i'] \quad (54-3)$$

بالاخره با بالاتر رفتن فشار وارد ناحیه‌ای می‌شویم که در آن چگالی کاتیونهای بین نشین، مساوی چگالی الکترونهای آزاد می‌شود:

$$[n'] = [M_i'] \quad (55-3)$$

حالت مشخص شده طبق رابطه (۵۳-۳) را در رابطه ۵۰-۳ قرار می‌دهیم:

$$\ln P_M = \ln[M_i'] + \ln[n'] - \ln K_F \quad (50'-3)$$

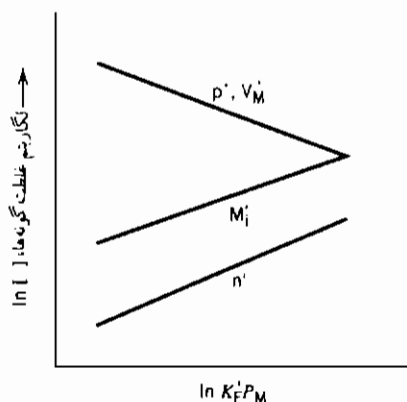
از ترکیب رابطه‌های ۵۱-۳ و ۵۲-۳ به رابطه زیر می‌رسیم:

$$\ln \left(\frac{K_F'}{K_i} \right) = \ln[M_i'] - \ln[n'] \quad (۵۶-۳)$$

از ترکیب رابطه‌های ۳-۵۰ و ۳-۵۶، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\ln P_M = 2\ln[M_i'] - \ln \left(\frac{K_F' K_F}{K_i} \right) \quad (۵۷-۳)$$

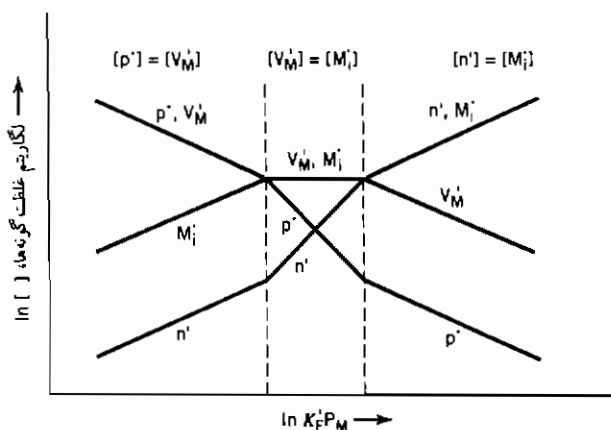
این رابطه‌ها به صورت ترسیمی در شکل ۳-۶ نمایش داده شده‌اند. توجه کنید که در سمت راست شکل ۳-۶، چگالی کاتیونهای بین نشین با چگالی کاتیونهای جای خالی مساوی می‌شود، و وارد منطقه فشاری می‌شویم که نقص فرنکل در آن غالب است. افزایش بیشتر فشار بخار فلزات ما را به منطقه‌ای می‌رساند که الکترونهای آزاد و کاتیونهای بین نشین غالب هستند. چگالی گونه‌های مختلف به صورت ترسیمی در شکل ۳-۷ آمده است.



شکل ۳-۶ تغییرات چگالی گونه‌های باردار MX در معرض M(g) با فشار بخار فلز

۱۰-۳ نقصهای ذاتی و غیرذاتی در بلورهای یونی

همان‌گونه که در بخشهای قبلی نشان داده شد، در بلورهای یونی در دماهای بالای صفر مطلق جاهای خالی در حالت تعادل وجود دارند. این جاهای خالی که در اثر گرما در بلورهای خالص M-X ایجاد می‌شوند، جاهای خالی ذاتی نام دارند. جاهای خالی را می‌توان با اتمهای خالصی که ظرفیتشان با ظرفیت یونهای درون بلور میزبان تفاوت دارد نیز ایجاد کرد. اینها جاهای خالی غیرذاتی نام دارند.



شکل ۳-۷ تغییرات چگالی گونه‌های مختلف MX در معرض M(g) با فشار بخار فلز

افزودن کلرید کادمیم (CdCl_2) به بلور کلرید سدیم (NaCl) را در نظر بگیرید. از فرمول شیمیایی این مواد پیداست که ظرفیت یون کادمیم در کلرید کادمیم +۲ است. ظرفیت یون سدیم در کلرید سدیم +۱ است. یک مولکول CdCl_2 دو موقعیت آنیون (یون منفی) و یک موقعیت کاتیون (یون مثبت) را اشغال می‌کند. بنابراین در یک محلول رقیق کلرید کادمیم در کلرید سدیم به علت نیاز به حفظ حالت خنثای برقی، باید به ازای هر یون کادمیم اضافه شده، یک جای خالی یون سدیم در شبکه M وجود داشته باشد (شکل ۳-۸). این شرط خنثی بودن برقی را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$[V'_{\text{Na}}] = [\text{Cd}'_{\text{Na}}] + [V'_{\text{Cl}}] \quad (۳-۵۸)$$

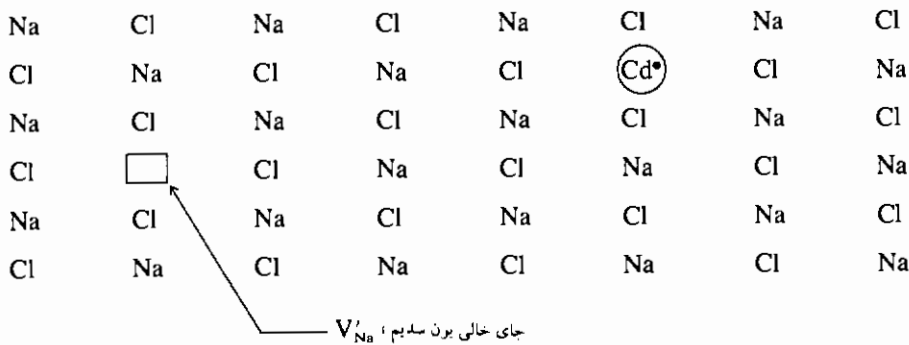
چگالی جاهای خالی در شبکه یون سدیم مساوی چگالی جای خالی در شبکه کلر به علاوه چگالی یون کادمیم است.

از رابطه ۳-۵۸ پیداست که اگر چگالی یون کادمیم خیلی بیشتر از جاهای خالی یون کلرید باشد $[\text{Cd}'_{\text{Na}}] \gg [V'_{\text{Cl}}]$ ، جای خالی در محلهای یون سدیم صرفاً مساوی چگالی یون کادمیم است. در این حالت، چگالی جاهای خالی یون سدیم غیرذاتی است؛ یعنی از طریق خواص ذاتی کلرید سدیم کنترل نمی‌شود. این چگالی تابع شرط دیگری است (چگالی یون کادمیم) و به تعداد جاهای خالی ذاتی حاصل از گرما مربوط نیست.

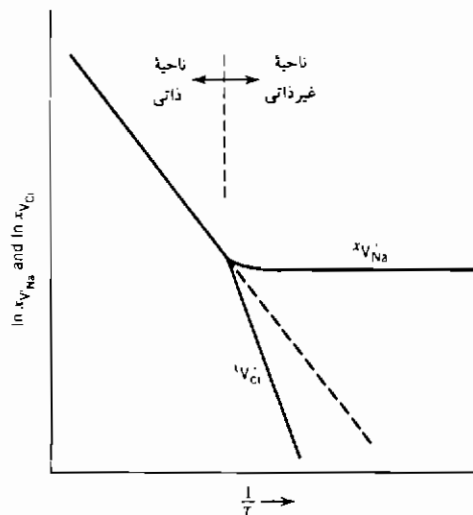
از طرفی اگر چگالی یون کادمیم خیلی کم باشد $[Cd_{Na}] >> [V_{Cl}]$ ، چگالی جاهای خالی یون سدیم برابر چگالی جاهای خالی یون کلرید است، و چگالیها ذاتی هستند، یعنی فقط با گرما ایجاد می‌شوند.

این رابطه‌ها را می‌توان با استفاده از رابطه‌های تعادل نقصهای شاتکی روی شبکه کلرید سدیم نشان داد:

$$K_s = [V'_{Na}][V_{Cl}] \quad (3-59)$$



شکل ۳-۸ اثر افزودن $CdCl_2$ (وجود Cd_{Na}) روی بلور NaCl.



شکل ۳-۹ ناحیه‌های جای خالی ذاتی و غیرذاتی.

از ترکیب رابطه‌های ۵۹-۳ و ۵۸-۳ رابطه زیر به دست می‌آید :

$$[V'_{Na}] = [Cd'_{Na}] + \frac{K_S}{[V'_{Na}]}$$

یا

$$[V'_{Na}]^2 - [Cd'_{Na}][V'_{Na}] - K_S = 0$$

جواب این معادله از این قرار است :

$$[V'_{Na}] = \frac{[Cd'_{Na}] + ([Cd'_{Na}]^2 + 4K_S)^{1/2}}{2} \quad (۶۰-۳)$$

یک بلور سدیم با چگالی معینی از کلرید کادمیم، برحسب دما می‌تواند هر دو رفتار ذاتی و غیرذاتی از خود نشان دهد. این موضوع را می‌توان از رابطه ۶۰-۳ دریافت. در دماهای بالاتر، مقدار ثابت تعادل K_S می‌تواند خیلی بیشتر از مقدار $[Cd'_{Na}]^2$ باشد. اگر این درست باشد، $[V'_{Na}] = K_S^{1/2}$ بوده و نقصهای حاصل از گرما بیشتر از چگالی یون کادمیم خواهد بود. بلور رفتار ذاتی از خود نشان خواهد داد. با پایین آمدن دمای بلور، مقدار K_S کاهش پیدا می‌کند؛ یعنی تعداد جاهای خالی حاصل از گرما کم می‌شود. هنگامی که K_S خیلی کوچکتر $[Cd'_{Na}]^2$ باشد، $[Cd'_{Na}] = [V'_{Na}]$ بوده و رفتار غیرذاتی است. این تغییر رفتار با دما در شکل ۹-۳ که تغییرات لگاریتم طبیعی جای خالی یون سدیم با عکس دمای مطلق را نشان می‌دهد، دیده می‌شود.

در ناحیه ذاتی، جاهای خالی یون سدیم برابر با جاهای خالی یون کلرید است. در ناحیه غیرذاتی، رابطه تعادل (از رابطه ۴۳-۳) هنوز باید برقرار باشد؛ در نتیجه همان‌گونه که در شکل ۹-۳ دیده می‌شود، جاهای یون کلرید کمتر از مقدار محاسبه شده چگالی ذاتی یون کلرید است.

۱۱-۳ تعیین تجربی نوع نقص

انواع مختلف نقص در جامدات یونی که تا این جا مورد بحث قرار گرفته است، باید به گونه قابل تشخیص فیزیکی خود را نشان دهند. در واقع اگر قرار باشد جامدات یونی به عنوان حس گر به کار روند، باید بتوانیم تغییرات یک کمیت قابل اندازه گیری در اثر

تغییر دما یا تغییر محیط اطراف ماده جامد را مشاهده کنیم. در این بخش دو روش تشخیص نوع نقص در بلورهای یونی مورد بررسی قرار می‌گیرد، یکی برمبنای اندازه‌گیری پارامتر شبکه و چگالی، و دیگری براساس اندازه‌گیری هدایت برقی.

به عنوان مثالی برای کاربرد اندازه‌گیری پارامتر شبکه و چگالی، مورد افزودن اکسید کلسیم (CaO) به اکسید زیرکونیم (ZrO_2) را در نظر بگیرید. اگر ۱۵ درصد مولی اکسید کلسیم به شبکه اکسید زیرکونیم وارد شود، و با فرض این که ظرفیت یونها به صورت Ca^{2+} ، Zr^{2+} و O^{2-} بدون تغییر باقی بمانند، شرط خنثی بودن برقی بین گونه‌های یونی ایجاب می‌کند که ترکیبی با فرمول $O_{1/85} Ca_{1/15} Zr_{1/85}$ به وجود آید. دوره برای تشکیل این بلور وجود دارد. یا جاهای خالی روی شبکه اکسیژن ایجاد شود، یا یونهای کلسیم و/یا زیرکونیم موقعیتهای بین نشین را اشغال کنند. از اندازه‌گیریهای پراش پرتو مجهول معلوم شده است که این ماده طبق شبکه فلوریت با پارامتر شبکه $5/131 \text{ \AA}$ متبلور می‌شود. اکنون چگالی مورد انتظار بلور را برای هر دو حالت محاسبه می‌کنیم. اگر جاهای خالی در اکسیژن به وجود بیاید، وزن سلول واحد باید $452/60/N_A$ باشد، که حاصل جمع مقادیر زیر است:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ca: } \frac{0.15 \times 4 \times 40.08}{N_A} \\ \text{Zr: } \frac{0.85 \times 4 \times 91.22}{N_A} \\ \text{O: } \frac{1.85 \times 4 \times 16}{N_A} \end{array} \right\} = \frac{452.60}{N_A}$$

حجم سلول واحد، مکعب پارامتر شبکه، یا $135/08 \text{ \AA}^3$ ، یا $135/08 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ است.

چگالی برابر است با:

$$\rho = \frac{452.60}{(6.022 \times 10^{23})(135.08 \times 10^{-24})} = 5.57 \text{ g/cm}^3$$

اگر یونهای بین نشین کلسیم یا زیرکونیم تشکیل شوند، وزن سلول $489/29/N_A$ خواهد بود که حاصل جمع مقادیر زیر است:

$$\left. \begin{array}{l} \text{O: } \frac{8 \times 16}{N_A} \\ \text{Ca: } \frac{4 \times 0.15 \times (2/1.85) \times 40.08}{N_A} \\ \text{Zr: } \frac{4 \times 0.85 \times (2/1.85) \times 91.22}{N_A} \end{array} \right\} = \frac{489.29}{N_A}$$

چگالی برابر خواهد بود با:

$$\rho = \frac{489.29}{(6.022 \times 10^{23})(135.08 \times 10^{-24})} = 6.01 \text{ g/cm}^3$$

دو مقدار ۵۷/۵ و ۶/۰ گرم بر سانتی متر مکعب را می توان به سادگی با اندازه گیری چگالی از هم تمیز داد. در این مورد جاهای خالی یون اکسید در محلولهای $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ به تعادل رسیده در 1600°C یافت می شوند.^۱ این نتیجه گیری بسیار مهمی است، زیرا بلورهای اکسید زیرکونیم غش زده شده هادیهای یون اکسیدی مفیدی در سلولهای سوختی دمای بالا و حس گرهای فشار اکسیژن در باتریهای الکتروشیمیایی هستند (جلد ۱ - بخش ۶-۸).

از اندازه گیری هدایت برقی نیز می توان برای تعیین نوع نقص در بلورهای یونی بهره گرفت. مورد اکسید روی (ZnO) را در نظر بگیرید. اگر اکسید روی در محیط اکسیژن با فشار کم گرما داده شود، هادی می شود. با اندازه گیری اثر هال (مراجع ۷۰۶) می توان نشان داد که گونه های هادی بار منفی دارند و از روی مقدار هدایت فرض می شود که الکترونهای (n') حامل های بار هستند. اگر فرض کنیم که ساختار نقص دار از نوع فرنکل است، که یونهای روی موقعیتهای بین نشین را اشغال کرده اند، این سؤال مطرح می شود که یون بین نشین روی یک بار مثبت دارد یا دو بار. اگر یک بار داشته باشد، واکنش شیمیایی به صورت زیر است:



۱- برای نمونه های به تعادل رسیده در 1800°C قدری عدم قطعیت در نوع نقص مشاهده می شود

ثابت تعادل واکنش برابر است با:

$$K = P_{O_2}^{1/2} [Zn_i^+][n'] \quad (۶۲-۳)$$

با توجه به این نکته که چگالی یون روی باید برابر با چگالی الکترون باشد:

$$[Zn_i^+] = [n'] \quad (۶۳-۳)$$

بنابراین چگالی الکترون (و هدایت) متناسب با فشار اکسیژن به توان $-\frac{1}{4}$ طبق رابطه زیر خواهد بود:

$$[n'] = [Zn_i^+] = K^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (۶۴-۳)$$

اگر یون روی بین نشین دوبار داشته باشد، چگالی الکترون متناسب با فشار اکسیژن به توان $-\frac{1}{4}$ خواهد بود.



$$[Zn_i^{++}] = \frac{1}{2}[n'] \quad (۶۶-۳)$$

$$[n'] = \frac{1}{4} K P_{O_2}^{-1/6}$$

آزمایش نشان داده است که هدایت بلور اکسید روی متناسب با فشار اکسیژن به توان $-\frac{1}{4}$ است، در نتیجه یونهای بین نشین روی در ZnO یک بار مثبت دارند.

۱۲-۳ غیراستوکیومتری

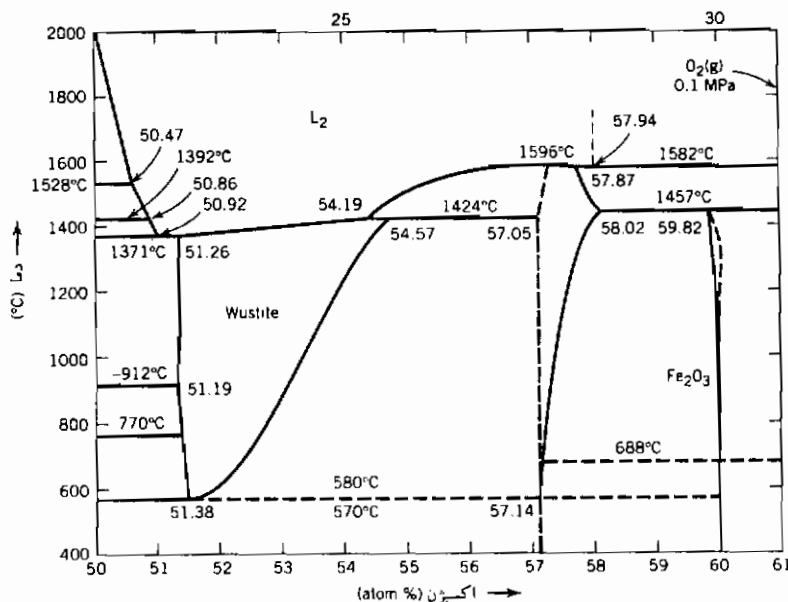
ترکیبهای شدیداً یونی مانند ترکیبات هالوژنه دارای نسبتهای ثابت مواد متشکله خود هستند. به عنوان مثال کلرید سدیم نسبت یک به یک کاتیون به آنیون و کلرید کادمیم نسبت دو به یک دارد. بسیار از ترکیبهای مورد بررسی در شیمی مقدماتی از این گونه‌اند. ما نشان دادیم که اگر مواد یونی در معرض محیطهای متفاوت قرار گیرند، ممکن است این نسبتهای قدری تغییر کنند. در واقع ترکیبهایی یافت می‌شوند که در آنها نسبت خیلی از حالت استوکیومتری فاصله دارد. مثال کلاسیک این مورد یکی از اکسیدهای آهن (ووستایت) است.

ترکیب FeO (ووستایت) با نسبت کاتیون به آنیون یک به یک وجود ندارد و عملاً در گستره‌ای از نسبت تشکیل می‌شود (شکل ۳-۱۰). انتهای پر آهن گستره، ترکیبی نزدیک به $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ دارد. در 1200°C محتوای اکسیژن و ووستایت را می‌توان با به تعادل رساندن نمونه در محیطهایی با فشار مؤثر اکسیژن بین 10^{-9} تا 10^{-12} اتمسفر، تغییر داد. انحراف از نسبت یک به یک ممکن است به علت تشکیل اکسیژن بین نشین یا جای خالی کاتیونی باشد. ارقام جدول ۳-۳ نشان می‌دهد که غیراستوکیومتری به دلیل جای خالی کاتیونی است، زیرا با کاهش نسبت اکسیژن به آهن، چگالی اکسید کاهش می‌یابد. برای حفظ حالت خنثای برقی ترکیب، به ازای تشکیل هر جای خالی، دو یون Fe^{2+} باید به یون Fe^{3+} تبدیل شود. طبق تعریفهای شیمیایی می‌توان این مورد را حل شدن Fe_2O_3 در FeO فرض کرد. موارد مشابه در دستگاههای متعددی مانند Cu-O , Co-O , Ni-O مشاهده می‌شود. دلیل همه غیراستوکیومتریها تشکیل جاهای خالی کاتیونی نیست. در دستگاههای Zr-O , Ti-O جاهای خالی آنیونی تشکیل می‌شود. همان گونه که در بخش ۳-۱۰ نشان داده شد، علت غیراستوکیومتری در دستگاه Zn-O کاتیونهای بین نشین است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نسبتهای ثابت اتمها که بسیاری از مباحث شیمی مقدماتی را ساده می‌کند، در مورد بسیاری از ترکیبهای کاربرد ندارد.

جدول ۳-۳ پارامتر شبکه و چگالی FeO

ترکیب	پارامتر شبکه	چگالی (g/cm^3)
$\text{Fe}_{0.91}\text{O}$	۴/۲۸۲	۵/۶۱۳
$\text{Fe}_{0.92}\text{O}$	۴/۲۸۵	۵/۶۲۴
$\text{Fe}_{0.93}\text{O}$	۴/۲۹۲	۵/۶۵۸
$\text{Fe}_{0.945}\text{O}$	۴/۳۰۱	۵/۷۲۸

منبع: E.R. Jette and F. Foote, J. chem Phys. 1, 29 (1993) به نقل از مرجع ۱۲



شکل ۳-۱ نمودار فازی دستگاه Fe-O از ۵۰ تا ۶۰ درصد اتمی O.
دستگاه چگال در ۰.۱/MPa.

مراجع

1. Simmons, R. O., and Balluffi, R. W., *Phys. Rev.*, 117, 52 (1960).
2. Simmons, R. O., and Balluffi, R. W., *Phys. Rev.*, 119, 600 (1960).
3. Desonbo, W., and Turnbull, D., *Acta Met.*, 7, 83 (1959).
4. Bauerle, J. E., and Koehler, J. S., *Phys. Rev.*, 107, 1493 (1957).
5. Darken, L. S., *National Physical Laboratory Symposium No. 9*, Paper 4G, Her Majesty's Stationery Office, London, 1959.
6. Solymar, L., and Walsh, D., *Lectures on the Electrical Properties of Materials*, Oxford University Press, New York, 1988.
7. Omar, M. A., *Elementary Solid State Physics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1975.
8. Kroger, F. A., and Vink, V. J., *Solid State Phys.*, 3, 307-435 (1956).
9. Allen, S. M., and Thomas, E. L., class notes for course 313, Massachusetts Institute of Technology, 1994.
10. Brouwer, G., *Philips Res. Rep.*, 9, 366 (1954).
11. Diness, A., and Roy, R., *Solid State Commun.*, 3, 123 (1965).
12. Swalin, Richard A., *Thermodynamics of Solids*, second edition, Wiley, New York, 1972.

مسائل

۱-۳ هنگامی که CaO در ZrO_2 حل می شود، جاهای خالی یون اکسید در شبکه اکسید زیرکونیم به وجود می آیند. جزء جاهای خالی یون اکسید را که در اثر اضافه کردن (یعنی، حل کردن) اکسید کلسیم در اکسید زیرکونیم به جا می ماند محاسبه کنید. از جاهای خالی ذاتی اکسید چشم پوشی کنید.

چگالی جای خالی یون اکسید را بر حسب تعداد جاهای خالی در سانتی متر مکعب محاسبه کنید. چگالی اکسید زیرکونیم در حدود $5/5 \text{ g/cm}^3$ است.

۲-۳ برومید نقره (AgBr) دارای نقصهای فرنکل است. آنتالپی تشکیل هر جفت در حدود $0/6 \text{ eV}$ است. آنتروپی تشکیل را صفر فرض کنید.

(الف) چه جزئی از یونهای Ag^+ در نقطه بلافاصله زیر دمای ذوب برومید نقره در وضعیت بین نشین هستند؟

(ب) یونهای Ag^+ بسیار پر تحرکند و امکان برقراری تعادل حتی در دماهای نسبتاً پایین را نیز فراهم می آورند. فرض کنید یک نمونه یک سانتی متر مکعبی بلور AgBr آن قدر آهسته سرد شود تا حالت تعادل آن حفظ شود. در چه دمایی بلور فقط حاوی یک جفت نقص فرنکل خواهد بود؟

چگالی $= 6/4 \text{ g/cm}^3$ ، وزن مولکولی $= 188 \text{ g/mol}$ نقطه ذوب $= 700 \text{ K}$

۳-۳ آنتالپی تشکیل یک نقص شاتکی در NaCl در حدود $1/8 \text{ eV}$ است.

(الف) تغییرات جزء جاهای خالی Na^+ و Cl^- را بر حسب عکس دما از نقطه ذوب 1074 K تا 300 K رسم کنید. فرض کنید آنتروپی تشکیل جای خالی صفر است.

(ب) با فرض این که 10^{-6} جزء مولی CaCl_2 به NaCl خالص اضافه شود، قسمت الف را تکرار کنید. چرا نمودارهای دو قسمت الف و ب با هم تفاوت دارند؟

۴-۳ برای تعیین نوع نقص در اثر حل شدن ناخالصیها در بلورهای یونی، معمولاً از اندازه گیری چگالی استفاده می شود. اگر فرض کنیم که حل شدن اکسید آلومینیم (Al_2O_3) در اکسید منیزیم (MgO) خالص موجب ایجاد جاهای خالی در شبکه یونهای مثبت می شود، تغییرات جزء چگالی MgO خالص در اثر افزودن یک

درصد وزنی Al_2O_3 به آن را محاسبه کنید. فرض کنید ساختار بلورین و پارامتر شبکه MgO با افزودن Al_2O_3 تغییر نمی‌کند.

۳-۵ انرژی تشکیل جای خالی در طلا در حدود $ev \ 0.4$ است. با فرض این که در اثر تشکیل جای خالی آنتروپی ارتعاش تغییر نمی‌کند، چگالی جای خالی ذاتی در $500\ K$ و $1000\ K$ طلا را محاسبه کنید.

هنگامی که نقره در طلا حل می‌شود، انرژی اتصال با جای خالی $ev \ 1.0$ است. چگالی جای خالی در طلا در $500\ K$ و $1000\ K$ را محاسبه کنید. فرض کنید تغییری در آنتروپی ارتعاش حاصل از تشکیل کمپلکس نقره - جای خالی به وجود نمی‌آید. غلظت نقره 0.1 مول درصد است.

چگالی طلا در حدود $19.3\ g/cm^3$ است.

۳-۶ معلوم شده است که اکسید منیزیم (MgO) دارای نقصهای شاتکی است که جای خالی در شبکه‌ها کاتیونی (Mg) و آنیونی (O) به وجود می‌آورد. انرژی تشکیل نقص شاتکی در MgO در حدود $ev \ 6$ است. فرض کنید که می‌توانیم آنتروپی تشکیل نقص را صفر بگیریم $[exp(\Delta S/2R) = 1]$

(الف) جزء موقعیتهای Mg و O را که در $1800\ K$ را با جای خالی در تعادل هستند تخمین بزنید.

(ب) چگالی جاهای خالی Mg (تعداد جاهای خالی در سانتی متر مکعب) در تعادل در $1800\ K$ چقدر است؟

(پ) اگر یک نمونه MgO با 0.1 درصد مولی اکسید زیرکونیم (ZrO_2) تهیه شود، جزء موقعیتهای اشغال نشده Mg در تعادل در $1800\ K$ چقدر است؟ جایگزینی یون زیرکونیم در شبکه Zr^{+4} ، موجب ایجاد جای خالی کاتیونی می‌شود.

داده‌ها: چگالی $MgO =$ در حدود $3.58\ g/cm^3$ ، وزن اتمی $Mg = 24.3\ g/mol$ ، وزن اتمی اکسیژن $16\ g/mol$.

۳-۷ یک نمونه اکسید آهن (ووستایت) دارای ترکیب $Fe_{0.93}$ و پارامتر شبکه آن $10^3\ 4.3\ \text{\AA}$ است.

(الف) با فرض این که غیراستوکیومتری ترکیب به علت وجود جای خالی در شبکه Fe است، چگالی ترکیب (g/cm^3) را تعیین کنید.

(ب) با فرض این که غیراستوکیومتری ترکیب به علت وجود اتمهای بین نشین اکسیژن است، چگالی ترکیب (g/cm^3) را تعیین کنید.

داده ها: وزنهای اتمی $\text{Fe} = 55/85 \text{ g/mol}$ ، $\text{O} = 16 \text{ g/mol}$

FeO دارای شبکه بلورین "تمک سنگ" (Fcc) با ۴ کاتیون و ۴ آنیون در در واحد سلولی بلور کامل (بدون نقص) است.

۳-۸ با داده های زیر تعداد جای خالی خشی (بدون بار) را در سیلیسیم فلزی خالص در 1200 K برآورد کنید.

(الف) چه جزئی از موقعیتهای سیلیسیم در 1200 K خالی هستند (در تعادل)؟

(ب) غلظت این جاهای خالی (در هر ساتی متر مکعب) چقدر است؟

داده ها: $\Delta H_f = 2/4 \text{ eV}$ به ازای هر جای خالی، $\Delta S_f/k = \ln 3/0$ برای هر

جای خالی، وزن اتمی سیلیسیم $= 28 \text{ g/mol}$ ، چگالی

سیلیسیم $= 2/42 \text{ g/cm}^3$.

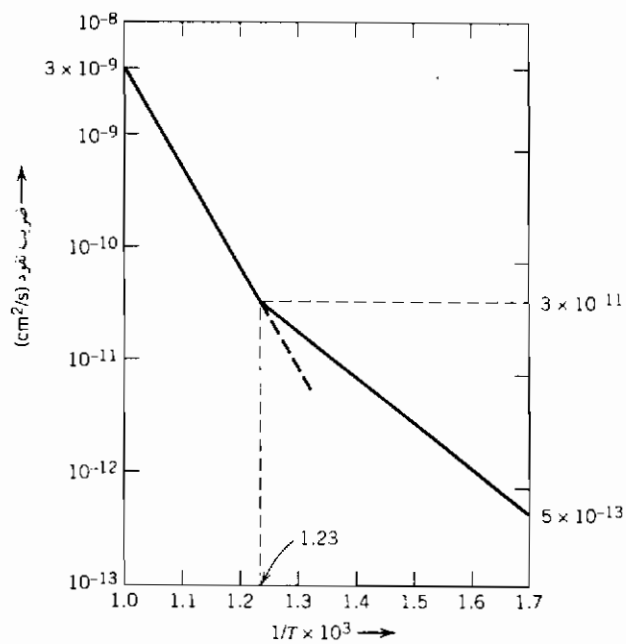
۳-۹ نمودار زیر نمایشگر ضریب خود نفوذی Na^+ در یک بلور NaCl غش زده شده با

CdCl_2 است. NaCl نقص شاتکی درست می کند. با استفاده از داده های این

نمودار، موارد زیر را حساب کنید:

(الف) انرژی فعال شدن خود نفوذی Na^+ در سدیم.

(ب) آنتالپی تشکیل نقص شاتکی در NaCl (بر حسب eV).



فصل چهارم

سطوح و فصل مشترکها

هر جسمی سرانجام در نقطه‌ای پایان می‌یابد. این نقطه در جامدات و مایعات یک سطح یا فصل مشترک میان فازهاست. این فصل مشترک در مایعات، بین مایع و بخار مجاور آن و یا میان دو مایع غیر قابل انحلال در یکدیگر است. در جامدات فصل مشترک می‌تواند، میان جامد و فاز بخار یا مایع، بین دو بلور با ترکیب شیمیایی یکسان ولی جهات بلوری متفاوت (دانه‌ها) و میان دو جامد با ترکیب شیمیایی مختلف به وجود آید. فصل مشترکها خواص مختلفی با توده جسم داشته و به طرق متعددی باعث تغییر رفتار مواد می‌شوند. برخی از اثرات ناشی از سطوح در این بخش بحث شده و تأثیرات سطحی بر فرایند جوانه زنی در بخش ششم عنوان خواهد شد.

هراتم واقع در سطح به علت داشتن تعداد پیوند اتمی کمتر، دارای انرژی بیشتری نسبت به اتمهای داخل بلور است. به طور مثال در بلورهای تنگ بسته هر اتم بلور با دوازده همسایه خود پیوند برقرار نموده ولی اتمهای سطح آزاد به دلیل فقدان سه همسایه، تنها به نه اتم مجاور متصل هستند. از این رو اتمهای سطحی دارای انرژی بیشتری نسبت به اتمهای توده بوده و مجموع کلیه انرژیهای اضافی اتمهای سطح (نسبت به اتمهای درون ماده) انرژی سطحی را به وجود می‌آورد.

انرژی سطحی را می‌توان بنا به محدودیتهای فیزیکی اعمال شده به دستگاه از طریق انرژی، آنتالپی، انرژی آزاد هلمهولتز و انرژی آزاد گیبس تعریف نمود^۱. بیان انرژی سطحی γ بر مبنای انرژی آزاد گیبس و با توجه به قواعد فصل اول (روابط ۱-۲۱، ۱-۲۲ و ۱-۲۳) به‌قرار زیر است:

$$dG = -S dT + V dP + \gamma dA$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (1-4)$$

نمود انرژی سطحی در بسیاری از پدیده‌ها مشهود است. قطرات مایع برای کمینه‌کردن سطح آزاد و انرژی آزاد، به شکل کروی درمی‌آیند. قطرات ریز با پیوستن به یکدیگر و تشکیل یک قطره بزرگ، نسبت سطح آزاد به حجم را کمینه می‌کنند. نیروی رانش فرایند "تف جوشی" همانا کاهش انرژی سطحی است. ذرات کوچک فلزات یا سرامیکها را پس از فشردن به شکل دلخواه، در دمای بالا قرار داده تا بر اثر تف جوشی به‌صورت یک جامد یک پارچه درآیند.

۴-۱ انرژی سطحی - کشش سطحی

لایه نازکی از مایع تحت کشش درون یک چارچوب را مطابق شکل ۴-۱، در نظر بگیرید. با اعمال نیروی F به‌میلۀ متحرک سمت راست چارچوب، می‌توان آن را به سمت راست کشیده و سطح جدیدی را به‌وجود آورد (متشکل از دو سطح بالا و پائینی). موازنه کار انجام شده و افزایش انرژی به‌قرار زیر است:

$$2\gamma dx = F dx$$

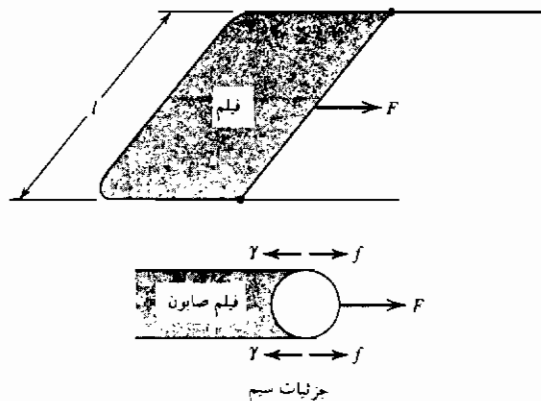
$$\gamma = \frac{F}{2l}$$

واحد کشش سطحی γ دین بر سانتی‌متر و در دستگاه SI، نیوتن بر متر است. پس از ضرب صورت و مخرج γ در واحد طول (سانتی‌متر)، ابعاد آن به صورت دین

۱- بیانهای انرژی سطحی با استفاده از توابع ترمودینامیکی:

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P}$$

سانتی متر بر سانتی متر مربع، ارگ بر سانتی متر مربع و یا ژول بر متر مربع در دستگاه SI خواهد شد. از این رو γ را می توان به عنوان انرژی سطحی یا کشش سطحی در نظر گرفت. برخلاف جامدات این دو کمیت در مایعات، یکسانند.



شکل (۴-۱) کشیدن یک فیلم - افزایش مساحت.

ویژگیهای انرژی سطحی در مایعات با جامدات متفاوت است. در مایعات این انرژی وابسته به جهت نبوده و همسانگرد است. در جامدات انرژی سطحی وابسته به جهت صفحه بلوری در بردارنده آن است و کشش سطحی با تغییر امتداد این صفحه عوض می شود. در مایعات انرژی واحد سطح مستقل از افزایش سطح است. به عبارتی هنگام افزایش سطح، اتمهای مایع از درون حجم آن به سطح آمده و ماهیت ساختمان اتمی در سطح عوض نمی شود. اتمهای جامدات در دمای محیط تحرک اندکی دارند و حرکت آنها از حجم به سطح میسر نیست. از این رو ماهیت اتمی سطح جامدات هنگام تغییر شکل جسم عوض می شود.

۴-۲ محاسبه تقریبی انرژی سطحی در جامدات

مقدار انرژی سطحی را می توان توسط یک محاسبه ساده تخمین زد. با فرض این که انرژی پیوند یک اتم در جامد نتیجه پیوندهای مجزای اتم با همسایه های مجاور

است، آنگاه انرژی یک پیوند به قرار زیر قابل بیان است:

$$\varepsilon = \frac{\Delta H_s}{0.5ZN_A} \quad (2-4)$$

ΔH_s آنتالپی مولی چگالش (شکستن کلیه پیوندها)، Z عدد هم‌آرایی و N_A عدد آووگادرو است. تعداد پیوندها در هر مول جامد، $0.5ZN_A$ است.

اگر یک بلور مکعبی با وجوه مرکز پُر را در امتداد صفحه (۱۱۱) برش دهیم، به ازای هر اتم سطحی سه پیوند شکسته می‌شود. کار لازم برای ایجاد این دو سطح، مقدار $3\varepsilon/2$ به ازای هر اتم در سطوح است. با توجه به رابطه ۲-۴ مقدار کار برای هر اتم سطحی به قرار زیر است:

$$w = \frac{3}{2}\varepsilon = \frac{\Delta H_s}{4N_A} \quad (\text{با } Z = 12)$$

پس انرژی سطحی γ ، به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\gamma = \frac{\Delta H_s}{4N_A} \left(\frac{N}{A} \right) \quad (3-4)$$

عبارت N/A نشانگر تعداد اتم در واحد سطح است و برای ساختمان مکعبی با وجوه مرکز پُر برابر $4/(\sqrt{3}a^2)$ است (a اندازه شبکه). با توجه به آنتالپی چگالش مس خالص $170000 \text{ J/(gr mol)}$ و اندازه شبکه آن 3.615 \AA ، کار لازم برای ایجاد سطح آزاد به مقدار 1400 ergs/cm^2 محاسبه می‌شود که با مقدار اندازه گیری شده 1600 ergs/cm^2 تفاوت دارد. علت این تفاوت چشم پوشی از تغییرات دیگر اتمهای مجاور سطح است. با این وجود مقدار محاسبه شده چندان دور از واقع نیست.

واقعیت بسیار مهمی که توسط محاسبات اخیر آشکار می‌شود، وابستگی انرژی سطحی جامدات به صفحه بلوری دربردارنده سطح است. کار لازم برای ایجاد یک سطح جدید در رابطه با تعداد پیوندهای شکسته شده هر اتم سطح و تعداد اتمها در واحد سطح آزاد است. برای صفحات (۱۱۱) تعداد سه پیوند به ازای هر اتم سطح قطع شده و تعداد اتمها در واحد سطح به قرار زیر است (شکل ۲-۴):

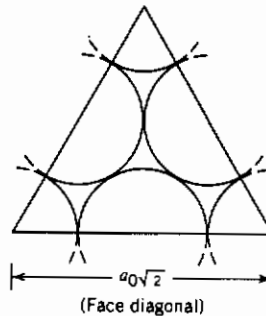
$$\left(\frac{N}{A} \right)_{(111)} = \frac{4}{a_0^2 \sqrt{3}} \quad (4-4)$$

برای صفحات (۱۰۰) چهار پیوند به ازای هراتم سطحی قطع شده و تعداد اتم در واحد سطح با توجه به شکل ۳-۴ به صورت زیر است :

$$\left(\frac{N}{A}\right)_{(100)} = \frac{2}{a_0^2} \quad (5-4)$$

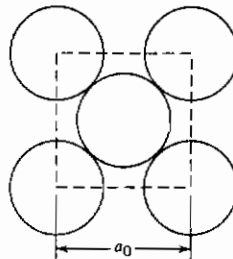
بنابراین نسبت انرژی سطحی این دو صفحه چنین است :

$$\frac{\gamma_{(100)}}{\gamma_{(111)}} = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1.15 \quad (6-4)$$



شکل ۴-۲ آرایش اتمی در صفحه (۱۱۱) ساختمان مکعبی با وجوه مرکز پُر.

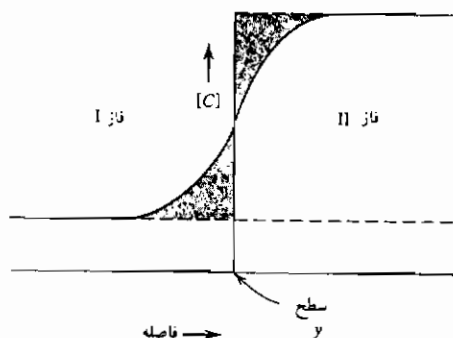
اگر چه این محاسبه کاملاً دقیق نیست ولی نشان دهنده تفاوت انرژی سطحی سطوح مختلف بلوری و ناهمسانگردی آن در جامدات بلوری است. به دلیل وابستگی انرژی سطحی جامدات از جهات بلوری، شکل تعادلی یک تک بلور کروی نخواهد بود. این شکل براساس نسبت انرژی سطحی صفحات بلوری به یکدیگر تعیین شده که در بخش ۴-۱۳ عنوان خواهد شد.



شکل ۴-۳ آرایش اتمی در صفحه (۱۰۰) ساختمان مکعبی مرکز پُر.

۳-۴ اثر انحناى سطح

در تمامی دستگاههای فیزیکی، سطح میان دو فاز، یک صفحه هندسی بی نهایت نازک نیست و اغتشاش اتمی تا عمق چند لایه مجاور سطح در هر یک از فازها ادامه می یابد. اما در یک دستگاه تک جزئی C، امکان تعریف یک سطح هندسی بدون جرم بین دو فاز میسر است. شکل ۴-۴ نشان دهنده تغییرات غلظتی جزء C در نواحی مجاور فصل مشترک میان دو فاز I و II است. اگر مساحت قسمت‌های هاشور خورده در طرفین فصل مشترک که با y معین شده، یکسان باشد آنگاه y یک سطح بدون جرم خواهد بود. در این صورت کل جرم دستگاه بین دو فاز I و II تقسیم شده و به فصل مشترک آندو جرمی تعلق نمی گیرد ($m_p=0$). در دستگاههای چند جزئی تصور فصل مشترک بدون جرم میسر نیست (بخش ۴-۱۱).



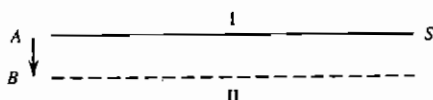
شکل ۴-۴ تغییرات غلظت جزء C با فاصله، تساوی مساحت دو بخش هاشور خورده محل سطح را معین می کند.

حال در یک دستگاه تک جزئی دو فاز I و II را که توسط سطح S از هم جدا شده اند، مطابق شکل ۴-۵ در نظر بگیرید. حرکت این سطح از A به B تغییرات حجمی (و جرمی) دو فاز را به صورت افزایش در فاز I و کاهش در فاز II به دنبال خواهد داشت. مقدار کل تغییرات انرژی آزاد به قرار زیر است:

$$dG = \underline{G}_I dm_I + \underline{G}_{II} dm_{II} + \gamma dA = \delta w_{rev} \quad (۷-۴)$$

که در این جا dm_I و dm_{II} بیانگر تغییرات جرم (برحسب مول) فازهای I و II ناشی از

حرکت بسیار جزئی فصل مشترک است.



شکل ۵-۴ حرکت یک سطح مسطح (شعاع انحنای بی نهایت است).

کار برگشت پذیر هنگام تعادل صفر است (رابطه ۷-۴). در یک دستگاه تک جزئی انرژی آزاد مولی جزئی گیبس (پتانسیل شیمیایی، μ) با انرژی آزاد ویژه گیبس یکسان است ($\bar{G} = \mu = \underline{G}$).

$$\mu_I dm_I + \mu_{II} dm_{II} + \gamma dA = 0 \quad (۸-۴)$$

با توجه به یکسانی مقدار افزایش جرم فاز I و کاهش متناظر در فاز II ($dm_I = -dm_{II} = dm$) می توان گفت:

$$\mu_I - \mu_{II} = \gamma \frac{dA}{dm} \quad (۹-۴)$$

اگر سطح S مسطح باشد (شعاع انحنای بی نهایت)، آنگاه انتقال جرم میان فازها موجب تغییر مساحت فصل مشترک نشده و مقدار da/dm صفر است. در این حالت پتانسیل شیمیایی دو فاز یکسان است و می توان گفت:

$$\mu_I = \mu_{II} = \mu_{\infty} \quad (۱۰-۴)$$

که در این جا μ_{∞} پتانسیل شیمیایی ماده ای با شعاع انحنای بی نهایت است. رابطه ۱۰-۴ برای سطوح منحنی، صحیح نیست (شکل ۶-۴). در این مورد حرکت مرز میان دو فاز با تغییر مساحت فصل مشترک همراه است. با تعریف حجم مولی به صورت $\underline{V} = dN/dm$ ، رابطه ۹-۴ را می توان چنین بیان کرد:

$$\mu_I - \mu_{II} = \gamma \frac{dA}{dm} = \underline{V} \gamma \frac{dA}{dV} \quad (۱۱-۴)$$

نسبت dA/dm برای سطوح منحنی صفر نیست و برای سطوح کروی به قرار

زیراست :

$$V = \frac{\omega r^3}{3} \quad , \quad A = \omega r^2$$

که در این جا ω زاویه ناحیه‌ای از جامد بوده که دربردارنده محدوده سطح مورد نظر است .

$$dV = \omega r^2 dr \quad , \quad dA = 2\omega r dr$$

$$\frac{dA}{dV} = \frac{2}{r}$$

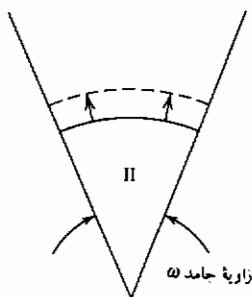
بنابراین می توان گفت :

$$\mu_I - \mu_{II} = \underline{V} \frac{2\gamma}{r} \quad (۱۲-۴)$$

نماد \underline{V} نشانگر حجم مولی و γ انرژی فصل مشترک (سطحی) میان دو فاز I و II است .
حال جسمی با شعاع انحنا ی بی نهایت را با جسمی با شعاع انحنا ی معین r ، از
لحاظ پتانسیل شیمیایی مقایسه کنید . می توان نوشت :

$$\mu_r - \mu_{\infty} = \underline{V} \frac{2\gamma}{r} \quad (۱۳-۴)$$

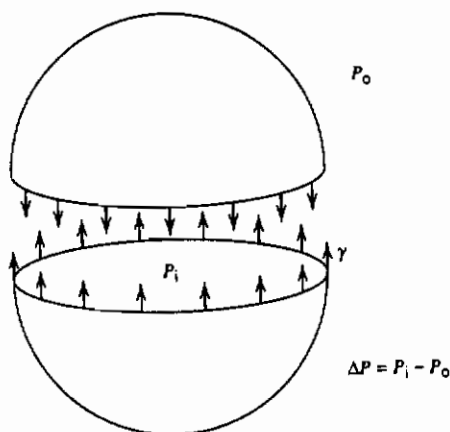
این رابطه مبین آن است که ماده ای با شعاع انحنا ی r دارای پتانسیل بیشتری نسبت
به ماده همسان ولی شعاع انحنا ی بی نهایت است . اثر تفاوت پتانسیل شیمیایی ناشی از
انحنا ی سطح به صورتهای متعددی متجلی شده که در بخشهای ۴-۴ ، ۴-۵ و ۴-۶
بررسی خواهد شد .



شکل ۴-۶ حرکت یک سطح کروی با شعاع انحنا ی معین .

برای سطوح منحنی غیرکروی با شعاع انحنای اصلی r_1 و r_2 تفاوت پتانسیل شیمیایی به قرار زیر است^۱:

$$\mu_{r_1, r_2} - \mu_{\infty} = V\gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (۴-۱۴)$$



شکل ۴-۷ نیروی $2\pi r\gamma$ است که دو نیمکره را در کنار هم نگهداشته و $\pi r^2 \Delta P$ نیروی است که آنها را از هم جدا می‌کند. مقدار ΔP برابر $2\gamma/r$ است.

رابطه ۴-۱۳ با استفاده توأم از اصول مکانیک و ترمودینامیک نیز قابل محاسبه است. اگر سطح را به عنوان غشای محیط بر یک فاز چگال و کشش سطحی را تنش موجود در این غشا فرض کنیم، آنگاه اختلاف فشار دو طرف غشا را می‌توان از طریق

۱- در برخی از نوشته ها، تفاوت پتانسیل شیمیایی را با استفاده از انحنای متوسط یک سطح، κ

تعریف می‌کنند:

$$\kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

از این رو معادله ۴-۱۳ به صورت زیر در خواهد آمد:

$$\mu_r - \mu_{\infty} = 2V\gamma\kappa$$

توازن نیروها به دست آورد (شکل ۴-۷). نیرویی که تمایل به جداسازی دو نیمه کره از یکدیگر دارد، برابر حاصل ضرب سطح مقطع وسط کره πr^2 در اختلاف فشار درون و برون کره $\Delta P = (P_1 - P_2)$ است. نیروی ناشی از کشش سطحی $2\pi r\gamma$ در جهت مخالف عمل می‌کند. بنابراین هنگام تعادل:

$$\pi r^2 \Delta P = 2\pi r\gamma$$

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (۴-۱۵)$$

افزایش فشار فاز چگال ناشی از انحنای سطح را می‌توان به صورت اختلاف پتانسیل شیمیایی بیان کرد:

$$d\mu = \underline{V} dP \text{ (at constant } T\text{)}$$

$$\int_{\mu_0}^{\mu_i} d\mu = \underline{V} \int_{P_0}^{P_i} dP = \underline{V}(P_i - P_0) = \underline{V} \Delta P$$

$$\mu_r - \mu_\infty = \underline{V} \frac{2\gamma}{r} \quad (۴-۱۳)$$

۴-۴ فشار بخار

هنگام برقراری تعادل میان یک فاز چگال (جامد یا مایع) و بخار آن، پتانسیل شیمیایی هر دو فاز یکسان است.

$$\mu_c = \mu_v$$

این رابطه برای هر یک از سطوح منحنی و مسطح (شعاع انحنای بی‌نهایت) صادق است.

$$\mu_{c,r} = \mu_{v,r}$$

$$\mu_{c,\infty} = \mu_{v,\infty}$$

که در این جا $\mu_{c,r}$ پتانسیل شیمیایی ماده چگال با شعاع انحنای r و $\mu_{v,r}$ پتانسیل شیمیایی بخار در تعادل با آن است. با توجه به رابطه ۴-۱۳:

$$\mu_{c,r} - \mu_{c,\infty} = \frac{\underline{V}2\gamma}{r}$$

و با در نظر گرفتن تعریف فوگاسیته :

$$\mu_{c,r} - \mu_{c,\infty} = RT \ln \frac{f_r}{f_\infty}$$

و برقراری تعادل میان بخار و ماده چگال در هر حالت :

$$\mu_{v,r} - \mu_{v,\infty} = RT \ln \frac{f_r}{f_\infty}$$

اگر رفتار بخار را همانند گاز ایده آل بدانیم :

$$\mu_{v,r} - \mu_{v,\infty} = RT \ln \frac{P_r^\circ}{P_\infty^\circ}$$

که در این جا P_r° نشانگر فشار بخار ذره‌ای به شعاع r است .

سرانجام رابطه زیر را می‌توان نوشت :

$$\ln \frac{P_r^\circ}{P_\infty^\circ} = \frac{V}{RT} \frac{2\gamma}{r} \quad (۴-۱۶)$$

بنابراین فشار بخار یک ذره کروی تابع شعاع آن است و ذرات کوچکتر، فشار بخار بیشتری دارند. از این رو اگر اندازه ذرات در یک ماده مختلف باشد، به دلیل تفاوت فشار بخار آنها، ذرات کوچکتر تمایل به ریز شدن داشته و ذرات بزرگتر رشد می‌کنند. در این شرایط مولکولهای گاز از مجاورت ذرات کوچکتر به سوی ذرات بزرگ نفوذ خواهند کرد.

۴-۵ قابلیت انحلال ذرات کوچک

یکی دیگر از نمودهای تغییر پتانسیل شیمیایی با شعاع انحنا، وابستگی قابلیت انحلال ذرات به شعاع انحنا آنها است. شکل ۴-۸ نشانگر تغییرات فعالیت با غلظت در یک دستگاه دو جزئی و نمودار فاز مربوطه است. به منظور سهولت بیشتر، قابلیت انحلال A در B بسیار اندک فرض شده و فاز β را می‌توان ماده خالص B در نظر گرفت. اگر ذرات ماده B کروی باشند آنگاه وابستگی پتانسیل شیمیایی B از شعاع انحنا به قرار زیر است :

$$\mu_{B,r} - \mu_{B,\infty} = \frac{2V\gamma_{\alpha-B}}{r} \quad (۴-۱۷)$$

نماد $\gamma_{\alpha B}$ گویای انرژی سطحی فصل مشترک میان دو فاز α و B خالص است. در صورتی که حالت استاندارد B را ماده خالص B با شعاع انحنا بی نهایت تعریف کنیم، مطابق مطالب فصل نخست (روابط ۱-۴۹ و ۱-۵۰) می توان گفت:

$$\mu_{B,r} = \mu_{B,\infty} + RT \ln a_B \quad (۱۸-۴)$$

اگر فعالیت B در فاز α به طور خطی با جزء مولی آن متناسب باشد (قانون هنری)، آنگاه:

$$a_B = kx_B \quad (۱۹-۴)$$

فعالیت B در مرز فازی میان α و $\alpha+\beta$ برابر واحد است. غلظت α در این نقطه $x_{B,\infty}$ است و قابلیت انحلال ذرات مسطح B (شعاع انحنا بی نهایت) در A به قرار زیر است:

$$1 = kx_{B,\infty} \quad \text{یا} \quad k = \frac{1}{x_{B,\infty}} \quad (۲۰-۴)$$

با تلفیق روابط ۴-۱۸، ۴-۱۹ و ۴-۲۰:

$$\mu_{B,r} - \mu_{B,\infty} = RT \ln \frac{x_{B,r}}{x_{B,\infty}} \quad (۲۱-۴)$$

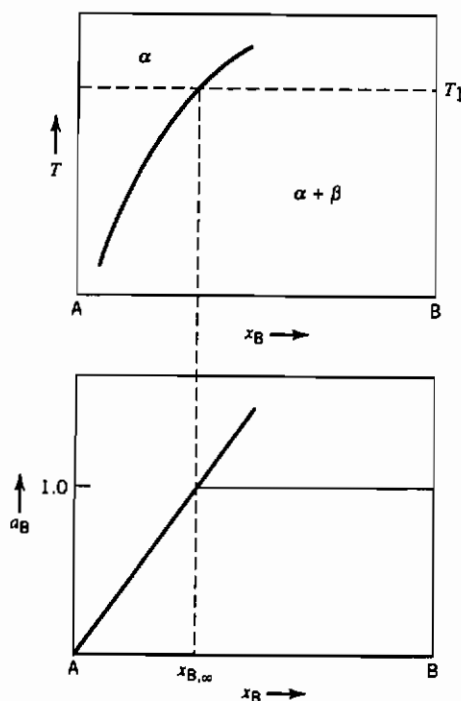
و پس از ترکیب با رابطه ۴-۱۷:

$$\ln \frac{x_{B,r}}{x_{B,\infty}} = \frac{V}{RT} \frac{2\gamma_{\alpha-B}}{r} \quad (۲۲-۴)$$

که در این جا $x_{B,r}$ نشانگر حلالیت B در A (به عنوان فاز α) هنگامی است که شعاع انحنا ذرات B به مقدار r باشد و $x_{B,\infty}$ مقدار متناظر هنگامی که شعاع انحنا ذرات بی نهایت است.

با کاهش اندازه ذرات (شعاع انحنا) قابلیت انحلال B افزایش می یابد. اگر فاز B به صورت ذرات کروی ریز و درشت باشد (شکل ۴-۹)، قابلیت انحلال B تابع اندازه ذرات خواهد بود. از این رو غلظت B در مجاورت ذرات کوچکتر، بیشتر است. اگر این نمونه را در دمای بالایی که قابلیت تحرک اتمی B زیاد است، نگهداریم آنگاه ذرات

بزرگتر به بهای انحلال ذرات کوچکتر رشد خواهند کرد. این فرایند به درشت شدن یا "رسیدگی اوستوالد" ^۱ موسوم است.



شکل (۸-۴) فعالیت B در دستگاه دو جزئی A-B بدون حلالیت A در B.

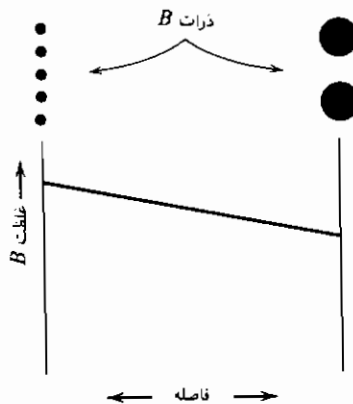
۴-۶ دمای ذوب ذرات کوچک

اثر انحناى سطحى بر فشار بخار و قابليت انحلال در دو بخش قبل بررسى شد. در اين بخش اثر شعاع انحناى ذرات كروى بر نقطه ذوب آنها تشریح می شود. نتایج به دست آمده برای سطوح مختلف یک جسم جامد با شعاع انحناى مختلف نیز صادق

است. دمای ذوب نقاط سوزن با مناطق میانی آن تفاوت دارد. از این واقعیت در بررسی انجماد مواد استفاده می‌شود. به منظور یافتن نقطه ذوب ذرات کوچک، یک جسم جامد (پانویس S) در تعادل با مایع آن را (پانویس l) در نظر گرفته و معادلات تعادل را می‌نویسیم:

$$T_s = T_l$$

$$\mu_s = \mu_l$$



شکل ۴-۹ حلالیت به تبع اندازه ذرات.

فشار جامد و مایع توسط رابطه زیر به هم مربوط می‌شوند:

$$P_s = P_l + \frac{2\gamma_{l-s}}{r} \quad (۲۳-۴)$$

بر اساس تعریف پتانسیل شیمیایی می‌توان گفت:

$$d\mu_l = -S_l dT + V_l dP_l$$

$$d\mu_s = -S_s dT + V_s dP_s = -S_s dT + V_s d\left(P_l + \frac{2\gamma_{l-s}}{r}\right)$$

هنگام تعادل پتانسیل شیمیایی جامد و مایع یکسان است و تا زمانی که دما و فشار تغییر نکند، این برابری پابرجاست. از این رو دیفرانسیل آنها نیز برابر است:

$$-\underline{S}_s dT + \underline{V}_s d\left(P_1 + \frac{2\gamma_{1-s}}{r}\right) = -\underline{S}_l dT + \underline{V}_l dP_1$$

$$(\underline{S}_l - \underline{S}_s) dT - (\underline{V}_l - \underline{V}_s) dP_1 - 2\underline{V}_s \gamma_{1-s} \frac{dr}{r^2} = 0$$

(۲۴-۴)

اگر فشار کلی روی مایع تغییر نکند ($dP_1 = 0$)، با توجه به تعریف آنتروپی ذوب
 $\underline{S}_l - \underline{S}_s = \Delta \underline{S}_m$ می توان گفت:

$$\Delta \underline{S}_m dT = 2\underline{V}_s \gamma_{1-s} \frac{dr}{r^2} \quad (۲۵-۴)$$

با گرفتن انتگرال بین دمای ذوب ذرات بزرگ (شعاع انحنای بی نهایت) و دمای
 ذوب ذراتی با شعاع r و با فرض عدم تغییر آنتروپی ذوب در این گستره حرارتی، روابط
 زیر را می توان بیان کرد:

$$\Delta \underline{S}_m \int_{T_\infty}^{T_r} dT = 2\underline{V}_s \gamma_{1-s} \int_{r=\infty}^r \frac{dr}{r^2}$$

$$\Delta \underline{S}_m (T_r - T_\infty) = \Delta \underline{S}_m \Delta T = -\frac{2\underline{V}_s \gamma_{1-s}}{r} \quad (۲۶-۴)$$

$$\Delta T = -\frac{2\underline{V}_s \gamma_{1-s}}{\Delta \underline{S}_m} \frac{1}{r}$$

آنتروپی ذوب از تقسیم آنتالپی ذوب بر دمای ذوب "تعادلی" که در حقیقت دمای
 ذوب ذرات بزرگ است، به دست می آید بنابراین:

$$\Delta T = -\frac{2\underline{V}_s \gamma_{1-s} T_m}{\Delta \underline{H}_m} \frac{1}{r} \quad (۲۷-۴)$$

این رابطه نشان می دهد که تغییر دمای ذوب ذرات کروی کوچک با عکس شعاع
 آنها متناسب است. با استدلالی مشابه برای سطوح مختلف یک جسم می توان گفت: که
 دمای ذوب به طور معکوس با شعاع انحنای آن سطح متناسب است (یا مجموع
 شعاعهای اصلی انحنای).

به منظور تخمین مقدار این اثر، دمای ذوب ذرات بسیار ریز طلا با شعاع 100 \AA را

با دمای ذوب تودهٔ طلا مقایسه می‌کنیم:

$$T_m = 1336 \text{ K}$$

$$\Delta H_m = 12,360 \text{ J/mol}$$

$$\underline{V} = 10.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\gamma_{l-s} = 132 \text{ ergs/cm}^2 = 0.132 \text{ J/m}^2$$

$$\Delta T = - \frac{2(0.132)(10.2 \times 10^{-6})(1336)}{12,360} \times \frac{1}{10^{-8}}$$

$$\Delta T = T_r - T_\infty = -29.1 \text{ K}$$

اگر چه مقدار اختلاف دمای ذوب نسبتاً زیاد است ولی باید به اندازهٔ بسیار کوچک ذرات نیز توجه داشت.

۴-۷ اندازه‌گیری انرژی سطحی

از طریق ورود حبابهای یک گاز خنثی توسط یک لولهٔ موئین بداخل یک مایع، می‌توان انرژی سطحی مایعات را اندازه گرفت. اگر از اختلاف ارتفاع سطح مایع چشم‌پوشی کنیم، آنگاه اختلاف فشار بین بیرون و درون لولهٔ موئین به‌قرار زیر است (شکل ۴-۱۰):

$$\Delta P = P_i - P_o = \frac{2\gamma}{r} \quad (4-28)$$

در طول تشکیل حباب، حداقل شعاع انحناى آن هنگامی است که با شعاع لولهٔ موئین برابر شود (شکل ۴-۱۰) و در این حالت اختلاف فشار در رابطه (۴-۲۸) بیشینه خواهد شد. از این‌رو محاسبهٔ انرژی سطحی با اندازه‌گیری فشار بیشینه و دانستن شعاع لولهٔ موئین میسر است.

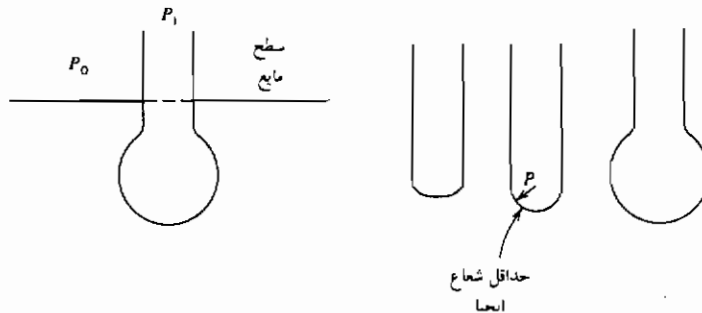
بالا آمدن سطح مایع درون لوله‌های موئین، اساس یک روش دیگر اندازه‌گیری انرژی سطحی است (شکل ۴-۱۱). با دانستن افزایش ارتفاع سطح مایع درون لوله، شعاع لولهٔ موئین و زاویهٔ میان مایع درون لوله و دیوارهٔ آن، انرژی سطحی به‌قرار زیر

محاسبه می شود:

$$\Delta P = \rho gh = \frac{(2 \cos \theta) \gamma}{R}$$

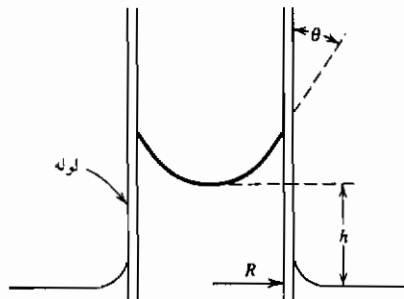
(۲۹-۴)

$$\gamma = \frac{R \rho gh}{\cos \theta}$$

که در این جا ρ چگالی سیال و R شعاع لوله موئین است.

شکل ۱۰-۴ روش حساب برای تعیین انرژی سطحی.

هرگونه آلودگی سطح سبب تغییر شدید نتایج خواهد شد، از این رو اندازه گیری های تجربی باید با دقت بسیار انجام شود. علاوه بر دو روش یاد شده بالا، روش های دیگری نیز در مرجع نخست عنوان شده است. اندازه گیری انرژی سطحی (کشش سطحی) جامدات بسیار دشوارتر از مایعات است و در ادامه بحث بیان خواهد شد.



شکل ۱۱-۴ روش لوله موئین برای تعیین انرژی سطحی.

۴-۸ انرژی سطحی در جامدات

از یک روش بسیار جالب برای اندازه‌گیری انرژی سطحی جامدات استفاده می‌شود (مرجع ۲). در این روش به انتهای سیمهایی از جامد مورد نظر (با قطر یکسان) که همگی از یک صفحه آویخته شده‌اند، وزنه‌هایی وصل می‌شود (شکل ۴-۱۲). این مجموعه در دمای حدود ۰/۹ دمای ذوب مطلق جامد قرار می‌گیرد. به دلیل تحرک زیاد اتمها در این دما، سطح جامد همانند مایعات رفتار می‌کند. وجود دونیروی مختلف سبب تغییرات ابعادی سیمها خواهد شد. تنش ناشی از حضور وزنه‌ها موجب افزایش طول سیمها شده ولی از سوی دیگر نیروهای سطحی برای حداقل نمودن سطح، موجب کاهش طول می‌شود. با ترسیم تغییرات طول سیمها (افزایش یا کاهش) به تبعیت از نیروی اعمالی ناشی از وزنه‌های مختلف، نقطه توازن این دو نیرو (تغییر طول صفر) به دست می‌آید. با در نظر گرفته موازنه انرژی در سیمها می‌توان گفت:

$$\delta w_{rev} = mg \, dl = \gamma \, dA \quad (4-30)$$

سطح آزاد سیمها با تغییر طول و شعاع آنها تغییر می‌کند:

$$A = 2\pi r l \quad (4-31)$$

$$dA = 2\pi(r \, dl + l \, dr)$$

با توجه به عدم تغییر حجم می‌توان گفت:

$$V = \pi r^2 l$$

$$dV = 2\pi r l \, dr + \pi r^2 \, dl = 0 \quad (4-32)$$

$$dr = -\frac{1}{2} \frac{r}{l} \, dl$$

پس از ترکیب روابط ۴-۳۰، ۴-۳۱ و ۴-۳۲ برای سطح آزاد در نقطه توازن (عدم تغییر طول):

$$\gamma = \frac{mg}{\pi r} \quad (4-33)$$

برخلاف مایعات، در جامدات باید نقش سطوح داخلی نظیر مرز دانه‌ها را نیز لحاظ کرد. شکل ۴-۱۳ نشانگر موقعیت و جهت دانه‌ها در نمونه‌های آزمون مرجع ۲، است. به هنگام کشش نمونه‌ها تغییرات انرژی سطح مرز دانه به قرار زیر است:

$$-\delta w = dG_{gb} = \gamma_{gb} d(A_{gb}) \quad (۳۴-۴)$$

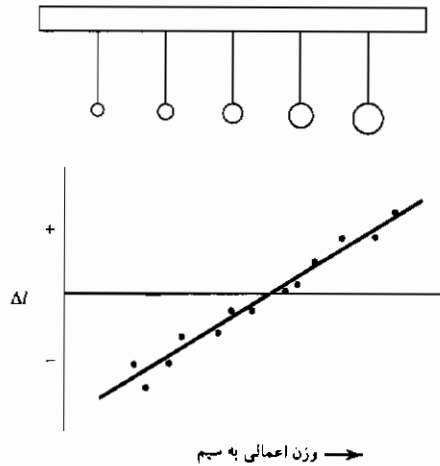
که در این جا γ_{gb} انرژی مرزدانه و A_{gb} سطح کل مرزدانه ها است. از این رو:

$$dG_{gb} = \gamma_{gb} d(n\pi r^2) \quad (۳۵-۴)$$

که n تعداد مرزدانه ها در واحد طول است.

با ترکیب دو رابطه ۳۲-۴ و ۳۵-۴ می توان نتیجه گرفت:

$$mg = \pi\gamma r - \pi r^2 \frac{n}{l} \gamma_{gb} \quad (۳۶-۴)$$



شکل ۴-۱۲ روش ازدیاد طول برای تعیین انرژی سطحی جامدات.



شکل ۴-۱۳ موقعیت مرزدانه ها در آزمون ازدیاد طول.

توسط این روش تجربی اندازه گیری انرژی سطحی مواد در مجاورت گازهای مختلف (علاوه بر بخار خودی آن) بسادگی مقدور بوده و محیط کوره آزمون را می توان انتخاب نمود. برای این که اتمها تحرک کافی داشته باشند، دمای انجام آزمون بالا و نزدیک نقطه ذوب جامد انتخاب می شود که از محدودیتهای اصلی این روش است. انرژی سطحی اندازه گیری شده تنها یک مقدار را ارائه داده که وابستگی انرژی سطحی از نوع صفحات بلوری مشمول سطح آزاد را نشان نمی دهد. با این وجود روش "اضافه طول صفر" گویای مقدار میانگین بسیار مناسبی برای انرژی سطحی جامدات است.

۹-۴ نسبت انرژی های سطحی

هنگام برقراری تعادل میان چند فاز جامد، نسبت انرژیهای سطحی را می توان از طریق اندازه گیری زوایای بین فازها تعیین کرد. مطابق شکل ۴-۱۴ بلور سه فاز را (با انگ ۱، ۲ و ۳) با جهات مختلف که توسط سه سطح ۱۲، ۱۳ و ۲۳ از یکدیگر مجزا شده اند، در نظر بگیرید. با توجه به موازنه نیروها هنگام تعادل می توان گفت:

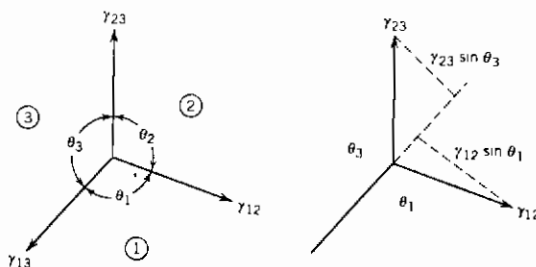
$$\gamma_{23} \sin \theta_3 = \gamma_{12} \sin \theta_1 \quad (۴-۳۷)$$

از این رو نسبت انرژیهای سطحی براساس موازنه نیروها به قرار زیر است:

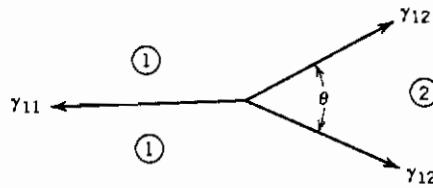
$$\frac{\gamma_{23}}{\sin \theta_1} = \frac{\gamma_{12}}{\sin \theta_3} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \theta_2} \quad (۴-۳۸)$$

اگر دو فاز در این مجموعه یکسان باشند، آنگاه (شکل ۴-۱۵):

$$\gamma_{11} = 2\gamma_{12} \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (۴-۳۹)$$



شکل ۴-۱۴ تعادل سه فاز.



شکل ۴-۱۵ تعادل دو فاز.

با حکاکی حرارتی یا شیار زنی و به کارگیری رابطه اخیر می‌توان انرژی مرزدانه‌ها را تعیین نمود. در این فرایند یک جسم جامد چندبلوره را در محیط خلأ به مدت طولانی حرارت داده تا در محل برخورد مرزدانه‌ها و سطح آزاد جسم شیارهایی ایجاد شود. زاویه شیار حاصل معیاری از نسبت انرژی مرزدانه‌ها و سطح آزاد ماده است. با توجه به رابطه ۴-۳۹، γ_{11} انرژی مرزدانه، γ_{12} انرژی سطحی جامد در مجاورت بخار خودی و θ زاویه شیار است.

۴-۱۰ خیس شدن سطوح

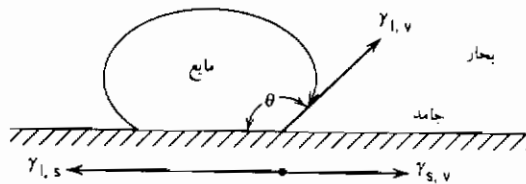
با اندازه‌گیری زاویه تماس میان سطح یک جامد و قطره مایع روی آن می‌توان انرژی سطحی بین این دو فاز را تعیین کرد (شکل ۴-۱۶). این عمل به روش "قطره ساکن" موسوم است. جسم جامد و قطره مایع روی آن را در کوره‌ای قرار داده و تا دمای مورد نظر گرم می‌کنند. کوره به گونه‌ای است که به کمک یک دوربین شمایل قطره و زاویه تماس آن را می‌توان مشاهده کرد. موازنه نیروها در جهت عمود بر سطح جامد به علت عدم حرکت جامد در این امتداد، مفهومی نداشته و از این رو نتیجه موازنه در جهت افقی به قرار زیر است:

$$\gamma_{l,s} = \gamma_{s,v} - \gamma_{l,v} \cos \theta \quad (4-40)$$

با آگاهی از مقادیر $\gamma_{s,v}$ و $\gamma_{l,v}$ و اندازه‌گیری زاویه θ ، می‌توان انرژی سطحی جامد - مایع را محاسبه کرد^۱. بنابه تعریف، مایع هنگامی سطح جامد را خیس می‌کند که زاویه

۱- شمایل قسمت بالای قطره می‌تواند معیاری از انرژی سطحی مایع باشد [۳].

θ کوچکتر از 90° باشد. با افزایش این زاویه بیش از 90° قابلیت خیس کنندگی کم شده و در 180° ، سطح جامد اصلاً خیس نمی شود. اگر θ برابر صفر باشد آنگاه مایع روی جامد گسترده شده و $\gamma_{s,v}$ بزرگتر از مجموع $\gamma_{l,v}$ و $\gamma_{l,s}$ خواهد بود. این خیس شدن کامل که به معنای گسترش مایع روی سطح جامد است در مواردی نظیر لعاب دادن سرامیکها مدنظر است.



شکل ۴-۱۶ تعادل جامد - مایع - بخار.

۴-۱۱ انرژی سطحی و جدایش ناخالصی ها در فصول مشترک (همدمای جذب سطحی گیبس)

شکل ۴-۱۷ نشان دهنده دوفاز α و β و سطح جداکننده آن دو، γ است. این دوفاز دارای هر دو گونه اتمهای حلال A و اتمهای محلول B است. در این بخش شرط جدایش اتمهای ناخالص (محلول) روی فصل مشترک که به معنای غلظت اضافی اتم محلول در فصل مشترک نسبت به توده فازهای α و β است، بررسی می شود. عبارت انرژی آزاد گیبس در فصل مشترک درون یک دستگاه دوجزیی در فشار و دمای ثابت به قرار زیر است:

$$G^v = \gamma A + m_A^v \mu_A^v + m_B^v \mu_B^v \quad (4-41)$$

$$dG^v = \gamma dA + A d\gamma + m_A^v d\mu_A^v + \mu_A^v dm_A^v + m_B^v d\mu_B^v + \mu_B^v dm_B^v \quad (4-42)$$

پس از انجام عملیاتی همانند آنچه که برای به دست آوردن رابطه گیبس - دوهم صورت گرفت (بخش ۱-۷-۵)، می توان گفت:

$$\sum \mu_i dm_i + \gamma dA = 0 \quad (43-4)$$

$$dG^y = \gamma dA + m_A^y d\mu_A^y + m_B^y d\mu_B^y \quad (44-4)$$

هنگام تعادل تغییر انرژی آزاد صفر است، $dG^y = 0$. با در نظر گرفتن موازنه جرمی مواد A و B رابطه اخیر ساده تر خواهد شد. موازنه جرم ماده B به قرار زیر است:

$$m_B = x_B^\alpha m_\alpha + x_B^\beta m_\beta + m_B^y \quad (45-4)$$

که در این جا m_B کل ماده B، m_α و m_β جرم فازهای α و β x_B^α جزء مولی B در فاز α و x_B^β جرم B در فصل مشترک است.

غلظت اضافی سطحی اتم B در β به صورت زیر تعریف می شود:

$$\Gamma_B^y = \frac{m_B^y}{A} \quad (46-4)$$

بنابراین:

$$m_B = x_B^\alpha m_\alpha + x_B^\beta m_\beta + \Gamma_B^y A \quad (47-4)$$

موازنه جرمی مشابه برای جزء A به قرار زیر است:

$$m_A = x_A^\alpha m_\alpha + x_A^\beta m_\beta + \Gamma_A^y A \quad (48-4)$$

همانطوریکه در مقدمه این فصل عنوان شد، فصل مشترک فیزیکی میان دو فاز α و β یک سطح هندسی بدون ضخامت نیست و تغییر ترکیب فازها در صفحه γ به طور پیوسته است. تغییر غلظت جزء A در عرض فصل مشترک در شکل ۴-۱۷ ملاحظه می شود.

برای ادامه تحلیل، فصل مشترک هندسی (γ) را در یک نقطه اختیاری مستقر می کنیم. از این رو همانند بخش ۴-۳ صفحه ۷ را در مکانی قرار می دهیم که غلظت اضافی A را در فصل مشترک نداشته باشیم. در این شرایط سطوح هاشور خورده شکلهای ۴-۴ و ۴-۱۷ با یکدیگر برابرند. باید توجه داشت که عموماً این فرض را تنها برای ماده A در نظر می گیریم، در این صورت تنها ماده A متعلق به دو فاز α و β بوده و

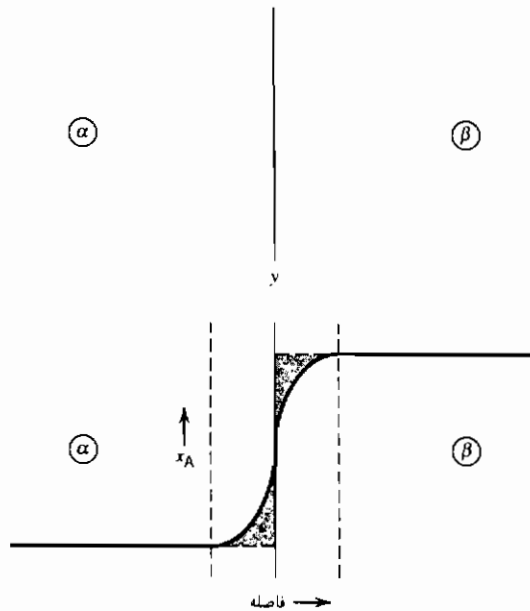
غلظت اضافی آن در سطح صفر است، بنابراین:

$$\Gamma_A^y = 0 \quad (4-49)$$

و

$$m_A = x_A^a m_a + x_A^b m_b \quad (4-50)$$

حال می‌توانیم عوامل مؤثر بر غلظت B را در فصل مشترک Γ_B^y معین کنیم.



شکل ۴-۱۷ غلظت در فصل مشترک.

از تقسیم رابطه ۴-۴۴ بر A رابطه زیر به دست می‌آید:

$$d\gamma + \Gamma_A^y d\mu_A^y + \Gamma_B^y d\mu_B^y = 0 \quad (4-51)$$

بنا به تعریف محل فصل مشترک $\Gamma_A^y = 0$ بوده و از این رو:

$$d\gamma = -\Gamma_B^y d\mu_B^y \quad (4-52)$$

با توجه به برابری پتانسیل شیمیایی فازها هنگام تعادل، $\mu_B^y = \mu_B^b = \mu_B^a = \mu_B$

می توان گفت :

$$d\gamma = -\Gamma_B^\gamma d\mu_B$$

$$\Gamma_B^\gamma = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_B} \right)_T \quad (۵۳-۴)$$

اما :

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B$$

$$d\mu_B = RT d \ln a_B \quad (۵۴-۴)$$

در ناحیه ای که ضریب فعالیت B ثابت است، می توان نوشت :

$$d\mu_B = RT d \ln x_B \quad (۵۵-۴)$$

بنابراین :

$$\Gamma_B^\gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_B} \right)_T \quad (۵۶-۴)$$

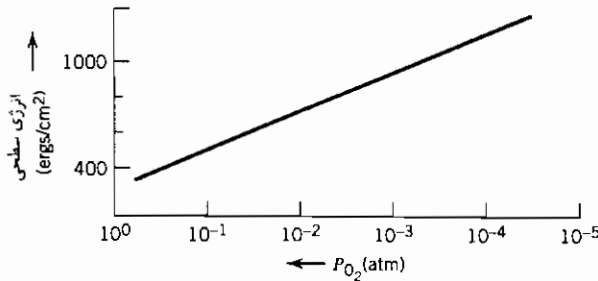
رابطه اخیر بیانگر این نکته است که اگر افزایش اتمهای B در دستگاه موجب کاهش انرژی سطحی فصل مشترک شود، آنگاه ترجیحاً جدایش B در فصل مشترک اتفاق می افتد. در صورتی که یکی از فازها (بطور مثال β) به شکل بخار باشد، ماده B جذب سطحی فاز α خواهد شد.

برای مثال، شکل ۴-۱۸ نشانگر تغییرات انرژی سطحی نقره با فشار اکسیژن است. با افزایش فشار اکسیژن (به سمت چپ محور طولها) انرژی سطحی کاهش یافته و جدایش ترجیحی اکسیژن (جذب سطحی) روی سطح نقره که فصل مشترک میان دوفاز است، اتفاق می افتد.

۴-۱۲ جذب روی جامدات (همدمای جذب)

همدمای جذب گیس، رفتار جذب یک جزء را به تغییرات انرژی سطحی جامدی که جذب سطحی روی آن اتفاق می افتد، مربوط می کند. هنگام بررسی پدیده جذب باید روابطی دیگر را نیز در نظر گرفت. به طور مثال هنگام جذب گاز در سطح جامد، آگاهی از رابطه بین فشار گاز جذب شده و کسر سطح جامد اشغال شده توسط

اتمهای گاز بسیار ضروری است.



شکل ۴-۱۸ تغییرات انرژی سطحی با فعالیت (فشار) اکسیژن.

ماهیت جذب یک گاز توسط جامد را می‌توان به دو دسته جذب فیزیکی و شیمیایی تفکیک نمود. جذب فیزیکی ناشی از نیروهای واندروالس نسبتاً ضعیفی با انرژی پیوند در حدود چند کیلو ژول بر مول است. برای این نوع، تشکیل لایه‌های جذب چندتایی محتمل است. جذب نیتروژن توسط سطح آهن در دمای ۷۷K مثالی از جذب فیزیکی است. بهنگام جذب شیمیایی پیوند میان گاز و جامد بسیار قوی بوده و انرژی پیوند در حدود دهها یا صدها کیلو ژول بر مول است. در این حالت اتصال لایه جذبی به جامد بسیار محکم و به صورت تک لایه‌ای است. جذب اکسیژن روی سطوح سیلیسیم مثالی از جذب شیمیایی است.

یکی از تعاریف هم‌دمای جذب توسط لانگمویر بیان شده است. او با استفاده از مباحث سینتیکی، رابطه‌ای میان فشار گاز جذب شده P ، و کسر سطح پوشیده شده Φ ، ارائه کرد. کسر سطح پوشیده شده، از تقسیم تعداد مراکز اشغال شده N_0 بر کل تعداد مراکز سطحی N_s ، به دست می‌آید. لانگمویر نرخ واجذب ماده از سطح \dot{m}_a را با کسر مراکز اشغال سطح توسط گاز جذب شده، متناسب می‌پندارد:

$$\dot{m}_a = k_a \Phi \quad (۴-۵۷ \text{ الف})$$

نرخ جذب \dot{m}_a نیز با فشار گاز جذب شده سطحی و کسر مراکز اشغال نشده

متناسب است:

$$\dot{m}_a = k_a P(1 - \phi) \quad (۴-۵۷)$$

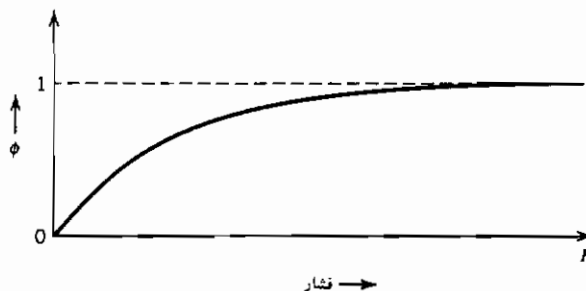
با توجه به یکسانی سرعت جذب و واجذب هنگام برقراری تعادل می توان گفت:

که عموماً به صورت زیر بیان می شود:

$$k_a \phi = k_a P(1 - \phi) \quad (۴-۵۸)$$

با توجه به $K = K_a/K_d$

شکل ۴-۱۹ نشان دهنده ترسیم Φ بر حسب P است. همدمای جذب لانگمویر توصیف مناسبی برای جذب شیمیایی است و تنها ایجاد یک لایه جذب را در نظر دارد. برخی از تحلیل‌های دیگر نظیر همدمای برونار - ایت - تیلر (BET)^۱ بیانگر رابطه میان Θ و P در آن دسته از جذب‌های فیزیکی است که بیش از یک گونه لایه جذب در آنها اتفاق می افتد.



شکل ۴-۱۹ همدمای جذب لانگمویر، کسر سطح پوشیده شده با فشار گاز جذب شده.

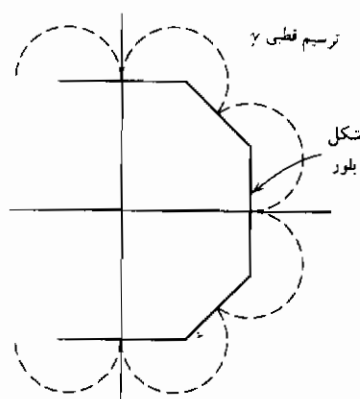
۴-۱۳ شکل تعادلی یک بلور

اگر انرژی سطحی یک فاز چگال همسانگرد باشد (همانند مایعات)، آنگاه هنگام تعادل شکل این فاز کروی خواهد شد. اما اگر انرژی سطحی همانند جامدات با جهت بلوری تغییر کند، آنگاه نسبت انرژی سطحی صفحات مختلف بلوری، شکل تعادلی

بلور جامد را تعیین می‌کند.

حضور صفحاتی با انرژی سطحی کمتر مرجح بوده و از این رو شکل تعادلی کروی نیست. تجربه نیز مؤید این واقعیت است. شکل کروی یک تک بلور پس از حکاکی شیمیایی یا تبخیر جزئی به صورت یک چند وجهی درآمده که وسعت برخی از صفحات بلوری آن بیشتر است (مراجع ۴ و ۵).

شکل تعادلی یک بلور به گونه‌ای است که انرژی آزاد سطحی را حداقل سازد. به عبارت دیگر اگر یک بلور دارای وجوه مختلف ۱، ۲، ۳ ... به مساحت‌های $A_1, A_2, A_3 \dots$ باشد آنگاه مجموع $\sum A_i \gamma_i$ برای شکل تعادلی بلور کمینه است. نمودار وُلف^۱ یک روش ترسیمی را برای تعیین شکل تعادلی ارائه می‌دهد (مرجع ۶). در این روش انرژی سطحی بلور در مختصات قطبی رسم شده و در هر نقطه صفحات عمود بر شعاعهای متناظر ترسیم می‌شوند. طول شعاع نمایانگر انرژی سطحی صفحه مربوطه است. شکل تعادلی بلور، فضای داخلی محصور شده توسط کلیه صفحات رسم شده در ترسیم قطبی است. شکل ۴-۲۰ نشان‌دهنده یک ترسیم ولف دو بعدی است.



شکل ۴-۲۰ مثالی از ترسیم وُلف.

با یک مثال ساده می‌توان گستردگی وجوه مختلف را در دو بعد نشان داد. یک بلور مکعبی دو بعدی را مطابق شکل ۴-۲۱ الف در نظر بگیرید. امتداد نگاه ناظر [۰۰۱] است. فرض می‌کنیم سطوح خارجی متشکل از تنها دو نوع صفحه بوده و بطور مثال شامل ترکیب یا یکی از صفحات (۱۰۰) و (۱۱۰) باشد. اکنون ابعاد "a" و "c" بلور را با توجه به شرط انرژی سطحی کمینه و ثابت بودن سطح بلور A، محاسبه می‌کنیم. به دلیل تقارن افقی و عمودی بلور، ربع سمت راست بالا را انتخاب کرده و ادامه تحلیل را تنها برای آن انجام می‌دهیم (شکل ۴-۲۱ ب).

$$E_s = 2 \left(a - \frac{c\sqrt{2}}{2} \right) \gamma_0 + c\gamma_1 \quad (۴-۵۹)$$

$$A = a^2 - \frac{c^2}{4} \quad (۴-۶۰)$$

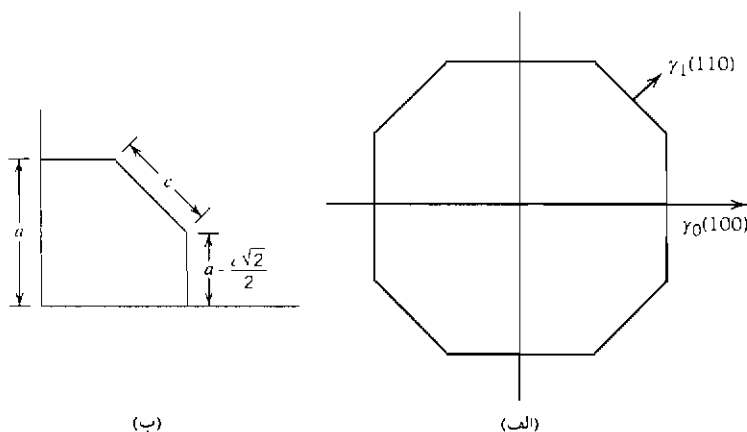
با صفر قرار دادن مقدار مشتق E_s بر حسب "c" برای مقدار ثابت A، انرژی سطحی کمینه شده و رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\frac{c}{a} = 2 \left(\sqrt{2} - \frac{\gamma_1}{\gamma_0} \right) \quad (۴-۶۱)$$

نسبت c/a معیاری از وسعت نسبی صفحات (۱۱۰) و (۱۰۰) در سطح آزاد بلور است. وسعت صفحات (۱۱۰) متناسب با "c" و صفحات (۱۱۱) متناسب با "a-c√2/2" است. اگر γ_1 مساوی یا بزرگتر از $\sqrt{2}\gamma_0$ باشد آنگاه c صفر شده و هنگام تعادل صفحه (۱۱۰) در پهنه سطح آزاد قرار نمی‌گیرد. در صورتی که انرژی سطحی صفحات برابر باشند، $\gamma_1 = \gamma_0$ آنگاه:

$$2 \left(a - \frac{c\sqrt{2}}{2} \right) = c \quad (۴-۶۲)$$

و وسعت وجوه مختلف در پهنه سطح آزاد یکسان خواهد شد. این مثال ساده نشان می‌دهد که به چه نسبتی وجوه بلوری مختلف در سطح آن ظاهر شده و حضور وجوه کم انرژی مطلوبتر است.



شکل ۴-۲۰ (الف) بلور مکعبی دوبعدی (ب) ربع نخست بلور.

۴-۱۴ اثر دما بر انرژی سطحی

همانطوریکه در بخش ۲ و ۴ گفته شد، اتمهای سطحی تعداد پیوند کمتری با همسایه‌های خود نسبت به اتمهای درونی داشته و به همین دلیل انرژی آنها بیشتر است. از این رو انتظار می‌رود که اتمهای سطحی و اتمهای توده جامد از لحاظ آنتروپی نیز با یکدیگر متفاوت باشند. این تفاوت می‌تواند وجود آنتروپی سطحی بوده که با ضریب حرارتی انرژی سطح مرتبط است. با در نظر گرفتن مشتق انرژی آزاد در فشار ثابت می‌توان به این رابطه دست یافت:

$$dG = -SdT + \gamma dA$$

با استفاده از روش مشتق‌گیری متقاطع (فصل اول، معادله ۱-۲۹)،

می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,P} = S_s \quad (۴-۶۳)$$

نماد S_s گوبای مقدار آنتروپی در واحد سطح یا همان آنتروپی سطحی است.

آنتروپی سطحی عموماً مقداری مثبت است و از این رو ضریب حرارتی انرژی سطح باید منفی باشد.

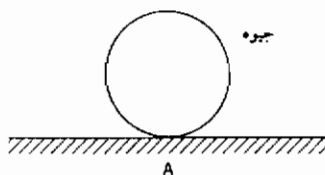
مراجع

1. Adamson, Arthur W., *Physical Chemistry of Surface*, 5th ed. Wiley Interscience, New York, 1990, Chapter 2.
2. Buttner, F. H., Funk, E. R., and Udin, H., *J. Phys. Chem.*, 56, 657 (1952).
3. Lupis, C. H. P., *Chemical Thermodynamics of Materials*, North Holland, Amsterdam, 1983.
4. Batterman, B. W., *J. Appl. Phys.* 28, 1236 (1957).
5. Gatos, H. C., et al., *Fundamental Phenomena in Materials Science*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1966.
6. Wulff, G., *Z. Kristallogr.*, 34, 449 (1901).

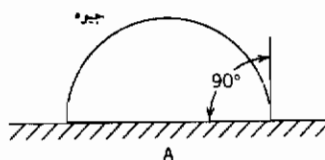
مسائل

۴-۱ در آزمونی، جیوه مایع را درون سوراخی استوانه‌ای شکل به قطر یک میکرون و از جنس ماده A وارد می‌کنیم. طرف دیگر سوراخ باز بوده و در معرض فشار یک اتمسفر است.

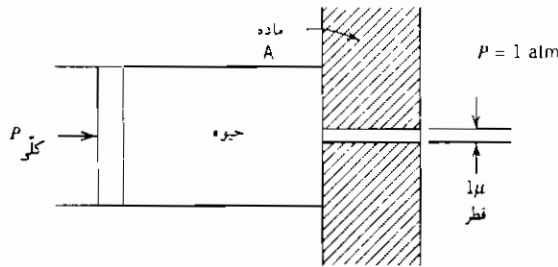
(الف) اگر جیوه سطح ماده A را اصلاً آغشته نکند (زاویه خیس شدن 180° باشد)، مطلوب است محاسبه فشار لازم اعمالی به جیوه برای ورود آن به سوراخ؟



(ب) در صورتی که زاویه خیس شدن 90° باشد، فشار لازم را محاسبه نمایید.



داده‌ها: انرژی سطحی جیوه - هوا برابر 487 erg/cm^2 است.



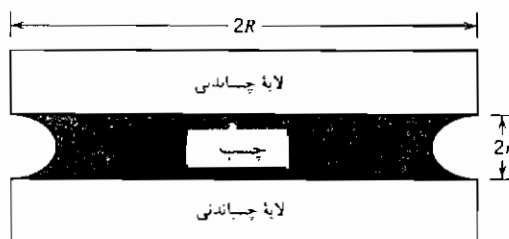
۲-۴ مفتولی از جنس نیکل به قطر 0.005 اینچ در محیطی حاوی بخار آن و دمای 1300°C آویخته شده است. با توجه به این که تعداد 30 دانه در هر سانتی متر از طول مفتول وجود داشته و برای جلوگیری از انقباض طولی مفتول نیاز به یک وزنه 0.366 گرمی است، انرژی سطحی را محاسبه کنید (با فرض $\gamma_{\text{gb}} = \frac{1}{3} \gamma_{\text{sv}}$).
 ۳-۴ مذاب سیلیکاتی با کشش سطحی 500 erg/cm^2 با سطح یک اکسید چندبلوره در تماس است. زاویه خیس شدن 45° است. در صورتی که سیلیکات با اکسید مخلوط شود، گویچه های مذاب در محل تقاطع سه تایی دانه ها به وجود می آید. زاویه بین وجوه 90° است. در صورتی که کشش فصل مشترک میان دو دانه اکسید را بدون حضور مذاب سیلیکات برابر 1000 dyn/cm فرض کنیم، کشش سطحی اکسید را محاسبه نمایید.

۴-۴ انرژی سطحی آلومینا در دماهای بالا (حدود 2000 درجه کلوین) برابر 900 erg/cm^2 است. در این دما انرژی سطحی مذاب آهن در مجاورت بخارش حدود 1700 erg/cm^2 است. انرژی فصل مشترک میان آهن و آلومینا برابر 2300 erg/cm^2 است. زاویه خیس کردن قطره مذابی از آهن را که روی یک سطح آلومینا تشکیل شده است محاسبه کنید.
 دمای ذوب آلومینا و آهن به ترتیب 2300 و 1800 K است.

(K) دمای ذوب

آلومینا	۲۳۰۰
آهن	۱۸۰۹

۴-۵ یکی از روشهایی که یک ماده چسبنده میان دو سطح مورد نظر قرار می‌گیرد، در تصویر زیر ملاحظه می‌شود.



چسب در میان این دو سطح تشکیل یک لایه نازک داده که در دو بخش انتهایی و در مجاورت با هوا، خمیده است. منطقه تماس میان چسب و سطوح مجاورش دایره‌ای بوده، شعاع آن R و ضخامت آن $2r$ است. تفاوت فشار هوای اطراف و فشار درون چسب مایع به‌قرار زیر محاسبه می‌شود:

$$P_1 - P_a = \gamma_{lv} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r} \right)$$

در صورتی که $r < R$ باشد فشار درون چسب از هوا کمتر شده و دو سطح جامد با فشاری حدود $P_1 - P_a$ به‌هم فشرده می‌شوند. از این‌رو هر لایه نازکی از یک سیال که سطوح جامد را خیس کند، همانند یک چسب عمل خواهد کرد. با توجه به رابطه اخیر، هرچه ضخامت لایه کمتر باشد، چسبندگی بیشتر است، اما برای ایجاد لایه نازکتر، گرانیوی کمتر چسب ضروری است. استحکام کششی لایه نازکتر بیشتر بوده ولی از لحاظ برشی بسیار ضعیف است. بلوکهای جانشون مثالی برای بحث حاضرند. این بلوکهای فولادی دارای سطوح بسیار صاف و مسطح‌اند و به عنوان معیاری توسط تراشکارها به‌کار می‌روند. اگر دو بلوک را بادقت کافی روی یکدیگر قرار دهیم، آنها با استحکام بسیار زیادی به‌هم متصل می‌شوند. دلیل این اتصال بخار آبی است که روی چنین سطوح صاف و مسطحی وجود دارد زیرا آب همچون چسب عمل می‌کند.

نیروی کششی لازم برای جداکردن دو بلوک جانشون به‌اندازه‌های مقطع 5×5 سانتی‌متر و ضخامت اتصال 0.004 میلی‌متر را محاسبه کنید. انرژی سطحی آب

برابر 0.080 J/m^2 و چگالی فولاد برابر $7/8 \text{ gr/cm}^3$ است. بلوکها مکعبی اند و R را برابر $L/2$ در نظر بگیرید.

۶-۴ حلالیت ذرات درشت سیلیسیم در آلومینیم در دمای 500°C برابر نیم درصد اتمی است. حلالیت آلومینیم در سیلیسیم ناچیز است. حلالیت ذرات سیلیسیم به قطر 100 \AA را در آلومینیم محاسبه کنید.

جرم اتمی (گرم بر مول) آلومینیم و سیلیسیم به ترتیب ۲۷ و ۲۸ و چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب) آلومینیم و سیلیسیم به ترتیب $2/70$ و $2/32$ است.

۷-۴ یک سیم نقره‌ای به قطر یک میکرون در کوره‌ای به دمای 1000 درجه کلوین و محیط خلأ آویخته شده است.

(الف) فشار بخار سیم نقره‌ای نسبت به ورق مسطحی از آن و در دمای مشابه، چقدر است؟

(ب) فشار درون سیم چقدر است؟

داده‌های نقره:

وزن اتمی $= 107/88$ گرم بر مول

چگالی $= 10/49$ گرم بر سانتی متر مکعب

انرژی سطحی در 1000 درجه کلوین 1140 ارگ بر سانتی متر مربع

۸-۴ یک سیم نقره‌ای به قطر دو میکرون و ورق مسطح از آن را در درون محلول نیترات

نقره فرو می‌بریم. پتانسیل الکتروشیمیایی سیم نسبت به ورق نقره چقدر است.

داده‌ها:

وزن اتمی $= 107/9$ گرم بر مول

چگالی $= 10/5$ گرم بر سانتی متر مکعب

انرژی سطحی $= 1000$ ارگ بر سانتی متر مکعب

ظرفیت نقره در محلول $= +1$

۹-۴ قطعه مس جامدی در دمای 1100 درجه کلوین در تعادل با بخار خودش قرار دارد.

زاویه شیار سطحی ایجاد شده در محل تقاطع مرز دانه با سطح، برابر 158° است.

انرژی سطح آزاد مس در دمای مذکور برابر 1600 ارگ بر سانتی متر مربع است.

- (الف) انرژی سطحی مرز دانه‌های مس در دمای یاد شده چقدر است ؟
- (ب) اگر انرژی فصل مشترک مس با مذاب فلز M در این دما برابر 250 ارگ بر سانتی متر مربع باشد و مس را در تماس با مذاب M در دمای $1100^\circ C$ قرار دهیم، زاویه شکاف حاصل را در تقاطع مرز دانه‌ها با سطح حساب کنید.
- ۴-۱۰ یک بلور دو بُعدی مستطیلی را به ابعاد L_1 و L_2 در نظر بگیرید. انرژی فصل مشترکهای طرفین آن برابر γ_1 و γ_2 است و سطح بلور را ثابت فرض نمایید.
- (الف) رابطه‌ای برای انرژی آزاد سطحی بلور بنویسید.
- (ب) شکل تعادلی بلور یا به عبارتی نسبت L_1 و L_2 را با توجه به انرژی سطحی طرفین آن، معین کنید.

فصل پنجم

نفوذ

به منظور انجام واکنشهای شیمیایی یا تغییرات ریزساختاری در جامدات، حرکت اتمها یا مولکولها ضروری است. این حرکت اتمها یا مولکولها نفوذ نامیده می شود. روابط پدیده شناسانه^۱ کلی که بیانگر حرکت اتمها است، (قوانین اول و دوم فیک)، مستقل از نوع محیطی است که نفوذ در آن اتفاق می افتد. اگرچه کاملاً واضح است که سازوکار فرایند نفوذ در محیطهای مختلف، متفاوت است. سازوکار نفوذ در گازها با مایعات و خصوصاً با جامدات متفاوت است. در این فصل نخست به توضیح پدیده شناسانه نفوذ پرداخته و سپس برخی از جنبه های خاص نفوذ که در جامدات از اهمیت ویژه ای برخوردار است، تشریح می شود.

۵-۱ قانون اول فیک

حرکت ماده در یک جسم تک فاز بگونه ای است که شیب غلظتی را برطرف سازد. روابط نفوذ براساس شارماده یعنی مقدار جرم ماده گذرنده از واحد سطح

در واحد زمان بیان می شوند .

$$J_i = \frac{m_i}{A\tau} \quad (۱-۵)$$

قانون اول فیک بیانگر رابطه خطی میان شار یک ماده ، نظیر i ، با شیب غلظتی آن است . ضریب نفوذ ، D_i مقدار ثابتی است که این دو را به یکدیگر مرتبط می سازد . بیان ریاضی قانون اول فیک برای حرکت یک بعدی (در جهت x) به صورت زیر است^۱:

$$J_{i,x} = -D_i \text{grad } C_i = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_T \quad (۲-۵)$$

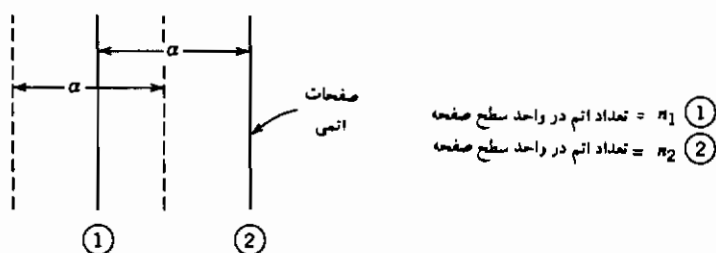
واحد شار ، جرم (یامول) در واحد زمان در واحد سطح است . واحد شیب غلظتی ، جرم در واحد حجم تقسیم بر طول یا به عبارتی دیگر m/L^4 است . بنابراین واحد ضریب نفوذ ، مربع طول تقسیم بر زمان است ، به طور مثال سانتی متر مربع بر ثانیه یا متر مربع بر ثانیه در دستگاه SI .

$$J \left(\frac{m}{L^2 t} \right) = -D \left(\frac{L^2}{t} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \left(\frac{m}{L^3} \right)$$

ادراک فیزیکی قانون اول فیک و ضریب نفوذ با در نظر گرفتن حرکت اتمها میان دو صفحه موازی در یک جامد ، امکان پذیر است (شکل ۱-۵) . تعداد n_1 اتم در واحد سطح روی صفحه نخست و n_2 اتم در واحد سطح روی صفحه دوم وجود دارند . فاصله میان این دو صفحه α است . فرض نمایید که اتمها در هر دو صفحه با تواتر ν پرش معین ، آنها را ترک نموده و تواتر ν پرش در هر دو جهت یکسان است . حرکت رو به راست و رو به چپ اتمها به قرار زیر است :

$$\bar{J} = \frac{n_1 \Gamma}{2} \quad , \quad \bar{J} = \frac{n_2 \Gamma}{2}$$

۱- در یک جسم همسانگرد ، رابطه ۲-۵ برای کلیه جهات معتبر است . باید توجه داشت که شار J_i عموماً یک بردار است . C_i نیز یک بردار است . رابطه میان این دو کمیت برداری با یک تنسور مرتبه دو بیان می شود که تغییرات ضریب نفوذ با جهت را نیز ملحوظ می کند . نفوذ از میان گرافیت ، مثالی برای این تغییرات است . ساختار گرافیت ورقه ای است . سرعت نفوذ به موازات ورقه ها بسیار بیشتر از نفوذ در جهت عمود بر آنها است .



شکل ۵-۱ حرکت اتمها بین دو صفحه .

شار خالص اتمها به شکل زیر خواهد بود :

$$J = \frac{1}{2}(n_1 - n_2)\Gamma$$

اگر مساحت سطح مقطع را واحد فرض کنیم ($A = 1$)، غلظت C با ابعاد بلور یا همان فاصله بین اتمی α ، به صورت زیر مرتبط است :

$$C_1 = \frac{n_1}{\alpha} \quad , \quad n_1 = C_1 \alpha$$

شار را با روابط زیر می توان بیان نمود :

$$J_1 = \frac{1}{2}\alpha(C_1 - C_2)\Gamma$$

$$C_1 - C_2 = -\alpha \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_T$$

$$J_1 = -\frac{1}{2}\alpha^2 \Gamma \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_T$$

با مقایسه رابطه اخیر و قانون اول فیک، تساوی زیر حاصل می شود :

$$D = \frac{1}{2}\alpha^2 \Gamma \quad (۳-۵)$$

به طور مثال فاصله میان صفحات در جامدات α ، عموماً در حدود 10^{-8} cm است.

بنابراین تواتر پرش حدود 10^{10} در هر ثانیه است. ضریب نفوذ اکثر فلزات نزدیک دمای ذوب آنها، $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ بوده و از این رو تواتر پرش حدود 10^8 در هر ثانیه است. برای اتمهای بین نشین، نظیر کربن در شبکه آهن آلفا و در دمای 900°C ، مرتبه D به اندازه $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ خواهد بود.

به تفاوت تواتر پرش و تواتر ارتعاش اتمی در جامدات باید توجه کافی مبذول داشت. مقدار ارتعاش در حدود 10^{13} الی 10^{14} بار در ثانیه است که تنها سهم بسیار جزئی از آن منجر به پرش نفوذی می شود. به منظور انجام یک پرش اتمی موفق در شبکه، تنها داشتن انرژی لازم کافی نیست بلکه وجود یک مکان استقرار پس از حرکت اتم ضروری می نماید. شرط اخیر برای اتم بین نشین، نظیر کربن در آهن، مهم نیست چرا که احتمال اشغال مراکز بین نشینی مجاور بسیار ضعیف است. در مورد حرکت اتمهای جانشین از طریق جای خالی، شرایط به گونه دیگری بوده و وجود یک جای خالی در مجاورت اتم نافذ الزامی است. بنابراین احتمال وقوع یک پرش موفق نه تنها وابسته به نیروهای حاکم بر حرکت اتمها است بلکه در رابطه با احتمال حضور یک جای خالی نیز، خواهد بود. نتایج این مطلب در بخش ۷-۵ بررسی خواهد شد.

تحلیل نفوذ گاز هلیم در میان یک دیواره سیلیسیم مثالی مناسب از کاربرد قانون اول فیک است. می خواهیم در حالت پایا در دمای 500°C سرعت نفوذ هلیم را در میان دیواره ای به ضخامت یک میلی متر محاسبه کنیم. در یک طرف دیواره فشار گاز هلیم یک اتمسفر و در طرف دیگر آن صفر است. حلالیت هلیم در سیلیسیم در دمای 500°C ، $10^{-6} \text{ g/cm}^3 \times 1/8$ و ضریب نفوذ آن $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ است. اگر سرعت انحلال هلیم در این طرف بسیار سریع باشد غلظت هلیم همان مقدار حلالیت آن در فشار یک اتمسفر خواهد بود. نرخ جریان هلیم به صورت زیر است:

$$J_{\text{He}} = -D_{\text{He}} \frac{\Delta C}{\Delta x} = -10^{-7} \frac{1.8 \times 10^{-6}}{0 - 0.1} = 1.2 \times 10^{-12} \text{ g/(s.cm}^2\text{)}$$

برای تشریح حرکت مولکولها یا اتمها هنگام نفوذ گازها از میان لایه های نازک، اغلب از قابلیت عبوردهی، P^* به جای ضریب نفوذ استفاده می شود. اگرچه این دو کمیت به هم مربوطند ولی قابلیت عبوردهی، حلالیت گاز را نیز لحاظ می کند.

نخست نفوذ گازی را که شکل مولکولهای آن هنگام انحلال در حین عبور از لایه، تغییر نمی کنند در نظر بگیرید. نفوذ هیدروژن در پلیمرها یا نفوذ گازهای تک اتمی از میان مواد از این جمله اند. در این موارد می توان غلظت مولکول نافذ (نفوذ کننده) در سطح لایه را به فشار مولکول مرتبط ساخت:

$$H_2 = \underline{H_2} \text{ (in solution)}$$

ثابت تعادل، K را می توان از طریق غلظت هیدروژن $[H_2]$ و فشار آن در سطح P_{H_2} ، بیان نمود:

$$K = \frac{[H_2]}{P_{H_2}} = \frac{S}{P_{H_2}}$$

که در این جا S حلالیت است.

با توجه به این معادله، رابطه میان حلالیت و فشار به صورت ساده $S = KP$ است.

شار گاز از میان لایه ای به ضخامت δ که طرفین آن در معرض گاز نافذ به فشارهای P_1 و P_2 قرار دارد، (شکل ۵-۲) به قرار زیر است:

$$J_x = -D \frac{S_2 - S_1}{\delta}$$

$$J_x = -\frac{DK}{\delta} (P_2 - P_1)$$

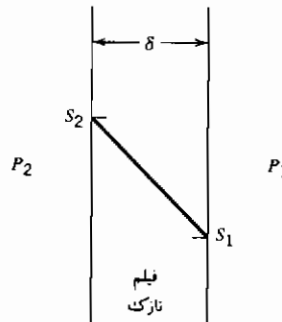
اگر قابلیت عبوردهی را به صورت زیر تعریف کنیم:

$$P^* = DK \quad (۵-۴ \text{ الف})$$

آنگاه:

$$J_x = -P^* \frac{P_2 - P_1}{\delta} \quad (۵-۴ \text{ ب})$$

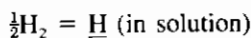
واحدهای عنوان شده در منابع مختلف برای قابلیت عبوردهی می توانند موجب گمراهی شوند.



شکل ۵-۲ غلظت گاز نافذ از میان یک لایه نازک.

مقدار قابلیت انحلال گازها در جامدات به صورت سانتی متر مکعب گاز حل شده در سانتی متر مکعب جامد در شرایط متعارف، STP (دمای ۲۹۸K و فشار یک اتمسفر) یاد می شود. واحد ثابت تعادل نیز $(\text{cm}^3 \cdot \text{atm}) / (\text{cm}^3 \cdot \text{STP})$ است. واحد قابلیت نفوذ که حاصل ضرب ثابت تعادل در ضریب نفوذ است $(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{atm}) / (\text{cm}^3 \cdot \text{STP})$ خواهد بود. به کارگیری واحدهای دیگر فشار به جز پاسکال و اتمسفر موجب بروز ابهام بیشتر خواهد شد (نظیر سانتی متر جیوه). به طور مثال در یکی از منابع واحد ضریب قابلیت نفوذ هلیوم در سیلیسیم در دمای 700°C به صورت $(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg}) / (\text{cm}^3 \cdot \text{STP}) \times 10^{-12}$ ارائه شده است.

البته باید توجه داشت که ضریب عبوردهی همانند ثابت تعادل و ضریب نفوذ تابع دما است. حال نفوذ یک گاز دو اتمی نظیر هیدروژن را از میان یک فیلم فلزی در نظر بگیرید. هیدروژن به شکل تک اتمی در فلزات انحلال می یابد:



قابلیت انحلال براساس قانون سِورت^۱ متناسب با جذر فشار هیدروژن است:

$$S = KP^{1/2} \quad (5-5 \text{ الف})$$

در نهایت، شار هیدروژن در میان فیلم فلزی به ضخامت δ برابر است با:

$$J_x = -P^* \frac{P_2^{1/2} - P_1^{1/2}}{\delta} \quad (\text{ب-۵})$$

که در این جا واحد قابلیت عبوردهی P^* ، $(\text{cm.s.atm}^{1/2})/(\text{cm}^3 \text{ (STP)})$ است.

محاسبه نرخ شار از میان یک محیط چند لایه را مطابق روش ذکر شده در فصل دوم (بخش ۱۴-۲، رابطه ۴۳-۲ و پیوست ۲ الف) می توان محاسبه کرد. محاسبات به کار گرفته شده در مورد هدایت حرارتی در ضمیمه A ۲ گویای مقاومت معادل جریان به صورت مجموع مقاومت های هریک از لایه ها است. اگر حلالیت ماده نافذ در هریک از لایه ها متفاوت باشد، بررسی نفوذ مواد باید با عنایت خاص انجام گیرد. به طور مثال نفوذ عنصر B را درون نمونه ای حاوی مخلوط A-B در نظر بگیرید. ترکیب B در یک طرف نمونه صفر و در طرف دیگر B خالص است. نمودار فازی A-B به صورت شکل ۳-۵ است و نفوذ در دمای T_1 انجام می گیرد. پروفیل غلظتی نمونه به گونه شکل ۴-۵ در خواهد آمد که در فصل مشترک α - β با ناپیوستگی همراه است. ارتباط شیب غلظتی در فازهای α و β با ضرایب نفوذ عنصر B در آنها به این قرار است:

$$J_B = -D_{B,\beta} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_\beta = -D_{B,\alpha} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_\alpha$$

$$\frac{D_{B,\alpha}}{D_{B,\beta}} = \frac{\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_\beta}{\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_\alpha}$$

که در این جانمادهای $D_{B,\beta}$ و $D_{B,\alpha}$ نشان دهنده ضریب نفوذ عنصر B در فازهای α و β است.

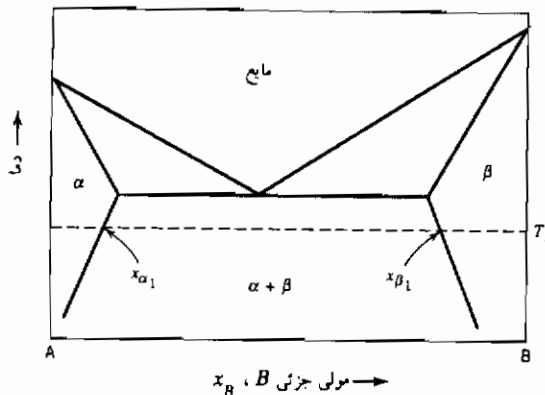
۲-۵ قانون دوم فیک

قانون اول فیک در مقیاس میکروسکوپی معتبر است و گویای رابطه نرخ شار جرم یک جزء با شیب غلظتی آن در هر نقطه است. در مقیاس ماکروسکوپی، از این قانون جهت تحلیل شار ماده در حالت پایا، هنگام وجود تغییرات غلظتی جزء نافذ با مکان و نه با زمان، استفاده می شود. به طور مثال در تحلیل جریان پایا در مقطع نازک یک ماده،

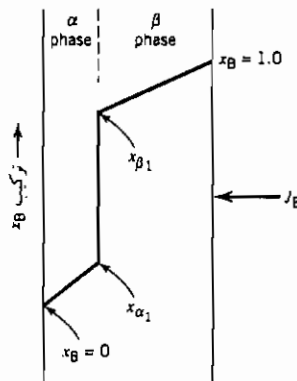
محاسبه نرخ شار از میان ماده بیشتر از تغییرات آن در درون ماده مورد نظر است. اما در بسیاری از موارد محاسبه تغییرات غلظت با مکان و هم با زمان هدف اصلی ما است. قانون دوم فیک به تشریح این حرکت غیریابای ماده می‌پردازد.

حرکت ماده را به داخل و خارج از حجم V ، به ضخامت dx و سطح مقطع واحد A ، مطابق شکل ۵-۵، در نظر بگیرید. شار ورودی از سمت چپ J_1 ، یا درون حجم مذکور باقیمانده و یا به صورت جریان J_2 از سمت راست آن خارج می‌شود. مقدار ماده باقیمانده درون حجم V از طریق موازنه جرم قابل محاسبه است:

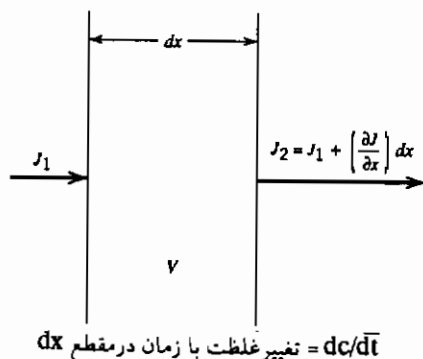
$$dm_i = (J_{1,i} - J_{2,i})A dt \quad (5-6)$$



شکل ۵-۳ نمودار فاز برای دستگاه A-B.



شکل ۵-۴ پروفیل غلظتی در دستگاه A-B هنگام نفوذ B از میان نمونه.



شکل ۵-۵ قانون دوم فیک

با اطلاع از تساوی غلظت با مقدار جرم در واحد حجم، $C_i = m_i/V_i$ و $V = A \cdot dx$

$$\frac{dm_i}{V} = dC_i = (J_{1,i} - J_{2,i}) \frac{dx}{V}$$

رابطه میان دو جریان $J_{1,i}$ و $J_{2,i}$ نیز به قرار زیر است:

$$J_{2,i} = J_{1,i} + \frac{\partial J_i}{\partial x} dx$$

بنابراین:

$$dC_i = - \frac{\partial J_i}{\partial x} dt \quad \text{یا} \quad \frac{dC_i}{dt} = - \frac{\partial J_i}{\partial x} \quad (۷-۵)$$

از این رو نرخ تغییرات غلظت در یک مکان معین با زمان به صورت زیر است:

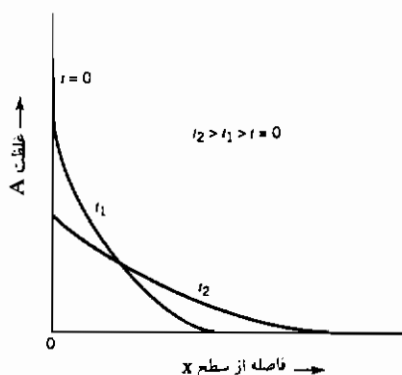
$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (۸-۵)$$

در شرایطی خاص که ضریب نفوذ ثابت باشد (نداشتن وابستگی غلظتی)، قانون دوم فیک به صورت زیر درخواهد آمد:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (۹-۵)$$

این معادله دیفرانسیل جزئی مرتبه دوم را می توان برای شرایط مرزی مختلف حل کرد. به طور مثال اگر سطح انتهایی یک میله نیمه بی نهایت از جنس B را با مقداری از ماده A، α در واحد سطح بپوشانیم، پس از انجام فرایند نفوذ، غلظت A به تبعیت از زمان و فاصله از انتهای میله توسط رابطه زیر قابل محاسبه است^۱ (شکل ۵-۶):

$$C_A(x,t) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (۱۰-۵)$$



شکل ۵-۶: رخنه ماده رسوب داده شده روی سطح ماده B در زمانهای مختلف.

۱- روابطی که نفوذ را با چنین شرایط مرزی تشریح می کند، همانند رابطه حاصل از قدم زدن اتفاقی در یک بُعد است (بخش ۲-۱۵).

$$P(x,n) = (2\pi Nl^2)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{2Nl^2}\right) \quad (۵۵-۲)$$

دراین رابطه فرض شده که حرکت هم درجهت مثبت و هم درجهت منفی است. رابطه ۱۰-۵ در شرایط مشابه به قرار زیر است:

$$C_A(x,t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

با مقایسه عواملی که درون عبارت نمایی اند، می توان گفت:

$$D = \frac{1}{2} \frac{N}{t} l^2$$

که دراین جا N/t توانر پرش درجهت x است (نماد Γ دربخش ۱-۵، رابطه ۳-۵) و l فاصله پرش است (نماد α در رابطه ۳-۵).

گرفتن لگاریتم طبیعی از رابطه فوق، منجر به معادله زیر می شود:

$$\ln C_A = \ln \alpha - \frac{1}{2} \ln(\pi D t) - \frac{x^2}{4 D t}$$

بنابراین، منحنی تغییرات لگاریتم غلظت با مربع فاصله از سطح انتهایی میله (X^2) ، خط راستی با شیب $-\frac{1}{4Dt}$ است و محاسبه ضریب نفوذ با دانستن زمان نفوذ میسر خواهد شد.

جهت تعیین ضریب خود نفوذی مواد، نظیر ضریب نفوذ اتم مس در شبکه مس، از ایزوتوپ رادیواکتیو آن استفاده می شود. ویژگی های حرکت ایزوتوپ رادیواکتیو در شبکه همانند اتم عادی است. آنالیز شیمیایی نمونه در این حالت بسیار ساده بوده و پس از انجام نفوذ از طریق شمارش نرخ تجزیه رادیواکتیو مقاطع مختلف میله نیمه بی نهایت، امکان پذیر است.

در مثال قبل سطح یک جامد را با مقدار معینی ماده پوشانده و به آن اجازه نفوذ دادیم. در این مورد غلظت سطحی ماده نافذ با گذشت زمان کاهش می یابد (شکل ۵-۶). از قانون دوم فیک برای تحلیل نفوذ درون جامد B که غلظت ماده نافذ A در سطح آن ثابت نگه داشته شود نیز می توان استفاده نمود. فرآیندهای کربوره یا نیتریده کردن فولادها و غش زنی سیلیکاتها از این جمله اند. طول جامدی که بستر نفوذ است باید در مقایسه با فاصله نفوذ بزرگ باشد و در حقیقت نیمه بی نهایت فرض شود. به عنوان شرایط مرزی، غلظت اولیه ماده A در میله نیمه بی نهایت C_0 است و غلظت سطحی آن برای کلیه زمانهای بزرگتر از صفر به مقدار C_s ثابت نگه داشته می شود. با جایگزینی زیر امکان تبدیل معادله دیفرانسیل جزئی قانون دوم (رابطه ۵-۹) به معادله دیفرانسیل عادی وجود دارد:

$$\eta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

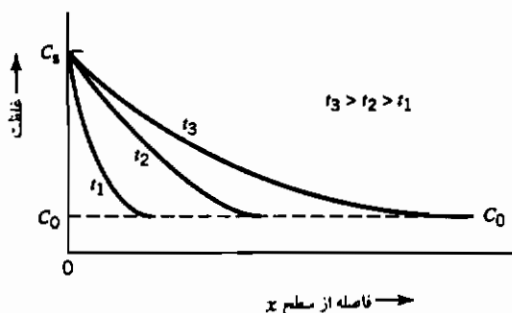
سپس رابطه ۵-۹ یک معادله دیفرانسیل عادی از C و η خواهد شد:

$$\frac{dC}{d\eta} = -\frac{1}{2\eta} \frac{d^2C}{d\eta^2}$$

که با اعمال شرایط مرزی حل آن به قرار زیر است:

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (۱۱-۵ \text{ الف})$$

نمادهای x نشان دهنده فاصله از سطح آزاد، $\operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ تابع خطا و $\operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt})$ مکمل تابع خطا هستند. خواص و برخی از مقادیر تابع خطا در پیوست ۵ الف موجود است. شکل ۷-۵ نشان دهنده نمایش ترسیمی رابطه (۱۱-۵ الف) است.



شکل ۷-۵ پروفیل غلظتی پس از نفوذ برای زمانهای مختلف t و غلظت سطحی ثابت، C_s (رابطه ۱۱-۵ الف).

از لحاظ کاربردهای عملی، رابطه میان زمان و عمق نفوذ در رابطه (۱۱-۵ الف) شایان توجه خاص است. با فرض این که عمق رخنه ماده A به داخل B ، نشانگر مکانی است (x) ، که غلظت A مقدار C^* باشد. حال اگر $C = C^*$ باشد، عبارت غلظتی رابطه ۱۱-۵ الف در سمت چپ، مقداری معین داشته و موجب تثبیت مقدار عبارت $x/2\sqrt{Dt}$ می شود. به عبارتی دیگر عمق نفوذ متناسب با مجذور زمان نفوذ است. به طور مثال اگر رخنه نفوذی $۰/۱$ میلی متری در زمان يك ساعت شکل گیرد، ایجاد رخنه نفوذی $۰/۲$ میلی متری مدت چهار ساعت طول خواهد کشید.

حالت خاص رابطه ۱۱-۵ الف جامد نیمه بی نهایتی است که در آغاز عاری از ماده A باشد ($C_0 = 0$ در زمان $t = 0$). در صورتی که پس از زمان صفر، غلظت A در سطح آزاد آن به مقدار ثابت، C_s نگاه داشته شود، تبعیت غلظت A از زمان و مکان به شکل زیر خواهد بود:

$$C(x,t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] = C_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (۱۱-۵ \text{ ب})$$

کلّ ماده A که پس از گذشت زمان t وارد جسم می شود، انتگرال سطحی رابطه (۱۱-۵) ب) در طول محور طولها است:

$$Q_A = \int_0^{\infty} C_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) dx$$

روش ساده تر ریاضی جهت ارزیابی Q_A ، محاسبه انتگرال J_A ، شار ماده A گذرنده از سطح صفحه ($x = 0$) در طول زمان نفوذ، t است. پس از مشتق گیری رابطه ۱۱-۵ ب) و محاسبه مقدار آن در $x = 0$ خواهیم داشت:

$$J_{x=0} = C_s \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2}$$

$$Q_A = \int_0^t J_{x=0} dt = \int_0^t C_s \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} dt = 2C_s \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (12-5)$$

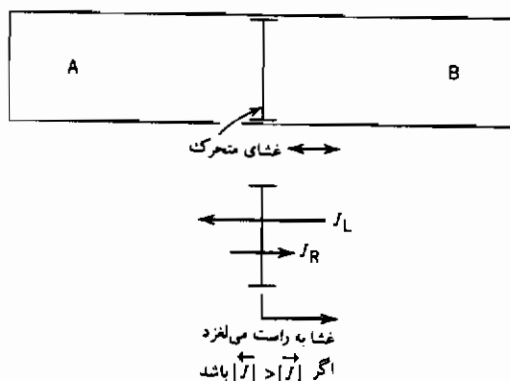
در صورتی که دو جامد نیمه بی نهایت A و B را به یکدیگر متصل کرده و سپس به منظور انجام نفوذ درهم، حرارت دهیم (شکل ۵-۸)، می توان نشان داد که در طول فرایند نفوذ غلظت فصل مشترک به مقدار $C_A/2$ ثابت باقی می ماند. غلظت ماده A به تبعیت از فاصله به قرار زیر است:

$$\frac{C_A}{C_{A,0}} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (13-5)$$

باید تأکید کرد که حلهای موجود در روابط ۵-۱۰، ۵-۱۱ الف، ۵-۱۱ ب، ۵-۱۲ و ۵-۱۳ براساس وجود یک ضریب نفوذ ثابت در دستگاه، به نام ضریب نفوذ درهم انجام گرفته است. همان طور که بعداً نشان داده می شود، عدم وابستگی ضریب نفوذ در هم D ، به غلظت ضرورتی ندارد و در حقیقت در بسیاری از فرایندهای نفوذ حالت جامد، متغیر است.

کربن حرکت می‌کند.)

یکی از نتایج مهم به دست آمده از آزمایش کرکندال، امکان اعتبار روابط قبلی برای محلولهای جانشینی است که در آنها اتمهای A و B در مراکز همانند شبکه مستقر می‌شوند. درستی این روابط به معنای نابرابری ضرایب نفوذ دو ماده، وجود جاهای خالی در شبکه و منابع و چاهکهای^۱ موضعی جهت ایجاد و نابودی جاهای خالی است. آزمایش کرکندال در حقیقت برهان قاطعی برای وجود جاهای خالی در فلزات است. به منظور ادراک فیزیکی پیامدهای ناشی از تفاوت سرعت نفوذ، یک آزمایش فرضی را به شکلی تصور کنید که دو گاز موجود در طرفین لوله‌ای توسط یک غشای قابل لغزش به چپ و راست از هم جدا شده و امکان عبور گازها از این غشا وجود دارد (شکل ۵-۹).



شکل ۵-۹ نشان دادن اثر کرکندال به کمک نفوذ گازها از میان یک غشا.

با فرض سرعت بیشتر نفوذ گاز B از درون غشا نسبت به سرعت نفوذ گاز A از آن، شار B به سمت چپ بیش از شار A به راست است. این امر موجب ازدیاد فشار گاز در سمت چپ شده و رانش غشای متحرک را به سمت راست سبب می‌شود. از این‌رو جابه‌جایی غشا معیاری از توانایی عبور نسبی مولکولهای دو گاز از آن است.

در جامدات نیز چنین ارتباطی صادق است. در صورتی که دو ماده با سرعت نفوذ مختلف را به یکدیگر متصل کرده و در فصل مشترک آن دو معرفیهایی (نشانه‌هایی) قرار دهیم، با انجام فرایند نفوذ نشانه‌ها جابه‌جا خواهند شد. این پدیده اساس آزمایش کرکندال است.

جهت تحلیل این پدیده، شرایط را از دید ناظری که در محل نشانه‌ها قرار دارد بررسی می‌کنیم. شار اتمهای A و B به صورت زیر است^۱:

$$J_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad , \quad J_B = -D_B \frac{dC_B}{dx}$$

جمع شارها منجر به رابطه زیر می‌شود:

$$J_A + J_B = \frac{\Delta m_A + \Delta m_B}{A \Delta t} = \frac{\Delta m}{A \Delta t} \quad (۵-۱۴ الف)$$

غلظت C، از تقسیم مقدار جرم (M) بر حجم (V) به دست آمده و بنابراین:

$$C = \frac{m}{V} \quad m = CV \quad \Delta m = C \Delta V$$

جرم خالص عبور کرده از فصل مشترک (Δm) دارای حجم ΔV است و ΔV برابر $-A \Delta l$ است. با توجه به این که سرعت حرکت فصل مشترک یا نشانه‌های مستقر در آن، برابر Δl تقسیم بر زمان است و عملاً غلظت فصل مشترک در طول نفوذ ثابت باقی می‌ماند، روابط زیر را می‌توان نوشت:

$$\frac{\Delta m}{A \Delta t} = \frac{C \Delta V}{A \Delta t} = - \frac{C A \Delta l}{A \Delta t} = -C \frac{\Delta l}{\Delta t} \quad (۵-۱۴ ب)$$

$$\frac{\Delta m}{A \Delta t} = -Cv$$

نماد v سرعت حرکت نشانه‌هاست و این حرکت در خلاف جهت جریان خالص جرم صورت می‌گیرد.

۱- در این روابط و روابطی که بعداً ارائه می‌شوند، ما از نماد "d" برای مشتق استفاده می‌کنیم. در بخش ۵-۴ که از نماد "∂" برای نشان دادن مشتق جزئی استفاده شد، حالت دمای ثابت برقرار بود.

با ادغام روابط ۱۱-۵ الف و ۱۱-۵ ب، رابطه زیر حاصل می شود:

$$-Cv = J_A + J_B = -D_A \frac{dC_A}{dx} - D_B \frac{dC_B}{dx}$$

با توجه به این که غلظت کلی اتمها (تعداد کل مولها در واحد حجم) ثابت است،
 $C_A + C_B = C$ ، می توان گفت:

$$\frac{dC_A}{dx} + \frac{dC_B}{dx} = 0 \quad (۱۵-۵)$$

$$v = \frac{1}{C} (D_A - D_B) \frac{dC_A}{dx} \quad (۱۶-۵)$$

حال مبدأ مقایسه حرکت اتمها را به جای مکان نشانه ها، انتهای میله در نظر بگیرید (طول میله در مقابل با عمق نفوذ بسیار بزرگ است). حال قانون اول فیک را به صورت زیر می توان نوشت:

$$J_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} + vC_A \quad (۱۷-۵)$$

که در این جا v سرعت حرکت نشانه ها است.

با در نظر گرفتن قانون دوم فیک:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dJ_A}{dx} = -\frac{d}{dx} \left[-D_A \frac{dC_A}{dx} + vC_A \right] \quad (۱۸-۵)$$

و پس از تلفیق با معادله ۱۶-۵، رابطه زیر به دست می آید:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{d}{dx} \left[-D_A \frac{dC_A}{dx} + C_A \left(\frac{1}{C} [D_A - D_B] \frac{dC_A}{dx} \right) \right] \quad (۱۹-۵)$$

و پس از جابجایی ریاضی عوامل و تساوی $N_A = C_A/C$:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{C_B}{C} D_A + \frac{C_A}{C} D_B \right) \frac{dC_A}{dx} \right] \quad (۲۰-۵ \text{ الف})$$

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{d}{dx} \left[(N_B D_A + N_A D_B) \frac{dC_A}{dx} \right]$$

با مقایسه رابطه اخیر و قانون دوم فیک (رابطه ۸-۵)، ضریب نفوذ در هم به قرار

زیر تعریف می شود:

$$\bar{D} = N_B D_A + N_A D_B \quad (\text{ب } 5-20)$$

به بیان دیگر، در یک زوج نفوذ متشکل از A و B اگر شار B، J_B با مقدار شار A، J_A مساوی نباشد، صفحه ای را به عنوان مبدأ مقایسه می توان تعریف نمود که در آن شارهای دو ماده همانند باشند. در این صفحه مرجع ضرایب نفوذ A و B یکسان بوده و برابر ضریب نفوذ در هم \bar{D} ، است.

در آزمایش اصلی اولیه، کرکندال نفوذ مس و روی را در یک زوج نفوذی متشکل از مس و برنج مورد مشاهده و بررسی قرار داد. او از میله های مولیبدن^۱ به عنوان نشانه استفاده نمود و حرکت آنها را با انجام نفوذ مشاهده کرد. حرکت نشانه ها به سمت بخش برنج گویای سرعت بیشتر نفوذ روی نسبت به مس (به مقدار سه برابر) است.

در یک آلیاژ جانشینی A و B، تفاوت سرعت نفوذ دو ماده لزوم وجود جاهای خالی را بیان می کند. در صورتی که سرعت نفوذ B به داخل A سریعتر از حالت عکس باشد، به منظور ابقای تعداد تعادلی جای خالی در هر سمت، این جاها باید در سمت A ایجاد شده و در سمت B نابود شوند. امکان ایجاد و نابودی جای خالی با سرعت مورد نیاز در آزمایشهای عملی وجود ندارد و به همین علت در آزمایش کرکندال حفرات واقعی را در بخش روی می توان مشاهده کرد. کرکندال دیده شدن حفرات فیزیکی را در مقطع میکروسکوپی نمونه ها پس از انجام نفوذ به دلیل عدم توانایی برنج در نابودسازی جاهای خالی با سرعت کافی عنوان کرد. این اثر را برخی اوقات تخلخل کرکندالی نامند.

۴-۵ تحرک

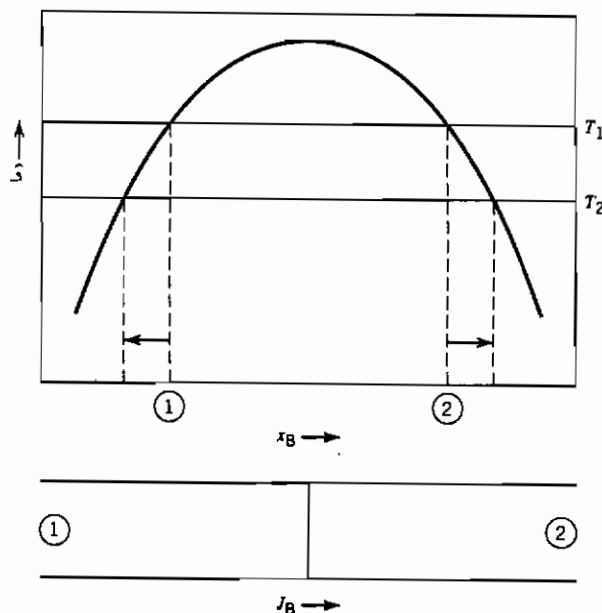
در بخشهای قبلی، سرعت نفوذ متناسب با شیب غلظتی فرض شد. چنین تحلیلی در مورد محلولهای ایده آل صادق است ولی برای محلولهای غیر ایده آل باید اصلاح شود. برای این منظور وقوع تفکیک فازی در محدوده عدم اختلاط را، مطابق شکل ۵-۱۰ در نظر بگیرید. در دمای T_1 ، ماده ای با ترکیب کلی درون محدوده عدم اختلاط،

۱- مولیبدن در مس و برنج حل نمی شود.

در حالت تعادل، شامل دو فاز با ترکیب نشان داده شده ۱ و ۲ در شکل ۵-۱۰ است. ترکیب فازهای تعادلی با کاهش دما عوض شده و به طور مثال غلظت B در ماده ۲ ازدیاد می‌یابد. در این شرایط ماده از ناحیه‌ای با غلظت کمتر B (ماده ۱) به ناحیه‌ای با غلظت بیشتر B (ماده ۲) نفوذ می‌کند. این طریق به نفوذ بالارو^۱ موسوم است. با در نظر گرفتن قانون اول فیک:

$$J_B = -D_B \frac{dC_B}{dx} \quad (5-2)$$

شار مقداری مثبت بوده و شیب غلظتی نیز مثبت است، از این رو ضریب نفوذ باید منفی باشد که مفهوم قابل درکی را ارائه نمی‌دهد. در این شرایط می‌توان نتیجه گرفت که نیروی رانش فرایند نفوذ، نمی‌تواند شیب غلظتی باشد.



شکل ۵-۱۰ نفوذ بالارو، با سرد کردن از دمای T_1 به T_2 ، ماده B از نقطه ۱ به سوی ۲ حرکت می‌کند.

انیشترین برای اولین بار پیشنهاد کرد که عامل رانش نفوذ می تواند یک نیروی واقعی باشد. این نیرو شیب منفی پتانسیل شیمیایی (یا انرژی آزاد جزئی مولی) است.

$$F_i = - \frac{1}{N_A} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_T \quad (21-5)$$

N_A عدد آوگادرو و F_i نیروی واقعی وارده بر ذره نافذ است. شار ذره نافذ i توسط رابطه زیر محاسبه می شود:

$$J_i = v_i C_i \quad (22-5)$$

که در این جا v_i سرعت رانش ذره i ، C_i غلظت و J_i شار است.^۱
 تحرک مطلق ذره نافذ، B_i از تقسیم سرعت بر نیرو به دست می آید:

$$B_i = \frac{v_i}{F_i} \quad (23-5)$$

از ترکیب روابط ۲۱-۵، ۲۲-۵ و ۲۳-۵ نتیجه زیر حاصل می شود:

$$B_i = - \frac{v_i}{\frac{1}{N_A} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_T}$$

و

$$J_i = - \frac{B_i}{N_A} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right)_T C_i \quad (24-5)$$

پس از مقایسه رابطه اخیر با قانون اول فیک می توان گفت:

$$-D_i \frac{dC_i}{dx} = - \frac{B_i}{N_A} \frac{d\mu_i}{dx} C_i \quad (25-5)$$

$$D_i = \frac{B_i}{N_A} \frac{d\mu_i}{dC_i} C_i$$

۱- اگر رابطه میان نیرو و شتاب را همانند حرکت یک جسم آزاد به صورت $F = Ma$ در نظر بگیریم، دچار سردرگمی خواهیم شد. در شرایط بالا، شتاب وجود ندارد و سرعت به صورت یک سرعت رانش ثابت فرض شده است. ذرات، یک نیروی مقاوم را، که با سرعتشان متناسب است از خود نشان می دهند. ذرات با سرعت خالص v_i حرکت می کنند که موجب توازن نیروی واقعی ناشی از شیب پتانسیل شیمیایی، خواهد شد.

با یادآوری تعریف پتانسیل شیمیایی :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln(\gamma_i C_i)$$

سپس :

$$D_i = \frac{B_i RT}{N_A} \frac{d(\ln a_i)}{d(\ln C_i)}$$

$$D_i = B_i kT \left[\frac{d(\ln C_i) + d(\ln \gamma_i)}{d(\ln C_i)} \right] \quad (۲۶-۵)$$

توسط رابطهٔ اخیر، تبعیت نهایی ضریب نفوذ ذره از تحرک مطلق و ضریب فعالیت ترمودینامیکی آن قابل محاسبه است :

$$D_i = B_i kT \left[1 + \frac{d(\ln \gamma_i)}{d(\ln C_i)} \right] \quad (۲۷-۵)$$

در محلولهای ایده آل یا رقیق، ضریب فعالیت ثابت است (قانون هنری) و ضریب نفوذ به شکل ساده زیر تعریف می شود :

$$D_i = B_i kT \quad (۲۸-۵)$$

با استفاده از ردگذارهای رادیواکتیو، ضریب خودنفوذی ماده را که معیاری از تحرک مطلق ذره نافذ است، می توان برآورد کرد. سرعت نفوذ ایزوتوپهای مختلف یک عنصر را می توان یکسان فرض نمود. پیگیری حرکت ایزوتوپهای رادیواکتیو به سادگی از طریق تیره شدن فیلم عکاسی یا شمارش تجزیهٔ نسبی میسر است. در صورتی که از علامت ستاره به عنوان بالانویس در نمادهای مربوط به ایزوتوپهای رادیواکتیو استفاده کنیم، رابطهٔ ۲۷-۵ به قرار زیر خواهد شد :

$$D_i^* = B_i^* kT \left[1 + \frac{d(\ln \gamma_i^*)}{d(\ln C_i)} \right]_{N_i + N_i^*} \quad (۲۹-۵)$$

با توجه به وابستگی ضریب فعالیت (γ) به غلظت کلی اتمهای i ، مجموع اتمهای رادیواکتیو و غیر رادیواکتیو، و عدم تبعیت غلظتی آن در محلولهای بسیار رقیق از ایزوتوپ رادیواکتیو، N_i^* می توان نتیجه گرفت :

$$D_i^* = B_i^* kT \quad (۳۰-۵) \text{ (الف)}$$

و پس از ترکیب با رابطه ۵-۲۷:

$$D_i = D_i^* \left[1 + \frac{d(\ln \gamma_i)}{d(\ln C_i)} \right] \quad (۵-۳۰ \text{ ب})$$

با ترکیب روابط اخیر و نتایج حاصل از آزمایش کرکندال می توان گفت:

$$\bar{D} = N_B D_A^* \left[1 + \frac{d(\ln \gamma_A)}{d(\ln C_A)} \right] + N_A D_B^* \left[1 + \frac{d(\ln \gamma_B)}{d(\ln C_B)} \right]$$

با توجه معادله گیبس - دوهم:

$$N_A d\mu_A + N_B d\mu_B = 0$$

و نظر به تساوی $dN_A = -dN_B$:

$$N_A \frac{d(\ln \gamma_A)}{dN_A} = N_B \frac{d(\ln \gamma_B)}{dN_A}$$

می توان رابطه نهایی زیر را به دست آورد:

$$\bar{D} = (N_B D_A^* + N_A D_B^*) \left[1 + \frac{d(\ln \gamma_A)}{d(\ln C_A)} \right] \quad (۵-۳۱)$$

بنابراین در یک دستگاه دوتایی ضریب نفوذ درهم \bar{D} ، علاوه بر غلظت تابع ویژگی های ترمودینامیکی محلول ایجاد شده نیز است. تحلیل پروفیل غلظتی نفوذ در این شرایط مستلزم به کارگیری روشهای پیشرفته تر خواهد بود.

۵-۵ نفوذ در جامدات یونی

مفهوم تحرک هنگام تشریح رسانایی در جامدات یونی از اهمیت بیشتری برخوردار است. با تعریف:

C_i به عنوان غلظت ذرات باردار در واحد حجم

v_i به عنوان سرعت رانش

Z_i به عنوان ظرفیت ذره مزبور ($Z_i e = \text{بار ذره}$)

$J_{q,c}$ ، سرعت رانش بار الکتریکی که را در رابطه با حرکت ذره i است می توان

به صورت زیر بیان کرد:

$$J_{q,i} = v_i C_i Z_i e \quad (۳۲-۵)$$

رسانایی با نسبت تحرک به میدان الکتریکی تعریف می شود :

$$\sigma_i = \frac{J_{q,i}}{E} = C_i Z_i e \frac{v_i}{E} \quad (۳۳-۵)$$

با توجه به تعریف تحرک به قرار زیر :

$$B_i = \frac{v_i}{F_i} \quad (۳۴-۵)$$

و مفهوم نیروی F_i ، وارد بر ذره به صورت $Z_i e E$ (از هرگونه نیروی رانش شیمیایی صرف نظر می شود) می توان نتیجه گرفت :

$$B_i = \frac{v}{Z_i e E} \quad (۳۵-۵)$$

بنابراین رسانایی را با توجه به تحرک مطلق به شکل زیر می توان بیان کرد :

$$\sigma_i = C_i Z_i^2 e^2 B_i \quad (۳۶-۵)$$

هنگام انتقال بار الکتریکی با همکاری چندگونه ذره مختلف، کسر بار حمل شده توسط گونه i برابر عدد انتقال i است که با نماد t_i نشان داده می شود :

$$\sigma_i = \sigma t_i \quad (۳۷-۵)$$

با توجه به رابطه ضریب نفوذ و تحرک به صورت :

$$D_i = B_i kT \quad (۳۸-۵)$$

خواهیم داشت :

$$D_i = \frac{\sigma t_i kT}{C_i Z_i^2 e^2} \quad (۳۸-۵)$$

این معادله گویای رابطه میان ضریب نفوذ با سهم هدایت الکتریکی ذره i است .

۵-۶ وابستگی حرارتی نفوذ

رابطه تجربی میان ضریب نفوذ، D با درجه حرارت عموماً به شکل زیر

بیان می شود:

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (39-5)$$

در رابطه اخیر برخلاف امکان تغییرات D_0 و Q با ترکیب مواد شرکت جسته در نفوذ، این دو کمیت غالباً وابسته به دما نیستند. مقادیر این دو متغیر را به کمک ترسیم منحنی لگاریتم طبیعی D بر حسب $\frac{1}{T}$ می توان به دست آورد. شیب خط حاصله متناظر $\frac{Q}{R}$ است و امتداد این خط تا $\frac{1}{T} = 0$ مقدار لگاریتم D_0 را ارائه می دهد.

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (40-5)$$

تشابه معادله ۴۰-۵ با معادله ثابت سرعت واکنش (رابطه آرنیوسی)، کاملاً آشکار است. عامل Q انرژی فعال سازی لازم در فرایند نفوذ بوده و می توان تصور نمود انرژی لازم برای غلبه ذره نافذ بر سد انرژی تفکیک کننده دو صفحه اتمی است. در مورد نفوذ بین نشینی، عامل Q همان انرژی لازم برای حرکت است، ΔH_M . در این حالت محلول به اندازه کافی رقیق فرض می شود به طوری که کلیه مراکز همسایه اتم نافذ، از بین نشینهای دیگر خالی باشند.

فرایند نفوذ از طریق جای خالی به گونه ای دیگر صورت گرفته و برای حرکت یک اتم به مکان جدید وجود دو شرط ضروری است. توانایی چیره شدن بر سد انرژی فعال سازی و وجود جای خالی مجاور در امتداد حرکت مورد نظر، دو شرط مزبورند. احتمال یافتن یک جای خالی در مکان معینی از شبکه بر پایه محاسبات ترمودینامیک آماری به صورت زیر است:

$$P_v = \exp \left(\frac{-\epsilon_v}{kT} \right) \quad \text{or} \quad \exp \left(\frac{-\Delta H_v}{RT} \right)$$

از این رو رابطه ضریب نفوذ و دما را می توان چنین بیان کرد:

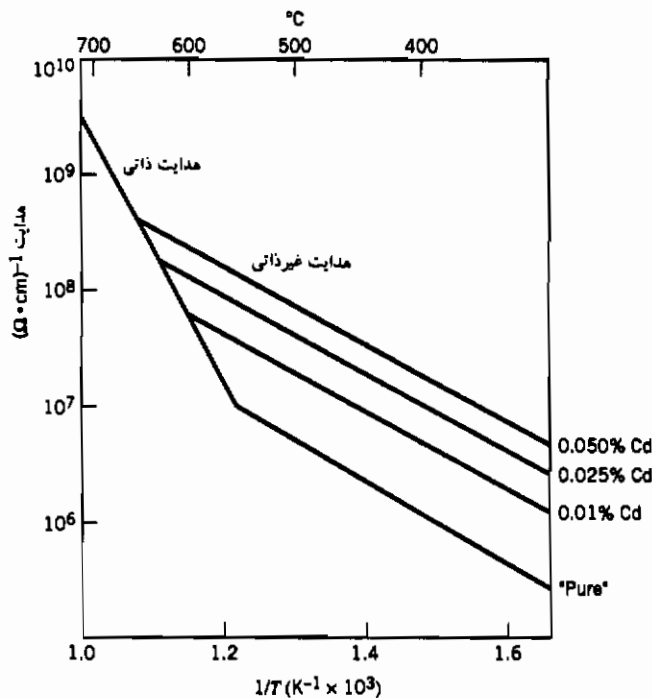
$$D = D_0 \exp \left(-\frac{\Delta H_M}{RT} - \frac{\Delta H_v}{RT} \right) \quad (41-5)$$

بنابراین انرژی فعال‌سازی نفوذ از طریق جای خالی، مجموع آنتالپی تشکیل جای خالی و انرژی فعال‌سازی مورد نیاز حرکت اتم است.

در بلورهای یونی، عامل Q را با انرژی فعال‌سازی حرکت و انرژی فعال‌سازی تشکیل یک جای خالی می‌توان مرتبط ساخت. مقدار Q در مورد نقایص شاتکی (در منطقه ذاتی) به شکل زیر است:

$$\frac{Q}{R} = \frac{\Delta H^+}{R} + \frac{\Delta H_s}{2R} \quad (۴۲-۵)$$

در جامدات یونی که غلظت ناخالصی‌ها برای بروز هدایت غیرذاتی کافی است، انرژی فعال‌سازی نفوذ به صورت ساده $\Delta H^+/R$ بیان می‌شود. این تغییر در $\frac{Q}{R}$ را با اندازه‌گیری تبعیت حرارتی ضریب نفوذ یا هدایت الکتریکی، می‌توان مشاهده کرد.



شکل ۵-۱۱ تغییرات لگاریتم رسانایی با عکس دما برای بلورهای NaCl که با مقادیر (atm%) مختلف CdCl_2 غش‌زنی شده‌اند.

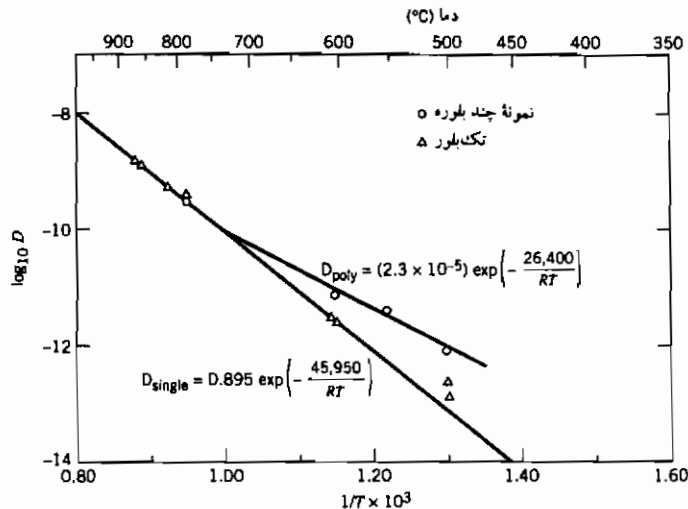
۵-۷ مسیرهایی با قابلیت نفوذ زیاد

کلیه تحلیل‌های ارائه شده قبلی در ارتباط با حرکت اتم‌ها درون توده ماده (یعنی نفوذ حجمی) بوده و جای خالی به عنوان تنها نقص ساختاری در نظر گرفته شده است. علاوه بر جاهای خالی، گونه‌های دیگر از نقایص ساختاری نظیر نابجایی‌ها، مرز دانه‌ها و سطوح خارجی نیز در مواد بلوری حضور دارند. با توجه به سرعت بیشتر حرکت اتم‌ها (نفوذ) در طول این نقایص نسبت به نفوذ درون یک تک‌بلور، از آنها به عنوان مسیر کوتاه یا مسیرهایی با قابلیت نفوذ زیاد یاد می‌شود.

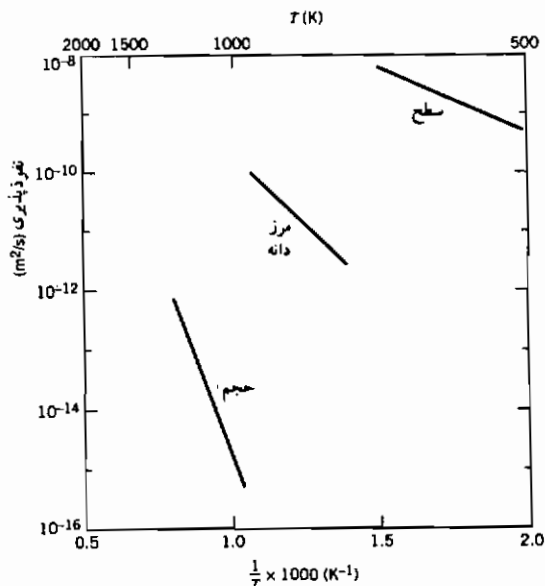
اغتشاش بلوری موجود در اطراف یک نابجایی لبه عامل ایجاد ساختار بازتر در آن است، از این رو می‌توان پذیرفت که حرکت اتم‌ها در طول نابجایی با سهولت بیشتری نسبت به نفوذ درون یک بلور که تنها دارای جای خالی است، انجام می‌شود. در صورتی که مرز دانه‌ها را مجموعه‌ای از نابجایی‌ها بدانیم (حداقل مرزهای کم زاویه)، آنگاه انتظار می‌رود که نفوذ در طول آنها با سرعت بیشتری نسبت به نفوذ حجمی اتفاق افتد. یکی از نخستین آزمون‌های انجام شده در مورد خودنفوذی (منبع ۳) نشان‌دهنده تفاوت ضریب نفوذ اندازه‌گیری شده میان نمونه‌های تک‌بلور و چندبلوره نقره است (شکل ۵-۱۲). در دمای کمتر از 700°C نفوذ مرز دانه‌ای، D_{poly} (در شکل ۵-۱۲) به دلیل داشتن انرژی فعال‌سازی کوچکتر، سازوکار غالب است. گستره حرارتی که ضریب نفوذ مرز دانه‌ای بزرگتر از ضریب نفوذ شبکه‌ای، D_{single} است در شکل ۵-۱۳ نشان داده شده است. البته در این اندازه‌گیری کل سطح مرز دانه‌ها ملحوظ شده است. سهم نفوذ مرز دانه‌ای در کل فرایند نفوذ، در نمونه‌های دانه درشت کمتر می‌شود. تحلیل‌های کیفی از نفوذ مشترک مرز دانه‌ای و حجمی در منابع بسیاری بحث شده است (منبع ۴).

علاوه بر مرز دانه‌ها، ماده می‌تواند در طول سطوح آزاد نیز نفوذ کند. انرژی فعال‌سازی نفوذ در این مسیر از مقدار متناظر در مرز دانه‌ها و حجم کمتر است. شکل ۵-۱۳ گویای ارتباط این سه گونه (قابلیت نفوذ در طول مسیرهای مختلف) است. سهم ماده جابه‌جا شده از طریق مسیرهای مختلف در یک نمونه معین، نه تنها وابسته به قابلیت نفوذ هر مسیر بوده بلکه تعداد یا غلظت مسیرها نیز در آن مؤثر است. به طور مثال اهمیت نفوذ مرز دانه‌ای در یک نمونه دانه درشت کمتر از نمونه دانه ریز است. متشابهاً اهمیت نفوذ سطحی

در نمونه‌های بزرگ کمتر است. از سوی دیگر در نمونه‌های نازک نظیر فیلمهای نازک مورد مصرف در الکترونیک، سهم نفوذ سطحی در فرایند نفوذ کلی بسیار مهم است.

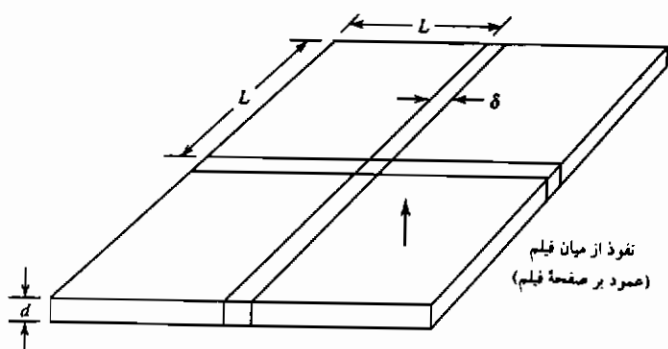


شکل ۵-۱۲ مقادیر ضریب خود نفوذی به دست آمده در نمونه‌های تک و چند بلوره نقره (منبع ۳ صفحه ۱۳۹).



شکل ۵-۱۳ ضریب خود نفوذی نقره وابسته به مسیر نفوذ است. عموماً در نواحی با محدودیت ساختاری کمتر، ضریب نفوذ بیشتر است.

برای نشان دادن اهمیت نسبی نفوذ حجمی و مرز دانه‌ای، از یک الگوی ساده می‌توان کمک گرفت (شکل ۱۴-۵). جریان ماده را درون ساختاری متشکل از دانه‌های مربعی به اندازه L ، مرز دانه به ضخامت δ و ضخامت کلی d در نظر بگیرید:



شکل ۵-۱۴ الگوی برای نفوذ از میان یک لایه که متشکل از مرز دانه‌ها است.

نفوذ شبکه‌ای (حجمی) به شکل زیر بیان می‌شود:

$$J_L = \frac{m_L}{L^2 t} = -D_L \frac{dC}{dx} \quad \text{با} \quad \dot{m}_L = -D_L L^2 \frac{dC}{dx} \quad (۴۳-۵)$$

نرخ شار ماده درون شبکه، m/t است.

رابطه متناظر برای مرز دانه‌ها به قرار زیر است:

$$\dot{m}_b = -2D_{gb}\delta L \frac{dC}{dx} \quad (۴۴-۵)$$

همبستگی میان ضریب نفوذ شبکه‌ای و دما در فلزات مکعبی با وجوه مرکز پر به صورت زیر است (منبع ۵):

$$D_L = 0.5 \exp \left(-17 \frac{T_m}{T} \right) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (۴۵-۵)$$

که در این جا T_m دمای ذوب است. این رابطه برای ضریب نفوذ مرز دانه‌ای نیز به گونه زیر عنوان می‌شود:

$$\delta D_b = 1.5 \times 10^{-8} \exp \left(-8.9 \frac{T_m}{T} \right) \text{ cm}^2/\text{s} \quad (46-5)$$

بر اساس معادلات ۴۵-۵ و ۴۶-۵ حرکت ماده از طریق مرز دانه‌ها نسبت به شبکه به قرار زیر است^۱:

$$\frac{\dot{m}_{gb}}{\dot{m}_L} = \frac{2\delta D_{gb}L \left(\frac{dC}{dx} \right)_{gb}}{D_L L^2 \left(\frac{dC}{dx} \right)_L} = \left(\frac{\delta D_{gb}}{D_L} \right) \frac{1}{L}$$

$$\frac{\dot{m}_{gb}}{\dot{m}_L} = \frac{2}{L} \frac{1.5 \times 10^{-8} \exp(-8.9 T_m/T)}{0.5 \exp(-17 T_m/T)}$$

$$\frac{\dot{m}_{gb}}{\dot{m}_L} = \frac{2}{L} (3 \times 10^{-8}) \exp \left(8.1 \frac{T_m}{T} \right) \quad (47-5)$$

با توجه به معادله اخیر، با کاهش اندازه دانه (L) و کاهش دما سهم نفوذ مرز دانه‌ای بیشتر خواهد شد.

با حل این معادله در دمای $T = 0.6 T_m$ در ماده‌ای که نرخ نفوذ حجمی و مرزدانه‌ای یکسان است، اندازه دانه را می‌توان محاسبه کرد:

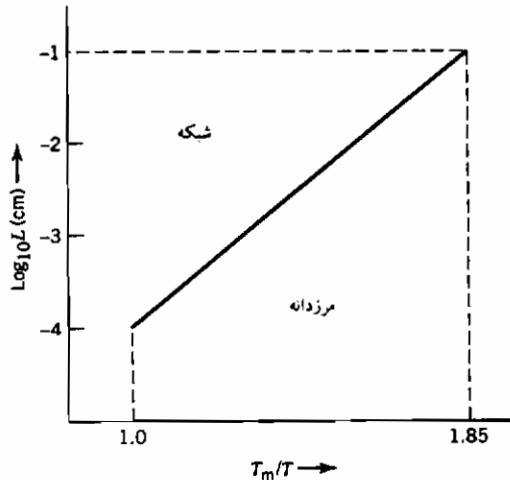
$$\frac{\dot{m}_{gb}}{\dot{m}_L} = \frac{2}{L} (3.0 \times 10^{-8}) \exp \left(8.1 \times \frac{1}{0.6} \right) = \frac{2.2 \times 10^{-2}}{L} \text{ cm}$$

$$L = 1.1 \times 10^{-2} \text{ cm} = 110 \mu\text{m}$$

در حوالی نقطه ذوب به منظور یکسانی نرخ شار در مرز دانه‌ها و درون شبکه، اندازه دانه باید حدود یک میکرون باشد که مقدار بسیار کوچکی است. سهم نفوذ حجمی در ماده جامد با اندازه دانه یک میکرون، همواره بیش از نفوذ حجمی است.

۱- شیب غلظتی درون شبکه و مرزدانه‌ها یکسان است چرا که غلظت در طرفین ضخامت یکی است. قصد ما محاسبه نرخ جریان نسبی در شیب غلظتی یکسان است.

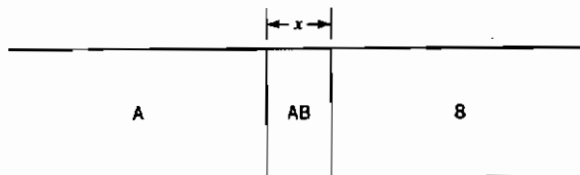
بر مبنای این الگوی ساده، رابطه میان دما و طریقه نفوذ غالب را به صورت شکل ۵-۱۵ می توان نمایش داد.



شکل ۵-۱۵ مناطقی که نفوذ حجمی و نفوذ مرزدانه‌ای برای الگوی شکل ۵-۱۴ غالب است.

۵-۸ تشکیل ترکیبات

در صورتی که دو ماده A و B ترکیب AB را تشکیل دهند، به یقین این ترکیب قابلیت انحلال در هیچ یک از آنها را ندارد. اگر یک زوج نفوذی متشکل از دو ماده خالص A و B را در دمایی که اتمها قابلیت حرکت دارند قرار دهیم، با گذشت زمان ترکیب AB در میان آن ایجاد می شود (شکل ۵-۱۶).



شکل ۵-۱۶ تشکیل ترکیب بین دو منطقه A و B.

با توجه به مفهوم تحرک در بخش ۴-۵ که گویای تناسب منفی شار با شیب

پتانسیل شیمیایی ماده A است، معادله زیر را می توان عنوان کرد (شکل ۱۷-۵):

$$J_A = -L_A \text{ grad } \mu_A = -L_A \frac{\Delta \mu_A}{x} \quad (۵-۴۸)$$

شار J_A معادل dm_A/dt است. برای ترکیب AB روابط زیر صادق است:

$$V_{AB} = m_A \bar{V}_A$$

$$dV_{AB} = \bar{V}_A dm_A = A dx$$

$$dm_A = \frac{A}{\bar{V}_A} dx$$

پس از جایگزینی در رابطه ۵-۴۸:

$$J_A = \frac{1}{\bar{V}_A} \frac{dx}{dt} = -L_A \frac{\Delta \mu_A}{x}$$

با توجه به شکل ۱۷-۵، $\Delta \mu_A = \mu_A - \mu_A^\circ$ ، بنابراین:

$$x dx = L_A (\mu_A^\circ - \mu_A) \bar{V}_A dt$$

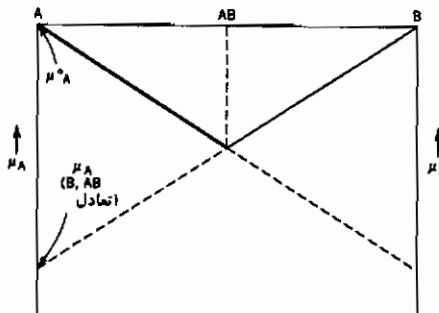
و پس از گرفتن انتگرال:

$$\int_0^x x dx = \int_0^t L_A (\mu_A^\circ - \mu_A) \bar{V}_A dt \quad (۴۹-۵)$$

$$x^2 = L_A (\mu_A^\circ - \mu_A) \bar{V}_A t = kt$$

ثابت k برابر $L_A (\mu_A^\circ - \mu_A) \bar{V}_A$ است.

رابطه اخیر نشان دهنده تبعیت ضخامت ترکیب ایجاد شده از مجذور زمان است.



شکل ۱۷-۵ پتانسیل شیمیایی A و B با ترکیب AB.

۵-۹ تحلیل بولتزمان - ماتانو^۱

در بخش ۵-۲ با فرض ثابت بودن ضریب نفوذ \bar{D} ، از قانون دوم فیک برای برخی از حالتها انتگرال گرفته شد. در بخش ۵-۳ نیز اثر کرکندال عنوان شد و رابطه زیر به دست آمد:

$$\bar{D} = N_B D_A + N_A D_B \quad (۵-۲۰ ب)$$

بر مبنای رابطه بالا اگر ضرایب نفوذ اجزای A و B یکسان باشند، ضریب نفوذ در هم \bar{D} ثابت نخواهد بود. در چنین شرایطی به کمک تحلیل بولتزمان - ماتانو و با استفاده از نتایج آزمون نفوذ، ضریب نفوذ در هم (یا ضرایب نفوذ اجزا) را می توان برآورد کرد.

شکل ۵-۱۸ نشان دهنده شرایط آزمایش است. فرایند نفوذ پس از اتصال، دو نمونه به یکدیگر انجام می گیرد. در یک دستگاه دوجزئی غلظت را توسط یک متغیر C، که غلظت یکی از اجزاست، می توان بیان کرد. طول نمونه مورد آزمون بسیار بزرگتر از منطقه متأثر از نفوذ است. پس از اتمام فرایند نفوذ آنالیز شیمیایی نمونه انجام شده و منحنی تغییرات غلظت با فاصله (x) رسم می شود (شکل ۵-۱۸). نخستین گام یافتن محل فصل مشترکی است که براساس آن بتوان \bar{D} را برآورد کرد، یا مقادیر \bar{D} را برای ترکیبهای مختلف به دست آورد. قانون دوم فیک به این قرار است^۲:

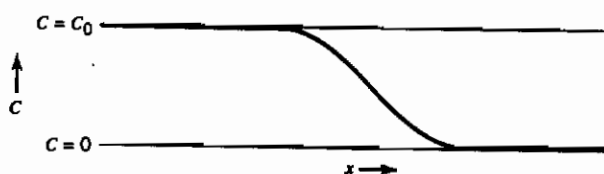
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{D} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (۵-۹)$$

در ابتدا با تغییر مناسب متغیر معادله متشکل از سه متغیر C، x و t به یک معادله دو متغیره تبدیل می شود. برای این منظور متغیر η را به شکل زیر تعریف می کنیم:

$$\eta = \frac{x}{t^{1/2}} \quad (۵-۵۰)$$

1- Boltzman - Matano

۲- نماد دمای ثابت از مشتق جزیی حذف شده چرا که نفوذ در دمای ثابت انجام می شود.



شکل ۱۸-۵ پروفیل غلظتی C، پس از نفوذ.

سپس:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{x}{t^{3/2}} \frac{dC}{d\eta} = -\frac{1}{2} \frac{\eta}{t} \frac{dC}{d\eta} \quad (51-5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{t^{1/2}} \frac{dC}{d\eta} \quad (52-5)$$

با جایگزینی معادلات ۵۱-۵ و ۵۲-۵ در رابطه ۹-۵ می توان نتیجه گرفت:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \frac{\eta}{t} \frac{dC}{d\eta} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{D} \frac{1}{t^{1/2}} \frac{dC}{d\eta} \right) \\ \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{d}{d\eta} \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right) = \frac{1}{t^{1/2}} \frac{d}{d\eta} \\ -\frac{1}{2} \frac{\eta}{t} \frac{dC}{d\eta} &= \frac{1}{t} \frac{d}{d\eta} \left(\bar{D} \frac{dC}{d\eta} \right) \\ -\frac{1}{2} \eta \, dC &= d \left(\bar{D} \frac{dC}{d\eta} \right) \quad (53-5) \end{aligned}$$

قابل ملاحظه است که قانون دوم فیک به یک معادله متشکل از دو متغیر η و C تبدیل شد. حال از معادله اخیر بین محدوده انتهای میله ($C = 0$) تا نقطه‌ای که غلظت آن برابر $C = C'$ است، انتگرال می‌گیریم.

$$-\frac{1}{2} \int_0^{C'} \eta \, dC = \int_0^{C'} d \left(\bar{D} \frac{dC}{d\eta} \right) = \left[\bar{D} \frac{dC}{d\eta} \right]_0^{C'} \quad (54-5)$$

در نقطه $C = 0$ شیب منحنی، $\frac{dC}{dx}$ ، صفر بوده و با توجه به تساوی $\eta = x/t^{1/2}$ ، مقدار $dC/d\eta$ هم صفر است. استدلال مشابه برای انتهای دیگر میله با غلظت C_0 نیز

معتبر است. بنابراین :

$$-\frac{1}{2} \int_0^{C_0} \eta \, dC = 0$$

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{t^{1/2}} \int_0^{C_0} x \, dC = 0 \quad (55-5)$$

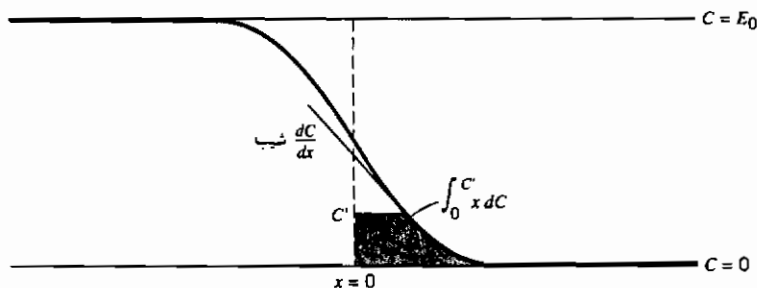
معادلهٔ اخیر تعیین‌کننده فصل مشترک میان دو نمونه یا همان نقطهٔ $x = 0$ است. این مطلب در شکل ۵-۱۹ نشان داده شده است. سطح زیر منحنی در طرفین نقطه $x = 0$ با یکدیگر یکسان بوده (با علامت مخالف) و از این رو مقدار انتگرال $\int_0^{C_0} x \, dC = 0$ صفر است. با معین شدن مبدأ محور طولی ($x = 0$) ضرایب نفوذ قابل محاسبه خواهد بود. با جایگزینی $\eta = -x/t^{1/2}$ در معادلهٔ ۵-۵۴ می‌توان چنین ادامه داد :

$$-\frac{1}{2t^{1/2}} \int_0^{C'} x \, dC = \tilde{D} \frac{dC}{dx} \frac{dx}{d\eta} = t^{1/2} \tilde{D} \frac{dC}{dx}$$

$$-\frac{1}{2t} \int_0^{C'} x \, dC = \tilde{D} \frac{dC}{dx}$$

$$\tilde{D} = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right) \int_0^{C'} x \, dC \quad (56-5)$$

سطح هاشور خورده در شکل ۵-۱۹ نمایانگر مقدار انتگرال $\int_0^{C'}$ در غلظت C' است و شیب منحنی $\frac{dC}{dx}$ ، را نیز در این محل می‌توان محاسبه کرد. بنابراین محاسبهٔ ضرایب نفوذ در هم \tilde{D} با توجه به مشخص بودن زمان نفوذ t ، میسر می‌شود.



شکل ۵-۱۹ تعیین کمیتها برای روابط ۵-۵۵ و ۵-۵۶.

مراجع

1. Smigelkas, A., and Kirkendall, E., *Trans. AIME*, 171, 130 (1947).
2. Darken, L., *Trans. AIME*, 174, 184 (1948).
3. Turnbull, D., *Atom Movement*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1951.
4. Shewmon, P. G., *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, 1963.
5. Balluffi, R. W., and Blakely, J. M., *Thin Solid Films*, 25, 363 (1975).

پیوست ۵ الف

تابع خطا

تابع خطای متغیر z ، $\text{erf}(z)$ به صورت زیر تعریف می شود:

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-a^2} da$$

مکمل تابع خطای z ، $\text{erfc}(z)$ معادل $1 - \text{erf}(z)$ است.

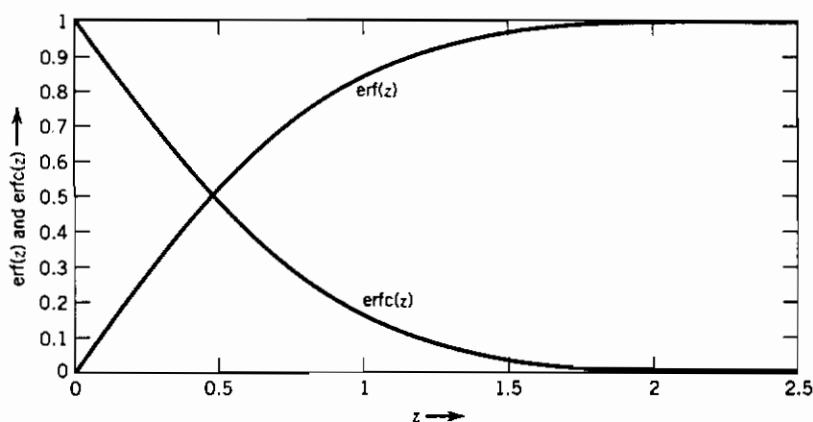
تابع خطا دارای ویژگیهای زیر است:

$$\text{erf}(0) = 0$$

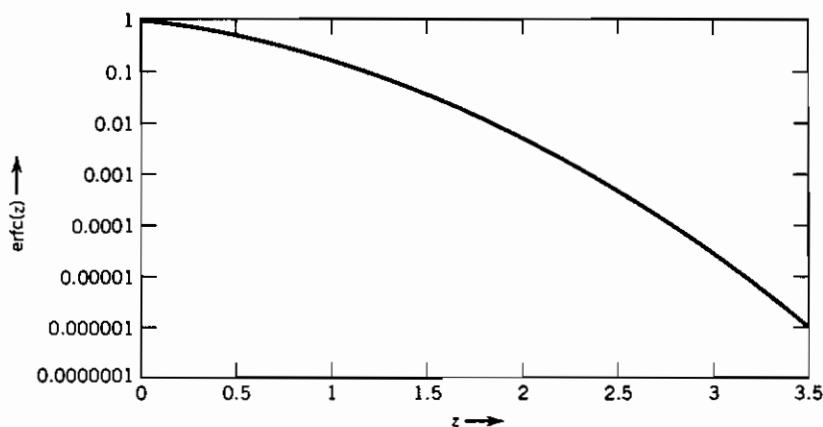
$$\text{erf}(\infty) = 1$$

$$\text{erf}(-z) = -\text{erf}(z)$$

شکل ۱-۵ الف نشان‌دهنده منحنی تابع خطای z و مکمل آن برحسب z است.
 شکل ۲-۵ الف نشان‌دهنده منحنی مکمل تابع خطای z در مقیاس لگاریتمی است.



شکل ۱-۵ الف تابع خطا و مکمل تابع خطای .



شکل ۲-۵ الف مکمل تابع خطا در مقیاس لگاریتمی .

تابع خطا برای مقادیر کوچک z (تا حدود ۰/۵) به شکل زیر قابل تخمین است:

$$\text{erf}(z) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} z$$

مقدار مکمل تابع خطا برای مقادیر بزرگ z به صورت زیر بیان می شود:

$$\text{erfc}(z) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-z^2) \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{2z^3} + \frac{1}{2^2 z^5} - \dots \right)$$

مسائل

۱-۵ در آزمون تعیین ضریب نفوذ اکسیژن در نیتروژن در دمای ۵۰۰K و فشار یک اتمسفر، خطای اندازه گیری دما و فشار به ترتیب ± 1 درجه و $\pm 2\%$ است. با توجه به این دو خطا، گستره خطای اندازه گیری ضریب نفوذ را محاسبه کنید.

۲-۵ ضریب نفوذ D و قابلیت عبوردهی P^* دو معیار برای ارزیابی حرکت یک گاز درون یک جامد هستند. هنگام استفاده از ضریب نفوذ برای محاسبه شار اتمی توسط قانون اول فیک، دانستن تغییرات غلظت گاز درون جامد ضروری است. از این رو قانون اول فیک در حالت پایا برای نفوذ گاز از درون لایه جامد به قرار زیر است:

$$J_m = -D \frac{\Delta C}{l}$$

که در این جا l ضخامت لایه است.

شکل مناسب قانون اول فیک برای محاسبه جریان با استفاده از قابلیت عبوردهی به صورت زیر است:

$$J_m = -P^* \frac{\Delta p}{l}$$

P^* نشان دهنده قابلیت عبوردهی، p فشار و Δp تفاوت فشار گاز در طرفین جامد است.

(الف) برای تبدیل قابلیت عبوردهی به ضریب نفوذ به چه اطلاعات دیگری نیازمندیم؟

(ب) تبعیت حرارتی قابلیت عبوردهی، همانند ضریب نفوذ است:

$$P^* = P_0^* \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right)$$

آیا مقدار عددی Q در رابطه بالا، همانند مقدار متناظر در رابطه ضریب نفوذ است؟ چرا؟

(پ) هم‌اکنون آب کربناته (Seltzer) در بطریهای پلاستیکی فروخته می‌شود. یکی از مشکلاتی که سازنده این بطریها با آن مواجه است، نفوذ دی‌اکسید کربن از دیواره بطری و کاهش فشار گاز درون آن، با گذشت زمان تولید است. برای مثال یک بطری را با فشار گاز اولیه ۳ اتمسفر در نظر بگیرید. پس از گذشت سی روز از زمان تولید فشار گاز دی‌اکسید کربن به ۲/۵ اتمسفر کاهش می‌یابد. فشار درون بطری را پس از گذشت ۹۰ روز از زمان تولید محاسبه کنید. هرگونه فرضی را که در محاسبات در نظر می‌گیرید بیان کنید.

۳-۵ انتهای یک مفتول مسی را با مقدار اندکی مس رادیواکتیو پوشانیده و آن را به مدت صد ساعت در دمای ۱۰۷۳K قرار می‌دهیم. پس از مقطع زنی، فعالیت را در هر مقطع اندازه می‌گیریم. نتایج نرخ شمارش برحسب شمارش در دقیقه (cpm) نسبت به فاصله از انتهای میله به صورت جدول زیر است.

نرخ شمارش (cpm)	$x (10^{-3} \text{ cm})$
۵۰۰۰	۱
۴۸۴۰	۲
۴۴۴۰	۳
۴۰۴۰	۴
۳۵۹۰	۵
۳۰۸۰	۶

پس از ترسیم نتایج، ضریب خودنفوذی مس را در دمای یاد شده، معین کنید.

۴-۵ دو مکعب مسی و برنجی (Cu-۳۰ Zn) را به هم متصل کرده و در محل

فصل مشترک نشانه‌های از یک ماده بی‌اثر می‌گذاریم. پس از نگه‌داری مجموعه در دمای 785°C و به مدت طولانی، سرعت حرکت نشانه‌ها به سمت برنج برابر $2/5 \times 10^{-9} \text{ cm/s}$ تعیین شد (سرعت با زمان تغییر می‌کند). در محل نشانه‌ها ترکیب برابر ۲۲ درصد مولی روی بوده و شیب منحنی غلظت $\partial X_{Zn}/\partial x$ مقدار $4/5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ است. ضریب نفوذ در هم اندازه‌گیری شده، $4/5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ است.

ضریب نفوذ روی و مس را در آلیاژ برنج با ۲۲ درصد مولی روی در دمای 785°C محاسبه کنید.

۵-۵ یک مبدل خورشیدی با استفاده از نفوذ فسفر به درون سیلیسیمی که به‌طور یکنواخت با اتمهای بور غش‌زنی شده است، ساخته می‌شود. اتصال از نوع P-N در عمقی که غلظت بور و فسفر با هم برابر است، ایجاد خواهد شد. غلظت بور درون سیلیسیم برابر 10^{16} اتم در سانتی‌متر مکعب است و در طول نفوذ غلظت اتمهای فسفر در سطح برابر 10^{20} اتم در سانتی‌متر مکعب ثابت نگه‌داشته می‌شود. ضریب نفوذ فسفر در سیلیسیم در دمای مورد نظر حدود $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ است.

(الف) پس از یک ساعت نفوذ، در چه عمقی اتصال p-n به‌وجود می‌آید؟

(ب) پس از چه زمانی اتصال p-n در دو برابر عمق حالت الف ایجاد می‌شود؟

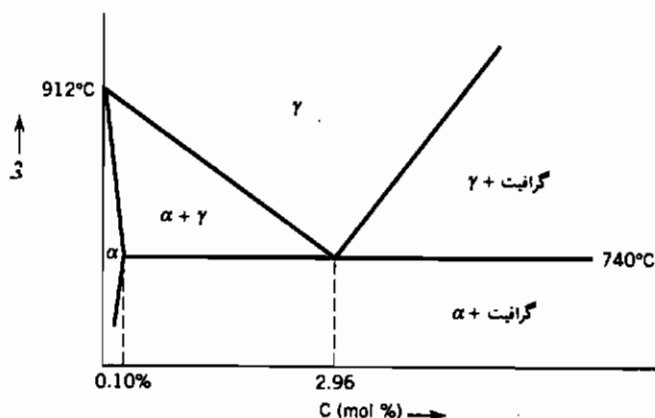
۵-۶ این مسأله در مورد نفوذ حالت پایا در یک آلیاژ آهن-کربن است. بخش مورد نظر نمودار فاز آنها در شکل نشان داده شده است.

یک ورقه فولادی به ضخامت یک میلی‌متر را به‌طوری که کربن در یک وجه آن در مقدار $3/3\% \text{ atm}$ و در وجه دیگر به مقدار صفر تثبیت شده باشد، در دمای 780°C قرار می‌دهیم. در حالت پایا منحنی تغییرات غلظت کربن در طول ورقه را رسم کرده و ترکیب و محل نقاط مهم را ذکر نمایید.

ضرایب نفوذ کربن در شبکه‌های آهن آلفا و آهن گاما در این دما و به ترتیب برابر است با:

$$D = 2/3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\alpha) \text{ برای فريت}$$

$$D = 2/5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (\beta) \text{ برای آستنيت}$$



۷-۵ ضریب نفوذ یون Mg^{2+} در MgO در دو دمای مختلف در جدول زیر ملاحظه می شود:

دما (درجه سانتی گراد)	ضریب نفوذ (cm^2/s)
۱۴۵۰	2×10^{-11}
۱۶۰۰	$1/3 \times 10^{-10}$

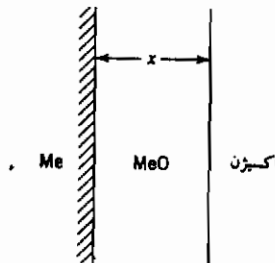
ضریب نفوذ یون Mg^{2+} در دمای 1500°C چیست؟ چه فرضهایی را در محاسبه خود منظور کرده اید؟ منشأ خطاهای ممکن را هنگام محاسبه ضریب نفوذ در خارج از محدوده دمای $1450-1600^\circ\text{C}$ ذکر کنید.

۸-۵ ضریب نفوذ Mg^{2+} در MgO در کوره ای که دما توسط کنترل کننده آن حدود 1450°C تثبیت می شود برابر $2/0 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ تعیین شده است. اگر دقت اندازه گیری دما برابر ۱٪ باشد، دقت تعیین ضریب نفوذ چقدر است؟ انرژی فعال سازی نفوذ Mg^{2+} در اکسید آن برابر 76000 cal/mol است.

۵-۹ اگر یک فلز Me را در محیط اکسیژن داری حرارت دهیم، لایه‌ای از اکسید MeO با نرخ dx/dt روی سطح فلز رشد می‌کند. نرخ رشد توسط نفوذ یونهای O^{2-} یا Me^{2+} در لایه اکسید کنترل می‌شود.

(الف) رابطه‌ای برای ضخامت لایه اکسید براساس ضریب نفوذ جزء نفوذکننده (D) و حجم مخصوص اکسید (\bar{V}_{MeO}) به دست آورید. ضخامت اکسید را در شروع فرایند صفر فرض کنید.

(ب) آزمونی را بیان کنید که با آن بتوان نوع یون نفوذکننده را معین کرد.



۵-۱۰ هلیم در یک حباب کروی از جنس کوارتز در دمای 500°C نگه داری می‌شود. فشار هلیم درون حباب در ابتدا یک اتمسفر و در بیرون آن صفر است. قابلیت نفوذ هلیم درون کوارتز بسیار زیاد است.

(الف) نرخ اتلاف هلیم برحسب گرم در ثانیه در شرایط یاد شده چیست؟

(ب) رابطه‌ای را برای فشار هلیم درون حباب برحسب زمان و عوامل مربوطه (دما، ضریب نفوذ، ضخامت جداره، شعاع حباب و ...) به دست آورید.

(ج) زمان لازم را برای کاهش فشار درون حباب به نصف مقدار اولیه آن محاسبه کنید. داده‌ها:

پوسته حباب کروی بوده و قطر آن ۲۰ سانتی متر است.

ضخامت جداره برابر یک میلی متر است.

ضریب نفوذ هلیم در کوارتز در دمای 500°C برابر $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ است.

حلالیت هلیم در کوارتز در فشار یک اتمسفر و دمای 500°C برابر

$10^{-6} \text{ g/cm}^3 \times 1/8$ بوده و به طور خطی با فشار افزایش می‌یابد.

وزن اتمی هلیوم ۴ است.

۱۱-۵ یک صفحه فولادی را در کوره‌ای با محیط آمونیاک (NH_3) در دمای 540°C قرار می‌دهیم. تجزیه حرارتی آمونیاک باعث شده تا نیتروژن اتمی در فولاد حل شود. غلظت نیتروژن در سطح فولاد به مقدار $0.2\text{ wt}\%$ ثابت است. ضریب نفوذ نیتروژن در دمای یاد شده $7/4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ است.

(الف) پس از گذشت چه زمانی از فرایند نفوذ غلظت نیتروژن در عمق 0.5 mm زیر سطح به $0.44 \text{ wt}\%$ می‌رسد.

(ب) زمانی را که غلظت نیتروژن در عمق یک میلی متر زیر سطح به $0.44 \text{ wt}\%$ می‌رسد، محاسبه کنید.

۱۲-۵ قطعه‌ای از سیلیسیم نوع n حاوی آنتیموان به مقدار یکنواخت $1/44 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ را در نظر بگیرید. برای ایجاد اتصال p-n در عمق $5 \mu\text{m}$ زیر سطح از یک اتم نفوذکننده که غلظت آن در سطح به مقدار معینی، به طور مثال $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ثابت نگه داشته می‌شود، استفاده می‌کنند. اگر ضریب نفوذ اتم نفوذکننده در این فرایند $8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ باشد زمان لازم برای ایجاد اتصال یاد شده را محاسبه کنید.

۱۳-۵ هنگام حرارت دادن فولاد ضدزنگ (حاوی نیکل و کرم) در هوا، لایه اکسید در سطح آن ایجاد می‌شود. افزایش وزن قطعه معیاری برای افزایش ضخامت اکسید است. به طور تجربی رابطه میان این افزایش وزن و زمان اکسایش به صورت زیر معین شده است.

$$(\Delta M)^2 = kt$$

ΔM نشان دهنده افزایش وزن، t زمان اکسایش و k ضریب ثابت است. برای k مقادیر زیر در دماهای مختلف ذکر شده است:

$T^\circ\text{C}$	$k(\text{gr}/\text{cm}^2)^2/\text{s}$
۶۰۰	$1/70 \times 10^{-15}$
۵۰۰	$3/52 \times 10^{-15}$

اگر بخواهیم مقدار k را در دمای 550°C معین کنیم.

(الف) چه رابطه‌ای میان k و T حدس می‌زنید؟ چرا؟

(ب) مقدار k را در دمای 55°C محاسبه نمایید؟

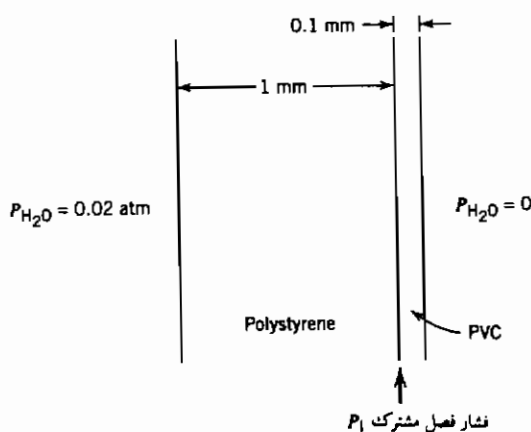
۵-۱۴ یک ورق چندبلوره با ضخامت یک میلی‌متر در معرض هوای مرطوب از یک سو و هوای خشک از سوی دیگر قرار دارد. فشار بخار آب در سوی مرطوب 0.02 atm است. مجموعه در دمای 25°C قرار دارد.

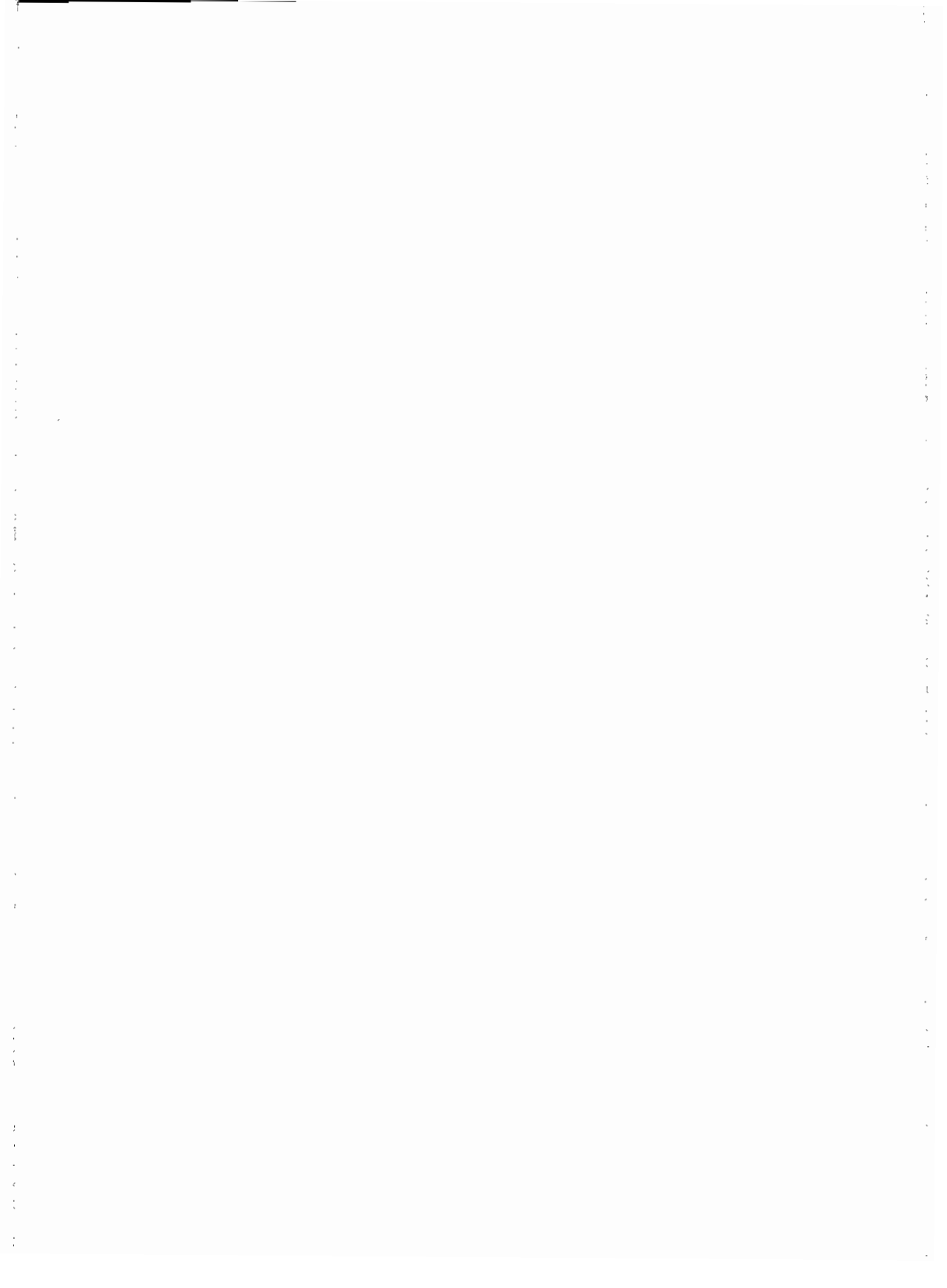
(الف) در حالت پایا و شرایط متعارف (STP) نرخ عبور بخار آب از میان ورق برحسب سانتی‌متر مکعب گاز بر سانتی‌متر مربع جامد در هر ثانیه چیست؟
 (ب) یک وجه ورق را با پلی‌ونیل کلراید (PVC) به ضخامت 1 mm پوشش می‌دهیم. در حالت پایا فشار بخار آب در محل فصل مشترک (P_1) را محاسبه کنید. (به‌نمودار توجه شود).

(پ) نرخ عبور بخار آب از میان این ورق دولایه در حالت پایا چیست؟
 داده‌ها: قابلیت عبوردهی در دمای 25°C :

$$P^* = 1/06 \times 10^{-5} \text{ cm(STP)/cm.s.atm} \quad \text{چندبلوره}$$

$$P^* = 0/27 \times 10^{-5} \text{ cm(STP)/cm.s.atm} \quad \text{PVC}$$





فصل ششم

دگرگونی‌ها

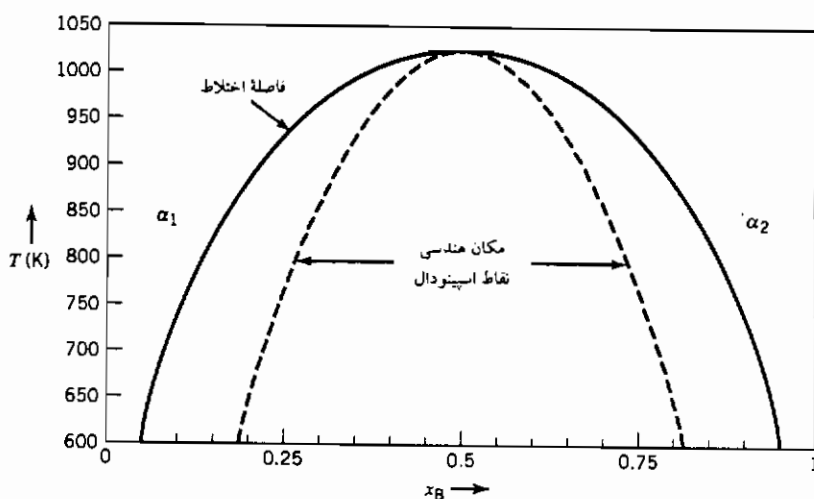
عبارت "هر جسمی باید در نقطه ای پایان پذیرد" آغازگر فصل سطوح بود. در مورد دگرگونی‌ها نیز می‌توان گفت: هر جسمی باید از نقطه‌ای شروع شود. بسیاری از تغییر خواص جامدات در طول فرایند ساخت آنها متأثر از دینامیک دگرگونی‌ها و بخصوص دینامیک مراحل ابتدایی آنست.

دگرگونی‌ها را می‌توان به دو بخش گسترده شامل نفوذی و جایگزینی (غیر نفوذی) تقسیم نمود. برای وقوع دسته نخست محتاج حرکت منفرد هریک اتمها بر مبنای شیب پتانسیل شیمیایی، موسوم به فرایند نفوذ، هستیم. از سوی دیگر در طول دگرگونی‌های جایگزینی، حرکت گروهی اتمها با نمود برشی اتفاق می‌افتد. ایجاد مارتنزیت در فولادها مهمترین مثال تجاری و بارز اینگونه از دگرگونی‌ها بوده و مبین توانایی سختی‌پذیری فولادهاست. این واکنش در سرامیکها نیز مشاهده شده است. توصیف مفصل دگرگونی‌های جایگزینی در منابع متالورژیکی مختلف در دسترس است [۲۰۱].

دگرگونی‌های نفوذی خود به دو زیرگروه تقسیم می‌شود، دگرگونی اسپینودال و دگرگونی که با جوانه زنی فاز جدید و رشد بعدی آن همراه است.

۱-۶ انواع دگرگونی‌های نفوذی

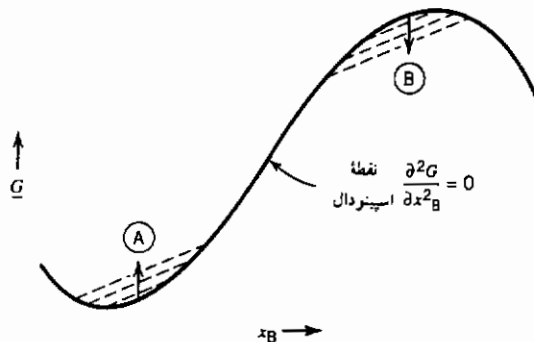
افزون بر صدسال پیش از این، گیس هنگام مطالعه دگرگونی محلول فوق اشباع در دستگاه‌های دوتایی متوجه دو نوع تغییر حالت مختلف شد. دسته نخست که در ابتدا درجه کم ولی وسعت زیاد داشته و دسته دوم که در ابتدا وسعت کم ولی درجه زیاد دارند. نوع اول همانا دگرگونی اسپینودال است. برای آگاهی بیشتر از مبنای این مشاهدات، نمودار فازی شکل ۱-۶ و منحنی متناظر تغییر انرژی آزاد گیس بر حسب ترکیب در دمای 800K را که در شکل ۲-۶ نشان داده شده است، در نظر بگیرید. نقاط عطف منحنی ۲-۶ از صفر قرار دادن مشتق دوم انرژی آزاد نسبت به ترکیب به دست آمده و جداکننده دو بخش محدب و مقعر این منحنی هستند. مکان هندسی نقاط عطف در دماهای مختلف، منحنی نقاط اسپینودال را پدید می‌آورد. اگر محلولی را از بالای فاصله اختلاط تا دمای 800K سریعاً سرد کنیم آنگاه همانند تجزیه یک محلول فوق اشباع به فازهای تعادلی رفتار کرده و درصد این دو فاز مطابق قانون اهرم نسبت به نقاط اسپینودال تعیین می‌شود. اگر ترکیب کلی آلیاژ درون نقاط اسپینودال قرار گیرد، دگرگونی بدون جوانه زنی فاز جدید، به‌طور فزاینده در محدوده وسیعی اتفاق می‌افتد. وقوع دگرگونی در خارج از نقاط اسپینودال نیازمند جوانه زنی فاز جدید است.



شکل ۱-۶ نمودار فازی نشان‌دهنده نقاط اسپینودال و فاصله اختلاط

به منظور تشریح تفاوت مذکور، شکل ۶-۲ که نشان‌دهنده مسیر تغییر انرژی آزاد گیبس را در طول دگرگونی برای دو ناحیه مختلف است، در نظر بگیرید. در ناحیه نخست مشتق دوم مثبت و منحنی محدب است (نقطه A) ولی در ناحیه دوم بعلت مشتق دوم منفی، منحنی مقعر است (نقطه B). در ناحیه مقعر منحنی که متناظر با نقاط درون اسپینودال است، تجزیه بدون افزایش اولیه انرژی آزاد گیبس صورت می‌گیرد. در این حالت هنگام تجزیه ماده اولیه به دو فاز جدید، مجموع انرژی آزاد گیبس فازهای حاصل از انرژی آزاد گیبس فاز اولیه کمتر است و هیچ گونه سدّ انرژی در مقابل وقوع دگرگونی وجود ندارد. این همان واکنشی است که گیبس آن را به صورت درجه کم ولی وسعت زیاد یاد کرده بود. واکنش مذکور اگرچه در محدوده وسیعی اتفاق افتاده ولی تغییرات ترکیب شیمیایی اندک و پیوسته است.

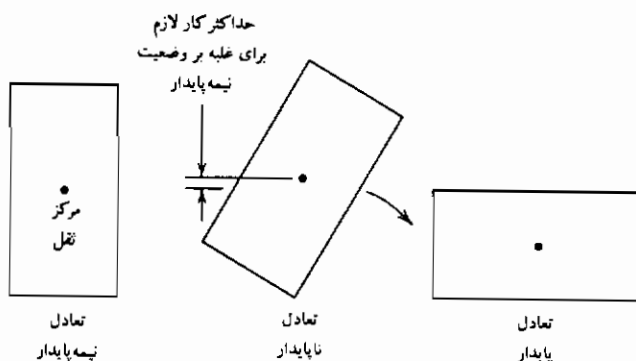
در ناحیه ای که مشتق دوم منحنی مثبت است (نقطه A)، پیش از وقوع دگرگونی برای نیل به حالتی با انرژی آزاد گیبس کمتر، ابتدا انرژی آزاد کلی ماده افزایش می‌یابد. در ابتدا مجموع انرژی آزاد فازهای حاصله بیش از انرژی آزاد محلول اولیه است. این مجموع با پیشرفت واکنش نهایتاً از انرژی آزاد محلول کمتر شده ولی همواره سدّی در مقابل انجام فرایند کلی وجود دارد. این واکنش با جوانه زنی و رشد همراه بوده و گیبس آن را به صورت درجه زیاد ولی وسعت اندک توصیف کرده است.



شکل ۶-۲ مسیرهای مختلف تغییرات G در طرفین نقطه اسپینودال.

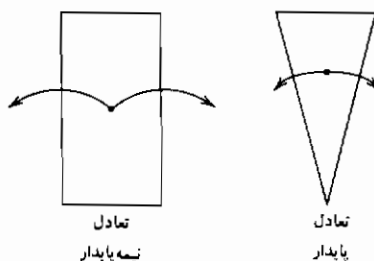
تفاوت سینتیک دگرگونی دو حالت فوق را می‌توان با استفاده از یک قیاس

مکانیکی ملاحظه کرد [۳]. مکعب مستطیل نشان داده شده در شکل ۳-۶ را در نظر بگیرید. تصویر سمت راست نشان دهنده تعادل پایدار قطعه هنگام استقرار روی وجهش است. استقرار قطعه روی قاعده به تعادل "نیمه پایدار" موسوم است چراکه برای افتادن قطعه به مکان تعادل پایدارش نیازمند انجام کار و بلند کردن مرکز ثقلش هستیم.



شکل ۳-۶ تشابه مکانیکی یک فرایند جوانه زنی [۳].

حال تفاوت میان یک مکعب مستطیل و منشور را در شکل ۴-۶ در نظر بگیرید. تعادل غیر پایدار هنگامی است که منشور روی رأس خود در حال توازن قرار دارد. کوچکترین انحرافی از راستای قائم موجب افتادن آن روی وجهش (حالت پایدار) شده و برای شروع این عمل جسم به هیچ گونه کاری نیاز ندارد. مسیر انرژی طی شده توسط قطعه مستطیلی، ویژگی دگرگونی های توام با جوانه زنی را آشکار می سازد. دگرگونی های اسپینودال نیز همانند مسیر انرژی طی شده توسط منشور است. در این فصل ابتدا جوانه زنی تشریح شده و سپس در بخش ۶-۸ دگرگونی های اسپینودال توصیف می شوند.



شکل ۴-۶ نمایش تفاوت تعادل پایدار و نیمه پایدار [۳].

۶-۲ جوانه زنی هموژن

به منظور آغاز بحث تغییرات فازی نوع دوم (دگرگونی‌های غیر اسپینودال)، تغییر انرژی آزاد گیبس را در طول انجماد یک فلز خالص در نظر بگیرید. اختلاف میان انرژی آزاد جامد و مایع (ΔG) نشان‌دهنده نیروی رانش انجماد در دماهای کمتر از نقطه ذوب ماده (T_m) است. اگر گنجایش حرارتی ویژه جامد و مایع را یکسان فرض کنیم آنگاه می‌توان آنتالپی و آنتروپی مولی انجماد را بصورت تابعی از دما دانسته و ΔG را به صورت زیر محاسبه نمائیم:

$$\text{liquid} \rightarrow \text{solid}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

با توجه به برابری ΔH با $-L$ ، که L گرمای نهان ذوب است، می‌توان نوشت:

$$\Delta G = -L + T \frac{L}{T_m}$$

$$\Delta G = \frac{L}{T_m} (T - T_m) \quad (1-6)$$

تغییرات انرژی آزاد گیبس هنگام تشکیل یک ذره جامد کروی به شعاع r از حاصل ضرب حجم ذره در تغییر انرژی آزاد حجمی، ΔG_v به دست می‌آید:

$$\Delta G_{\text{vol}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$$

ΔG_v گویای تغییر انرژی آزاد گیبس در واحد حجم است،

$$\Delta G_v = \frac{1}{V} \frac{L}{T_m} (T - T_m) \quad (2-6)$$

$$\Delta G_{\text{vol}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{1}{V} \frac{L}{T_m} (T - T_m) \quad (3-6)$$

بهنگام تشکیل ذره‌ای به شعاع r باید نقش انرژی سطحی رانیز در نظر گرفت. انرژی سطحی ذره به صورت زیر است:

$$\Delta G_s = 4 \pi r^2 \gamma \quad (4-6)$$

نماد $\gamma = \gamma_s$ نشان دهنده انرژی سطحی میان جامد و مایع است. مجموع این دو تغییر انرژی به قرار زیر است:

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta \underline{G}_v \quad (5-6)$$

بخش اول افزایش انرژی را به دلیل ایجاد یک سطح جدید نشان داده و دومین بخش که منفی است گویای کاهش انرژی آزاد گیبس هنگام انجماد است. تبعیت بخش انرژی سطحی از مربع شعاع ذره و تبعیت بخش دوم از مکعب شعاع موجب شده که مجموع آنها در ابتدا سیر صعودی داشته و سپس با عبور از یک بیشینه، کاهش یابد (شکل ۵-۶). شعاعی که منحنی انرژی آزاد گیبس به مقدار بیشینه خود می‌رسد، بنام شعاع بحرانی جوانه زنی جامد از مایع، r^* موسوم است. ذراتی با شعاع کمتر از r^* کوچک شده و از این راه موجب کاهش انرژی آزاد گیبس می‌شوند. اندازه این ذرات، کوچکتر از مقدار بحرانی برای جوانه زنی است و تنها ذراتی با شعاع بزرگتر از r^* پایدار مانده و رشد خواهند کرد. مقدار انرژی آزاد بحرانی متناظر با r^* ΔG^* است. با استفاده از نمادهای فیزیکی، r^* و ΔG^* به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$r^* \quad \text{when} \quad \left(\frac{\partial \Delta G_r}{\partial r} \right)_T = 0 = 8\pi r \gamma + 4\pi r^2 \Delta \underline{G}_v \quad (6-6)$$

$$r^* = - \frac{2\gamma}{\Delta \underline{G}_v} \quad (7-6)$$

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{\Delta \underline{G}_v^2} \quad (8-6)$$

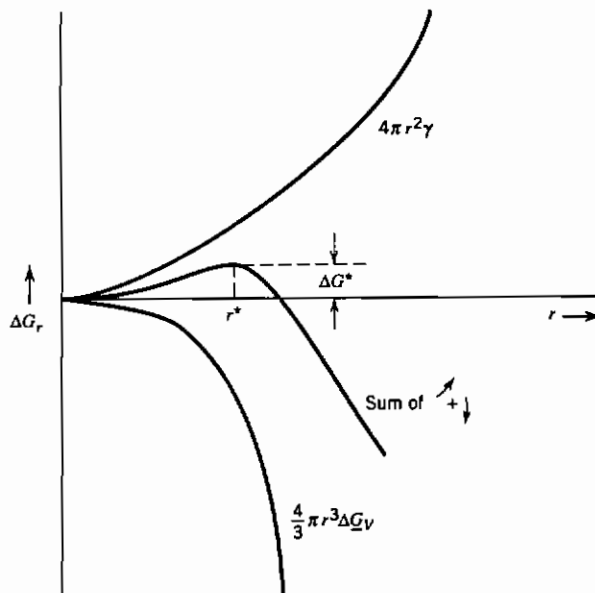
۳-۶ توزیع اندازه جوانه ها

ممکن است این سؤال پیش آید که اصلاً چرا جوانه زنی اتفاق می‌افتد و چگونه جوانه‌هایی با شعاع بیش از r^* در هر زمان شکل می‌گیرند. احتمال وجود ذره ای با شعاع بیشتر از r^* در یک دمای معین را می‌توان با بکارگیری اصول یاد شده در فصل دوم (ترمودینامیک آماری) محاسبه نمود. این احتمال بزرگتر از صفر است. فرض کنید

انرژی آزاد گیبس تشکیل ذره‌ای با شعاع r برابر ΔG_r است که مطابق رابطه ۵-۶ محاسبه می‌شود. حال آنتروپی اختلاط تعداد n_r از این ذرات با n_0 عدد اتم مایع (که در حقیقت ذراتی با شعاع اتمی هستند) را در نظر بگیرید. برای حداقل شدن انرژی آزاد گیبس ترکیب این ذرات:

$$\Delta S_{\text{mix}} = k \ln \frac{(n_0 + n_r)!}{n_0! n_r!} \quad (9-6)$$

$$\Delta G = n_r \Delta G_r - kT[(n_0 + n_r) \ln(n_0 + n_r) - n_0 \ln n_0 - n_r \ln n_r]$$



شکل ۵-۶ تغییرات انرژی آزاد گیبس جوانه زنی با شعاع.

هنگامیکه n_r به مقدار تعادلی خود برسد، $(\partial \Delta G_r / \partial n_r)_T = 0$ صفر شده و می‌توان نتیجه گرفت:

$$\Delta G_r + kT \left(\ln \left[\frac{n_r}{n_0 + n_r} \right] \right) = 0$$

و با توجه به $n_0 \gg n_r$ می‌توان نوشت:

$$\frac{n_r}{n_0} = \exp \left(- \frac{\Delta G_r}{kT} \right) \quad (۱۰-۶)$$

غلظت جوانه های جامد به شعاع r ، درون مایعی که در نقطه ذوبش قرار دارد، توسط رابطه اخیر محاسبه می شود. در این حالت مقدار ΔG_v به دلیل وجود تعادل میان دو فاز جامد و مایع، صفر است و تنها بخش انرژی سطحی را باید در نظر داشت. برای مثال توزیع جوانه های نیکل جامد در نقطه ذوبش، ۱۷۲۵K محاسبه می شود:

$$\frac{L}{T_m} = 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\gamma = 0.25 \text{ J/m}^{-2}$$

$$\underline{V} = 7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$n_0 = \frac{N_A}{\underline{V}} = 8.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

و با توجه به رابطه ۵-۶:

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$$

در نقطه ذوب T_m مقدار ΔG_v صفر است (رابطه ۲-۶)، بنابراین:

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma$$

حال به طور مثال غلظت خوشه هایی با شعاع ۷\AA را در نقطه ذوب حساب می کنیم:

$$\Delta G_r = 4\pi(7 \times 10^{-10})^2(0.25) = 1.54 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$n_r = n_0 \exp \left(- \frac{\Delta G_r}{kT} \right)$$

$$n_r = 8.6 \times 10^{22} \exp \left[- \frac{1.5 \times 10^{-18}}{(1.38 \times 10^{-23})(1725)} \right]$$

$$n_r = 7.3 \times 10^{-6} \text{ clusters/cm}^3$$

جدول ۱-۶ پس از تکرار محاسبات مشابه برای شعاعهای مختلف به دست آمده

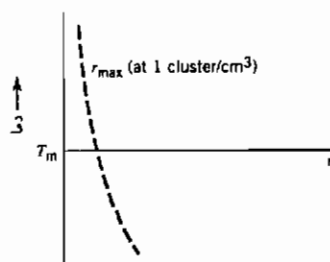
است.

جدول ۶-۱ غلظت محاسبه شده خوشه‌های جامد درون مذاب نیکل^۱ در نقطه ذوبش به تبع اندازه خوشه‌ها.

$r(\text{\AA})$	(خوشه در هر سانتی متر مکعب) n_r
۵	4×10^9
۶	2×10^2
۷	$7/3 \times 10^{-6}$
۸	$1/8 \times 10^{-14}$
۱۰	$4/4 \times 10^{-35}$

۱- مقدار $T - T_m$ مشاهده شده برای نیکل تقریباً ۳۱۹K است.

وابستگی شدید غلظت جوانه‌های جامد به شعاع خوشه‌ها، با توجه به نتایج محاسبه شده در جدول ۶-۱ مشهود است، این وابستگی شدید ما را قادر ساخته تا درباره پیشینه شعاع خوشه در هر دمای معین صحبت کنیم (شکل ۶-۶). با توجه به روابط ۵-۶ و ۱۰-۶، تعیین یک مقدار پیشینه واقعی برای شعاع خوشه در یک دمای مشخص میسر نیست چراکه غلظت محاسبه شده برای هر اندازه دلخواه بیش از صفر است. اما نتایج جدول ۶-۱ ما را متقاعد می‌کند تا برای غلظت‌های کمتر از یک جوانه در سانتی متر مکعب، یک اندازه خاص را معین کنیم. غلظت با کاهش شعاع خوشه‌ها در این محدوده شدیداً کم خواهد شد. از این رو با توجه به شرایط مورد نظر باید یک مقدار غلظت موجه را نظیر یک جوانه در سانتی متر مکعب، انتخاب نمود و شعاع خوشه‌ای را که دارای اندازه حداکثر در این غلظت است، تعیین کرد. شعاع پیشینه محاسبه شده در دمای ذوب نیکل حدود ۶Å است.



شکل ۶-۶ پیشینه شعاع خوشه (r_{max}) به تبعیت از دما.

۴-۶ فوق تبرید

بر اساس روابط ۶-۷، ۶-۸ و ۶-۱۰ می‌توان دمای شروع انجماد مایع را از طریق فرایند جوانه زنی هموژن، محاسبه کرد. برای مثال می‌خواهیم احتمال وجود جوانه‌هایی با شعاع بحرانی را در مذاب نیکل خالص که در فوق تبریدی معادل 10 K زیر نقطه ذوبش قرار دارد، محاسبه کنیم. با استفاده از خواص فیزیکی نیکل که در بخش ۶-۳ یاد شد، شعاع بحرانی چنین جوانه‌هایی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$r^* = - \frac{2\gamma}{\frac{L}{T_m} \frac{1}{V} (T - T_m)} = - \frac{(2)(0.25)}{10 \left(\frac{1}{7 \times 10^{-6}} \right) (-10)}$$

$$r^* = 350 \text{ \AA}$$

انرژی آزاد گیبس این جوانه نیز به قرار زیر است:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{\left[\frac{L}{T_m} \frac{1}{V} (T_m - T) \right]^2}$$

$$\Delta G^* = 1.3 \times 10^{-15} \text{ J}$$

بر اساس رابطه ۶-۱۰ غلظت این جوانه‌ها را به صورت زیر می‌توان نوشت:

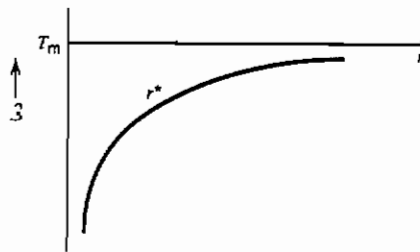
$$n_r = n_0 \exp \left[- \frac{\Delta G^*}{kT} \right] = 8.6 \times 10^{22} \exp \left[- \frac{1.3 \times 10^{-15}}{(1.38 \times 10^{-23})(1715)} \right]$$

$$n_r = (8.6 \times 10^{22})(10^{-24,000})$$

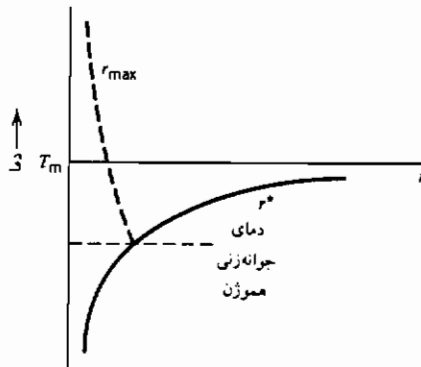
$$n_r \approx 10^{-24,000} \text{ cm}^{-3}$$

با توجه به مقدار بسیار اندک غلظت محاسبه شده با اطمینان می‌توان گفت که جوانه زنی هموژن درون نیکل در دمای 10 K زیر نقطه ذوبش، اتفاق نمی‌افتد. با استفاده از روابط مشابه، محاسبه حداکثر اندازه خوشه‌ها درون نیکل به تبع دما ممکن می‌شود (شکل ۶-۶). باید توجه داشت که واژه "بیشینه" گویای اندازه خوشه‌ای است که غلظت آنها بیشتر از یک عدد در هر سانتی‌متر مکعب است. وابستگی اندازه جوانه به دما نیز با بکارگیری رابطه ۶-۷ محاسبه و در شکل ۶-۷ ترسیم

شده است. شکل ۸-۶ از ترکیب شکل‌های ۶-۶ و ۶-۷ به دست آمده است. دمای وقوع جوانه زنی هموزن از برخورد منحنی‌های شعاع بحرانی و شعاع بیشینه در شکل ۸-۶ حاصل می‌شود. این دما را از طریق انجام محاسبات مکرر براساس مقادیر مختلف فوق تبرید برای نیکل خالص می‌توان به دست آورد. جدول ۲-۶ نشان‌دهنده نتایج این محاسبات است.



شکل ۷-۶ شعاع خوشه بحرانی r^* به تبعیت از دما.



شکل ۸-۶ برهم نهی دو شکل ۶-۶ و ۷-۶.

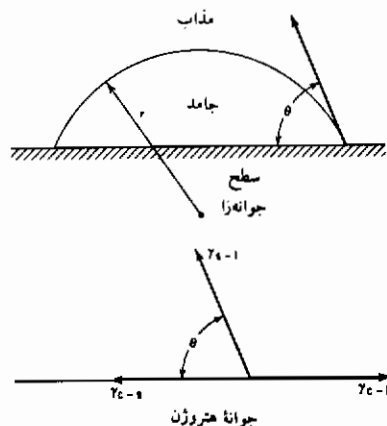
با توجه به جدول ۲-۶ ملاحظه می‌شود که جوانه زنی هموزن در فوق تبریدی حدود $340-350\text{ K}$ اتفاق می‌افتد. حداکثر فوق تبرید تجربی مشاهده شده هنگام انجماد قطرات بسیار ریز مذاب نیکل، 310 K است.

۵-۶ جوانه زنی هتروژن

اگرچه رسیدن به فوق تبریدی فراتر از 300K در نیکل میسر بوده ولی ایجاد واقعی چنین فوق تبریدی نیازمند کنترل دقیق شرایط آزمون تجربی است. در شرایط عملی انجماد با وجود تنها چند درجه فوق تبرید صورت می‌گیرد، این امر به دلیل سهولت انجماد و تشکیل جوانه ها روی سطوحی نظیر انکلوزیونها، ماده منجمد شده، دیواره ظرف نگه‌دارنده مذاب و یا سطوح قالب ریخته‌گری است. برای سهولت انجماد، جوانه جامد باید سطح کاتالیزور را به اندازه معین خیس نماید. شکل ۹-۶ نشان‌دهنده ایجاد جوانه روی چنین سطحی است.

جدول ۶-۲ شعاع و غلظت جوانه های بحرانی به تبع دما در نیکل.

$n^* (\text{cm}^{-3})$	$\Delta G (\text{J})$	$r^* (\text{\AA})$	$T - T_m$
$1.0 \cdot 10^{24}$	$1/3 \times 10^{-15}$	۳۵۰	۱۰
$1.0 \cdot 10^{23}$	$1/3 \times 10^{-17}$	۳۵	۱۰۰
7×10^{-10}	$1/45 \times 10^{-18}$	۱۱/۷	۳۰۰
$1/4 \times 10^{-5}$	$1/24 \times 10^{-18}$	۱۰/۷	۳۲۵
$2/8 \times 10^{-3}$	$1/12 \times 10^{-18}$	۱۰/۳	۳۴۰
۳۷۰۰	$8/2 \times 10^{-19}$	۹/۰	۴۰۰



شکل ۹-۶ سهولت جوانه زنی هتروژن روی یک سطح.

همانند روش بکارگرفته شده در مورد جوانه زنی هموزن در بخش ۶-۲، می‌توان به تحلیل انرژیهای موجود در جوانه زنی هتروژن پرداخت. جوانه ایجاد شده در جوانه زنی هتروژن به شکل کلاهکی کروی بوده (شکل ۶-۹) و انرژی سطحی میان جوانه جامد و مایع، و تغییر انرژی سطحی جوانه‌زا بعلم پوشیدگی آن توسط جوانه‌ها، بخش انرژی سطحی $\Delta G_{\text{surface}}$ را تشکیل می‌دهند. در ادامه بحث چگونگی محاسبه بخش انرژی سطحی ذکر می‌شود:

$$\text{سطح جامد - مایع} = 2\pi r^2(1 - \cos \theta) \quad (۱۱-۶)$$

$$\text{سطح جامد - جوانه‌زا} = \pi r^2(1 - \cos^2 \theta) \quad (۱۲-۶)$$

که در این جا θ شعاع انحناي جوانه‌هاست. پس می‌توان نوشت:

$$\Delta G_{\text{surface}} = 2\pi r^2(1 - \cos \theta)\gamma_{s-l} + \pi r^2(1 - \cos^2 \theta)(\gamma_{c-s} - \gamma_{c-l}) \quad (۱۳-۶)$$

نمادهای γ_{s-l} ، γ_{l-c} ، γ_{s-c} به ترتیب انرژی فصل مشترک جامد - مایع، جامد - جوانه‌زا و مایع - جوانه‌زا است.

با دانستن رابطه میان انرژیهای سطحی می‌توان عباراتی را که جوانه‌زا در آنها شرکت دارد به صورت انرژی فصل مشترک جامد - مایع بیان کرد (بخش ۴-۱۰):

$$\gamma_{c-l} = \gamma_{c-s} + \gamma_{s-l}(\cos \theta)$$

تغییر انرژی آزاد حجمی از حاصل ضرب حجم کلاهک در تغییر انرژی آزاد ویژه $\Delta \underline{G}_v$ ، به دست می‌آید. حجم کلاهک با استفاده از شعاع انحنا و زاویه تماس به صورت زیر عنوان می‌شود:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \left\{ \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right\} \quad (۱۴-۶)$$

یا

$$\Delta G_{\text{volumetric}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta \underline{G}_v f(\theta) \quad (۱۵-۶)$$

که مقدار $f(\theta)$ به قرار زیر است:

$$f(\theta) = \left\{ \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right\} \quad (۱۶-۶)$$

همانند روش ذکر شده در بخش ۶-۲، نتایج زیر را می‌توان به دست آورد:

$$r^* = -\frac{2\gamma_{s-1}}{\Delta G_v} \quad , \quad \Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma_{s-1}^3}{\Delta G_v^2} f(\theta) \quad (17-6)$$

باید توجه داشت که r^* در جوانه زنی هتروژن همانند هموژن است ولی انرژی آزاد گیبس بحرانی ΔG^* به شدت تابع قابلیت خیس شدن سطح جوانه‌ها توسط جوانه‌هاست. کوچکتر شدن مقدار ΔG^* به معنای کاهش سد انرژی فعال‌سازی برای جوانه‌زنی است و جوانه زنی آسانتر صورت می‌پذیرد. با در نظر گرفتن مقدار $f(\theta)$ شدت اثر فوق را مطابق جدول ۶-۳ می‌توان ملاحظه کرد. مقدار $f(\theta)$ از نسبت حجم جوانه کلاهکی شکل هتروژن به حجم جوانه کروی هموژن به دست می‌آید. شعاع انحناى هر دو جوانه یکسان است.

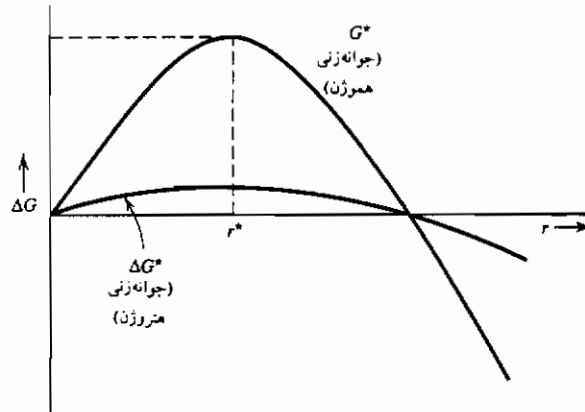
جدول ۶-۳ مقادیر $f(\theta)$ که نشان‌دهنده شدت کاهش انرژی فعال‌سازی با افزایش قابلیت خیس‌کنندگی جوانه‌هاست.

$f(\theta)$	θ°
۰/۵	۹۰
۰/۱۶	۶۰
$1/3 \times 10^{-2}$	۳۰
$7/0 \times 10^{-4}$	۱۰

شکل ۶-۱۰ نشان‌دهنده تغییرات ΔG با شعاع انحناى جوانه‌ها بوده و گویای اثر خیس شدن بر سد انرژی آزاد گیبس برای انجام جوانه‌زنی است.

انرژی آزاد گیبس بحرانی برای جوانه زنی وابسته به حجم جوانه‌هاست. این وابستگی را با در نظر گرفتن جوانه‌ای به شکل کلاهک کروی با شعاع r می‌توان نشان داد. انرژی آزاد گیبس برای جوانه زنی وابسته به انرژی فصل مشترک و تغییرات انرژی آزاد حجمی است و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\Delta G_r = \alpha r^2 \gamma + \beta r^3 \Delta G_v \quad (18-6)$$



شکل ۶-۱۰ تغییرات ΔG با r برای جوانه‌زنی هموژن و مقایسه آن با جوانه‌زنی هتروژن.

خصوصیات هندسی جوانه مقادیر α و β را معین می‌کنند. انرژی سطحی، γ نیز مقدار میانگین انرژی سطحی جوانه است و با توجه به عوامل هندسی مشخص می‌شود. حجم جوانه βr^3 است. برای تعیین r^* می‌توان نوشت:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_r}{\partial r} \right)_T = 0$$

$$2\alpha\gamma r^* + 3\beta r^{*2}\Delta G_v = 0$$

$$r^* = -\frac{2\alpha}{3\beta\Delta G_v}\gamma \quad \text{یا} \quad \alpha = -\frac{3\beta\Delta G_v}{2\gamma}r^* \quad (۱۹-۶)$$

با جایگزینی این مقادیر در رابطه ۶-۱۸ خواهیم داشت:

$$\Delta G_r^* = -\frac{3\beta\Delta G_v r^*}{2}(r^*)^2 + \Delta G_v\beta(r^*)^3$$

$$\Delta G_r^* = -\frac{1}{2}\beta(r^*)^3\Delta G_v$$

$$\Delta G_r^* = -\frac{1}{2}V^*\Delta G_v \quad (۲۰-۶)$$

که در این جا V^* حجم جوانه های بحرانی است.

با در نظر گرفتن تحلیل مذکور می‌توان گفت؛ هر عاملی که حجم جوانه‌ها را کمتر

کند موجب کاهش انرژی آزاد بحرانی تشکیل جوانه ها شده و از این رو احتمال جوانه زنی افزایش خواهد یافت .

۶-۶ نرخ جوانه زنی

سرعت جوانه زنی در یک دگرگونی با توجه به غلظت جوانه های بحرانی و سرعت فعال شدن آنها از طریق پیوستن اتمها یا مولکولهایی به سطح جوانه ها، معین می شود. این مطلب را به گونه زیر می توان بیان کرد :

$$\dot{N} = \nu n_s n^* \quad (۲۱-۶)$$

که در این جا n^* نشان دهنده غلظت جوانه بحرانی، n_s تعداد اتمها یا مولکولهای سطحی جوانه ها و η تواتر برخورد مولکولها با جوانه است .

هنگام تشکیل جوانه از بخار (گازایده آل)، رابطه لانگمویر در بخش ۲-۱۲، مقدار تواتر برخورد را ارائه می دهد. از این رو نرخ جوانه زنی را به صورت زیر می توان نوشت :

$$\dot{N} = \frac{\alpha_c P}{(2\pi mkT)^{1/2}} A^* n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (۲۲-۶)$$

که A^* مساحت جوانه های بحرانی است .

هنگام وقوع دگرگونی در فازهای چگال، تواتر برخورد در فصل مشترک جوانه ها به صورت زیر بیان می شود :

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_M}{kT}\right) \quad (۲۳-۶)$$

نماد η_0 گویای تواتر پرش اتمها یا مولکولها در سطح جوانه و ΔG_m انرژی فعال سازی لازم برای حرکت به سمت جوانه هاست. از این رو سرعت جوانه زنی چنین بیان می شود:

$$\dot{N} = \nu_0 n_s n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_M}{kT}\right) \quad (۲۴-۶)$$

اولین عبارت نمایی در رابطه بالا با کاهش دما زیر دمای تعادلی واکنش،

افزایش می‌یابد. به‌طور مثال انجماد را در نظر بگیرید:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{\left[\frac{L}{T_m} \frac{1}{V} (T - T_m) \right]^2} \quad (۲۵-۶)$$

مقدار ΔG^* در نقطه ذوب T_m بی‌نهایت بوده و $\exp(-\frac{\Delta G^*}{KT})$ صفر است. اما با افت دما مقدار عبارت نمایی افزایش خواهد یافت^۱. از سوی دیگر در صورتی که مقدار انرژی فعال‌سازی، ΔG_m را ثابت فرض کنیم، با افت دما عبارت $\exp(-\frac{\Delta G_m}{KT})$ کاهش می‌یابد. از این‌رو حاصل ضرب این دو عبارت نمایی با کاهش دما از یک بیشینه عبور می‌کند (شکل ۶-۱۱). این ویژگی نرخ جوانه زنی ما را قادر ساخته تا دگرگونی را با سردکردن مناسب ماده متوقف کنیم. این اتفاق با عبور سریع از دمای بیشینه سرعت جوانه‌زنی، به‌طوری‌که فرصت جوانه زنی فار تعادلی موجود نباشد، ممکن خواهد شد.

۱- باید توجه داشت که افزایش عبارت $\exp(-\Delta G^*/kT)$ با کاهش دما به صورت پکنواخت نبوده و

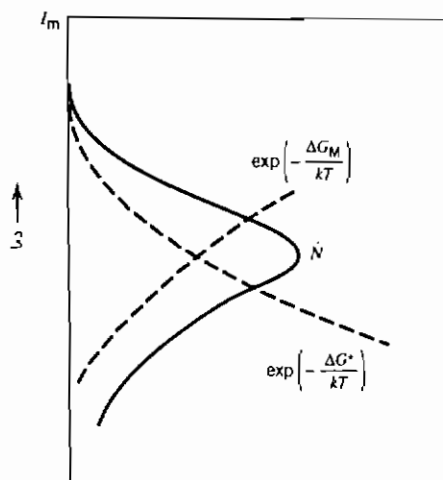
دارای بیشینه‌ای به شکل زیر است:

$$\frac{\Delta G^*}{kT} = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(L^3/T^2)(1/V^2)k} \left(\frac{1}{T} \right) \left(\frac{1}{T - T_m} \right)^2 = K \left(\frac{1}{T} \right) \left(\frac{1}{T - T_m} \right)^2$$

شرط وجود بیشینه:

$$\begin{aligned} \frac{d[\exp(-\Delta G_m/kT)]}{dT} &= 0 \\ \exp \left[-K \left(\frac{1}{T} \right) \left(\frac{1}{T - T_m} \right)^2 \right] \left[\frac{2}{T} \left(\frac{1}{T - T_m} \right)^3 - \left(\frac{1}{T - T_m} \right) \left(\frac{1}{T^2} \right) \right] &= 0 \\ T &= \frac{T_m}{3} \text{ at maximum} \end{aligned}$$

در بیشینه $T = T_m/3$ است.



شکل ۶-۱۱ نرخ جوانه زنی به تبع دما.

۶-۷ رشد فاز دگرگون شده

نیروی رانش دگرگونی و تواتر انتقال مولکولها از فاز مادر به فاز محصول، نرخ رشد محصول یک دگرگونی را تعیین می‌کنند. به طور مثال در مورد انجماد، نیروی رانش دگرگونی، مقدار منفی تغییر انرژی آزاد انجماد ΔG است:

$$-\Delta G = \frac{L}{T_m} (T_m - T) \quad (۶-۲۶)$$

وابستگی تواتر پرش در عرض فصل مشترک جامد - مایع نیز به صورت زیر عنوان می‌شود:

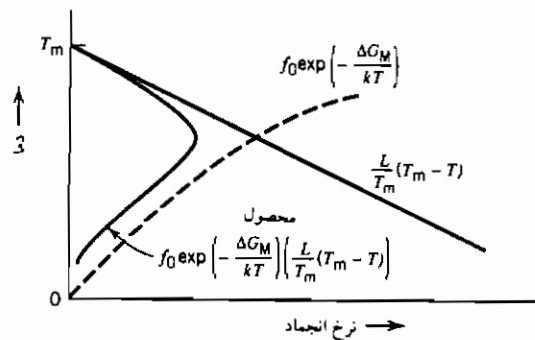
$$f = f_0 \exp \left(-\frac{\Delta G_M}{kT} \right) \quad (۶-۲۷)$$

که در این جا ΔG_M انرژی فعال سازی لازم برای عبور از عرض فصل مشترک جامد - مایع است. حاصل ضرب دو عبارت اخیر، به رابطه زیر منتهی می‌شود:

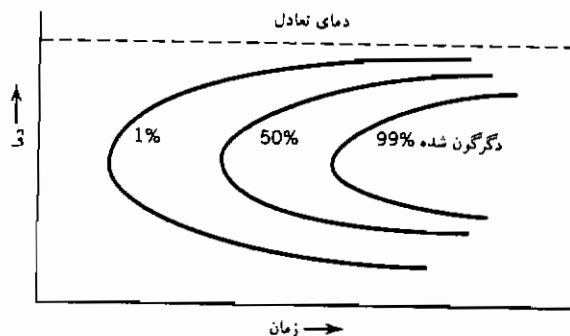
$$\text{نرخ انجماد} = f_0 \exp \left(-\frac{\Delta G_M}{kT} \right) \left(\frac{L}{T_m} \right) (T_m - T) \quad (۶-۲۸)$$

با افت دما نیروی رانش افزایش ولی تواتر پرش کاهش می‌یابد. وابستگی

متضاد این دو عامل به دما موجب شده تا تبعیت نرخ رشد از دما، دارای بیشینه باشد (شکل ۶-۱۲). وابستگی جوانه‌زنی فاز جدید و نرخ رشد آن به دما، باعث تبعیت شدید نرخ دگرگونی از دما خواهد شد. نتایج حاصل از مطالعه دگرگونی‌ها اغلب به صورت نمودارهایی بیان شده که در آنها زمان لازم برای انجام مقدار معینی دگرگونی براساس دمای دگرگونی رسم می‌شود. شکل ۶-۱۳ نشان‌دهنده شمایل عمومی این نمودارهاست. این منحنیها را اغلب با عنوان منحنی زمان - دما - دگرگونی (TTT) یا منحنی "C" یاد کرده که به دلیل تشابه شکل آنها با حرف C است.



شکل ۶-۱۲ نرخ انجماد به تبعیت از دما.



شکل ۶-۱۳ یک نمودار TTT.

نمودارهای TTT نشان می‌دهند با سریع سرد کردن ماده می‌توان دماغه منحنی را طوری پشت سر گذارده که از انجام دگرگونی پرهیز شود. در این حالت امکان دسترسی به دمایی که سرعت استحاله بسیار کم است، میسر خواهد شد. این ویژگی، حضور ساختارهای غیر تعادلی نظیر شیشه‌های سیلیکاتی و فلزات بی‌شکل را توجیه می‌کند.

۶-۸ دگرگونی‌های اسپینودال

در بخش ۶-۱ از دو گونه مختلف دگرگونی‌های نفوذی شامل اسپینودال و آنهایی که با جوانه زنی آغاز می‌شوند، یاد شد. شکل‌های ۶-۲ الی ۶-۴ به صورت ترسیمی نشانگر تفاوت میان این دو گونه هستند. جوانه زنی در بخش ۶-۲ تشریح شد و هم‌اکنون به بررسی مبانی تجزیه محلول‌های هموژن توسط سازوکار اسپینودال خواهیم پرداخت. در ابتدا بخاطر داشته باشید که بحث ما در مورد تجزیه یک محلول فوق اشباع به فازهای تعادلی آنست. این محلول بعلت سرد شدن تا درون ناحیه فاصله عدم اختلاط، بحالت فوق اشباع است و با توجه به دستگاه دوتایی مورد نظر، نهایتاً به مخلوطی از دو فاز تجزیه خواهد شد. نخست تغییر انرژی آزاد گیبس در یک محلول فوق اشباع هموژن را هنگام وقوع نوسانات ترکیب شیمیایی آن، در نظر بگیرید. برای این منظور ترکیب کلی محلول را C_0 فرض نموده که به دو بخش با ترکیبهای $C_0 + \delta C$ و $C_0 - \delta C$ تفکیک می‌شود، هنگام این تفکیک مقدار نوسان موضعی از ترکیب اولیه $\pm \delta C$ خواهد بود. با بسط سری تیلور می‌توان انرژی آزاد گیبس محلولی را با ترکیب نزدیک به C_0 به دست آورد:

$$G_{C_0+\delta} = G_{C_0} + (\pm \delta C)G'_{C_0} + \frac{1}{2}(\pm \delta C)^2 G''_{C_0}$$

با توجه به تعریف مشتقات زیر:

$$G'_{C_0} = \left(\frac{\partial G}{\partial C} \right)_{C_0}, \quad G''_{C_0} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial^2 C} \right)_{C_0}$$

هنگام نوسان ترکیب، تغییر انرژی آزاد گیبس به قرار زیر است:

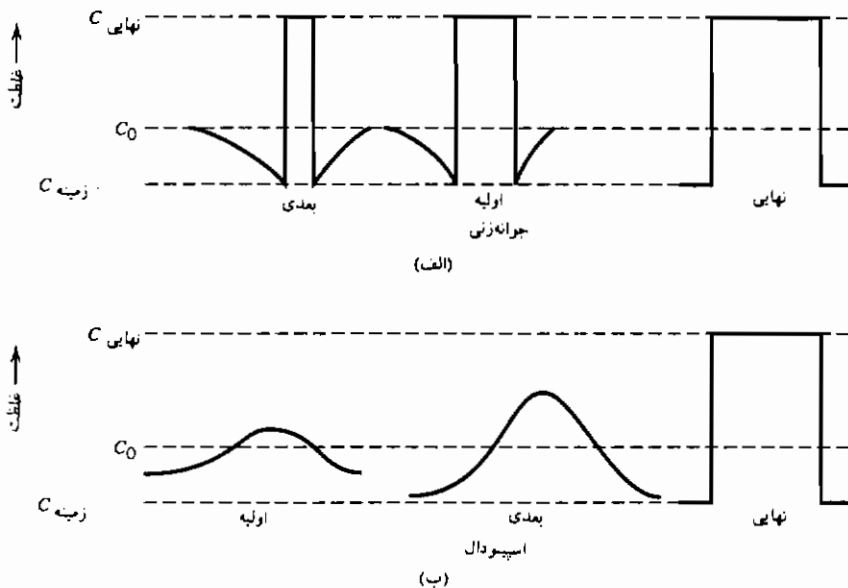
$$\Delta G = G_{C_0 \pm \delta C} - G_{C_0}$$

$$\Delta G = \frac{1}{2}[(\delta C)G'_{C_0} + \frac{1}{2}(\delta C)^2 G''_{C_0}] + \frac{1}{2}[(-\delta C)G'_{C_0} + \frac{1}{2}(-\delta C)^2 G''_{C_0}]$$

$$\Delta G = \frac{1}{2}(\delta c)^2 G''_0 \quad (۶-۲۹)$$

از این رو اگر مشتق دوم G نسبت به ترکیب مثبت باشد آنگاه ΔG ناشی از نوسان نیز مثبت بوده و نوسان محکوم به فناست. این امر نشان می‌دهد که محلول در حالت شبه پایدار است و نه در حالت ناپایدار. تجزیه محلول شبه پایدار با تشکیل جوانه‌های فاز جدید انجام می‌شود.

حال اگر مشتق دوم G نسبت به ترکیب منفی باشد آنگاه ΔG ناشی از نوسان نیز منفی بوده و بر شدت نوسانات افزوده خواهد شد. در این حالت محلول ناپایدار است و تجزیه اسپینودال اتفاق می‌افتد. تفاوت پروفیل غلظتی در طول تشکیل فاز جدید از محلول فوق اشباع بدو طریق اسپینودال و جوانه زنی را می‌توان در شکل ۶-۱۴ ملاحظه کرد [۳].



شکل ۶-۱۴ تغییرات منحنی غلظت با گذشت زمان دگرگونی برای فرایندهای
الف) جوانه زنی و رشد ب) اسپینودال.

براساس مطالب اولیه‌ای که قبلاً در مورد تجزیه اسپینودال گفته شد، محصول این

تجزیه از نظر اندازه محدودیتی نداشته و ابعاد مشخصی نیز برای آن قابل ذکر نیست. اما عملاً در تجزیه های اسپینودال ما شاهد یک طول موج یا ابعاد مشخصه هستیم. تفاوت انرژی آزاد یک اتم حاضر در شیب غلظتی با انرژی آزاد یک اتم حاضر در محلولی با ترکیب شیمیایی یکنواخت، علت این پدیده است [۴]. هیلرت با بکارگیری مدل محلول با قاعده این مطلب را نشان داد. با توجه به روابط حاصل، برای حالت یک بعدی می توان گفت [۵]:

$$G = N_v \int_v \left[\underline{G}_c + \kappa \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dv \quad (۳۰-۶)$$

که در این جا N_v تعداد اتمها در واحد حجم، $\underline{G}(c)$ انرژی آزاد یک محلول هموژن با ترکیب C به ازای هر اتم، dc/dx شیب غلظتی و κ ثابتی است که هنگام تمایل دو فاز به تفکیک شدن مثبت است.

با توجه به رابطه ۶-۳۰ می توان دریافت انرژی آزاد حجم معینی از یک محلول که در یک شیب غلظتی قرار گرفته، متشکل از دو عبارت است. عبارت اول انرژی آزاد این حجم برای یک محلول هموژن با ترکیب یکنواخت است و عبارت دوم که وابسته به شیب غلظتی در آن موضع است. این بخش اخیر به "شیب انرژی" موسوم است و مفهوم آن را بسادگی نمی توان حس کرد. ولی با در نظر گرفتن تفاوت انرژی پیوند میان اتمها در یک محلول یکنواخت و در یک ناحیه شیب غلظتی، می توان آن را توجیه نمود. نمونه ای از این محاسبه در ضمیمه ۶ الف آورده شده است.

پس از قرار دادن بسط تیلور $\underline{G}(c)$ در معادله ۶-۳۰ و با توجه به حذف عبارات زوج آن در یک محیط همسانگرد می توان گفت:

$$\Delta G = N_v \int_v \left[\frac{1}{2} G''_0 (\delta c)^2 + \kappa \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dv \quad (۳۱-۶)$$

نماد G''_0 گویای مشتق دوم G نسبت به غلظت در C_0 است.

با توجه به مقدار منفی G''_0 در ناحیه درون اسپینودال و رابطه ۶-۳۱ واضح

است تجزیه اسپینودال هنگامی اتفاق می‌افتد که ΔG کلی منفی باشد، یا به بیان دیگر^۱:

$$\frac{1}{2} \left| G''_{c_0} \right| (\delta c)^2 > \kappa \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \quad (۳۲-۶)$$

براساس رابطه ۳۲-۶ یک مقدار کمینه را برای نوسان δC می‌توان معین کرد که کمتر از آن نوسان ناپایدار است. یکی از حلهای معادله ۳۱-۶ به صورت موج است. حال یک نوسان ترکیب شیمیایی را به اندازه δC در امتداد محور طولها به شکل موج زیر در نظر بگیرید:

$$c - c_0 = \delta c = A \cos \beta x \quad (۳۳-۶)$$

که در این جا $\beta = 2\pi/\lambda$ است.

با جایگزینی δC در رابطه ۳۱-۶ توسط مقدار متناظر رابطه ۳۳-۶ و در نظر

داشتن تساوی $\int_0^\pi \sin^2 ax \, dx = \int_0^\pi \cos^2 ax \, dx = \pi/2$ می‌توان گفت:

$$\frac{\Delta G}{V} = \frac{\pi A^2}{A} [G''_{c_0} + 2\kappa\beta^2] \quad (۳۴-۶)$$

عبارت G''_{c_0} در درون ناحیه اسپینودال منفی است. شرط ناپایداری محلول هموزن مورد نظر و تجزیه آن به صورت اسپینودل، $\Delta G < 0$ است. از این رو مقدار بحرانی β هنگامی است که $\Delta G = 0$ باشد:

$$\beta_c = \left[-\frac{1}{2\kappa} G''_{c_0} \right]^{1/2} \quad (۳۵-۶)$$

در صورتی که β از مقدار بحرانی β_c بیشتر باشد ($\lambda < \lambda_c$)، آنگاه تجزیه اسپینودال ممکن نخواهد شد. بنابراین طول موج بحرانی به قرار زیر است:

۱- رابطه فوق می‌تواند دارای عبارات دیگری نظیر انرژی الاستیک نیز باشد. در این حالت فصل مشترک میان فاز مادر و ناحیه ای که در آن نوسان غلظتی رخ می‌دهد باید به صورت هم‌سیم (کوهریت) توأم با کرنش باشد. این مطلب در مرجع پنجم بحث شده است. با وجود اهمیت انرژی کوهرنسی، محاسبه اندازه کمینه فاز جدید وابسته به آن نخواهد بود.

$$\lambda_c = \left[\frac{-8\pi^2\kappa}{G''_{c_0}} \right]^{1/2} \quad (۳۶-۶)$$

هنگامی که $\lambda_c < \lambda$ باشد، نوسانات اسپینودال فروکش می‌کند. در این شرایط محلول به صورت غیراسپینودال به حالت تعادلی خود تجزیه خواهد شد.

با ادامه عملیات فوق می‌توان سرعت دگرگونی اسپینودال را بررسی کرد [۵۳]. دامنه یک نوسان سینوسی به صورت زیر قابل بیان است:

$$A(\beta, t) = A(\beta, 0) \exp[R(\beta)t] \quad (۳۷-۶)$$

که در این جا عامل تقویت $R(\beta)$ ، به قرار زیر است:

$$R(\beta)t = - \frac{B\beta^2}{N_v} [G''_{c_0} + 2\kappa\beta^2] \quad (۳۸-۶)$$

نماد B گویای تحرک، $A(\beta, t)$ دامنه نوسانی با طول موج β در زمان t ، و $A(\beta, 0)$ دامنه اولیه در زمان $t = 0$ است.

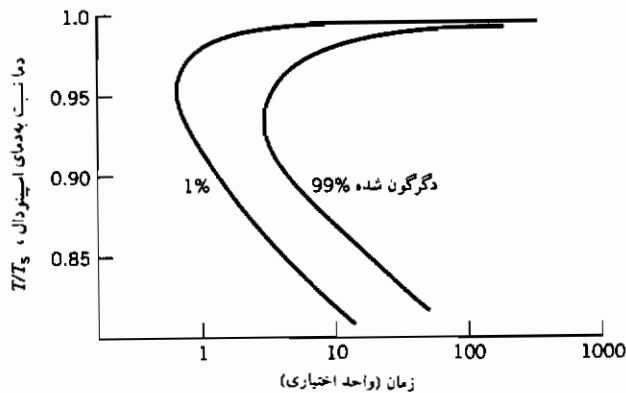
بر مبنای معادله ۳۸-۶ هنگامیکه $|G''_{c_0}| > 2\kappa\beta^2$ باشد مقدار $R(\beta)$ مثبت است.

بخاطر داشته باشید علامت G''_{c_0} درون ناحیه اسپینودال منفی است. اگر

باشد آنگاه عامل تقویت منفی است و نوسان با گذشت زمان فروکش می‌کند.

عامل تقویت تابع طول موج β بوده و هنگام تساوی $\lambda_c = \sqrt{2} \lambda$ دارای یک بیشینه در β_m است. سرعت دگرگونی اسپینودال را همانند حالت جوانه زنی و رشد، می‌توان به صورت یک نمودار TTT (یا منحنی C) مطابق شکل ۶-۱۵ بیان کرد [۷].

دگرگونی‌های اسپینودال در دستگاه‌های فلزی، سرامیکی [۴۳] و پلیمری [۸] مشاهده شده‌اند.



شکل ۶-۱۵ نمونه‌ای از نمودار TTT برای تجزیه اسپینودال.

مراجع

1. Porter, D. A., and Easterling, K. E., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, second edition, Chapman and Hall, London, 1992.
2. Massalski, T. B., *Phase Transformations*, pp 433-483, American Society for Metals, 1968.
3. Cahn, J. W., *Trans. A.I.M.E.*, 242, 166 (1968).
4. Hillert, M., *Acta Met.*, 9, 525 (1961).
5. Cahn, J. W., and Hilliard, J. E., *J. Chem. Phys.*, 28, 258 (1958).
6. Kingery, W. D., Bowen, H. K., and Uhlmann, D. R., *Introduction to Ceramics*, second edition, Wiley, New York, 1976.
7. Huston, E. L., Cahn, J. W., and Hilliard, J. E., *Acta Met.*, 14, 1053 (1966).
8. "Structure and Properties of Polymers," *Materials Science and Technology*, Vol. 12, VCH Publishers, Weinheim, Germany, 1993.

پیوست ۶ الف

شیب انرژی در محلول باقاعده

از رابطه ۶-۳۰ می‌توان چنین استنباط نمود که انرژی آزاد گیبس یک اتم در محلولی با ترکیب یکنواخت با انرژی آزاد آن اتم در یک شیب غلظتی یکسان نیست. با توجه به این معادله عبارت شیب انرژی را که متناسب با dC/dX است، باید

به عبارت انرژی آزاد اتم حاضر در یک محلول یکنواخت اضافه نمود.

$$G = N_v \int_v \left[\underline{G}_c + \kappa \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dv \quad (30-6)$$

که در این جا $\underline{G}(c)$ انرژی آزاد اتمی یک محلول هموزن با ترکیب C و شیب غلظتی dC/dX است.

در محلول با قاعده، با در نظر گرفتن اثرات اندرکنش اتمهای همسایه یک اتم حاضر در شیب غلظتی روی انرژی آن اتم می خواهیم علت پیدایش عبارت شیب انرژی را توسط محاسبات جاری بیان کنیم. برای این منظور تنها به بخش انرژی در محلول با قاعده نیاز داشته و به بخش آتروپی نیازی نیست.

انرژی یک اتم درون محلول با قاعده دوتایی با ترکیب یکنواخت C و عدد هم آرایشی Z برابر $C\omega(1-C)$ بوده که نماد ω برابر $Z(E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}))$ است. بهتر است انرژی اتم را به صورت $Zc(1-c)\Delta E$ در نظر بگیریم که $\Delta E = (E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}))$ است.

حال اتمی را روی صفحه فشرده یک ساختمان تنگ بسته با عدد هم آرایشی ۱۲، در نظر بگیرید. تعداد همسایه های این اتم در این صفحه فشرده ۶ عدد است و تعداد ۳ همسایه نیز در هر یک از دو صفحه فشرده مجاور قرار دارند. انرژی اتم مورد نظر از مجموع انرژی پیوندهای آن با دوازده اتم همسایه اش به دست می آید.

حال اگر این اتم روی صفحه ای با غلظت c_0 قرار گرفته باشد، آنگاه غلظت اتم محلول در صفحه فشرده سمت راست آن $c_0 + \frac{dc}{dx}\Delta x$ و غلظت صفحه سمت چپ $c_0 - \frac{dc}{dx}\Delta x$ خواهد بود. فاصله بین صفحات فشرده Δx و مقدار شیب غلظتی dc/dx است. از این رو تفاوت غلظت میان دو صفحه فشرده مجاور $\Delta c = \frac{dc}{dx}\Delta x$ خواهد بود. انرژی چنین اتمی که در یک شیب غلظتی قرار دارد به صورت زیر محاسبه می شود:

$$E = 6[c(1-c)\Delta E] + 3[(c + \Delta c)(1 - (c + \Delta c))\Delta E] + 3[(c - \Delta c)(1 - (c - \Delta c))\Delta E]$$

$$E = 6[c(1-c)\Delta E] + 6[c(1-c) + (\Delta c)^2]\Delta E$$

$$E = 12[c(1-c)\Delta E] + 6(\Delta c)^2\Delta E$$

$$E = 12[c(1 - c)\Delta E] + 6 \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 (\Delta x)^2 \Delta E$$

عبارت نخست مجموع فوق و $\Delta x(1-c)12$ ، نشان‌دهنده انرژی اتمی است که در یک محلول با ترکیب یکنواخت c قرار دارد. عبارت دوم نیز گویای مقدار انرژی شیب است.

مسائل

۱-۶ انرژی آزاد گیبس برای ایجاد یک خوشه بلوری کروی شکل را (جوانه جامد) به شعاع ۵ و ۷ و 10 \AA ، در مذاب مس خالص در دمای نقطه ذوبش، محاسبه کنید. دمای ذوب مس 1083°C ، $200 \text{ ergs/cm}^2 = \gamma_{s-1}$ و گرمای گداز آن 3120 کالری بر مول است. حجم مولی مس جامد و مذاب را $7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ فرض کنید.

۲-۶ طبق آزمونهای انجام شده روی جوانه زنی هموژن، ملاحظه شده که می‌توان دمای انجماد فلزات خالص را تا رسیدن عبارت $\Delta G^*/KT$ به مقدار 30 پایین آورد. اگر مس خالص چنین رفتاری بروز دهد، انرژی فصل مشترک جامد - مذاب را با توجه به داده‌های زیر محاسبه کنید.

داده‌ها:

دمای ذوب 1356 K

آنتروپی ذوب $2/29 \text{ cal/mol}$

حجم ویژه $7 \text{ cm}^3/\text{mol}$

حداکثر فوق تبرید مشاهده شده 236 K

۳-۶ شعاع جوانه بحرانی جامد مس را در 236 K زیر دمای ذوبش، با توجه اطلاعات مسأله قبل، محاسبه کنید.

۴-۶ جوانه زنی هموژن آب جامد (یخ) در فوق تبرید 40°C اتفاق می‌افتد.

(الف) شعاع جوانه بحرانی یخ در این دما چیست؟

(ب) چرا انجماد آب جمع شده روی یک سطح، تنها در چند درجه زیر دمای

انجماد (0°C) اتفاق می‌افتد؟

داده‌ها:

انرژی فصل مشترک میان آب و یخ 25 erg/cm^2

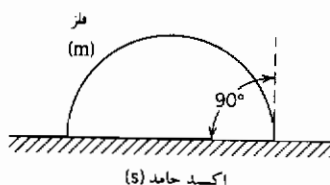
گرمای نهان ذوب یخ 335 J/gr

چگالی یخ 0.92 gr/cm^3

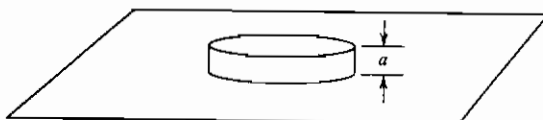
۵-۶ فلز (m) را از بخار (v) به شکل کلاهکی نیمه دایره‌ای روی سطح اکسید (S)، رسوب می‌دهیم. زاویه تماس همان‌گونه که در شکل نشان داده شده، 90° است. (الف) رابطه میان انرژی سطحی جامد (γ_{sv}) و انرژی فصل مشترک فلز و سطح (γ_{sm}) چیست؟

(ب) تابعیت شعاع بحرانی جوانه فلز را از انرژی سطحی فلز (γ_{mv}) و تغییر انرژی آزاد حجمی (ΔG_v) به دست آورید.

(پ) معادله تابعیت انرژی آزاد گیبس جوانه بحرانی را از انرژی سطحی فلز (γ_{mv}) و تغییر انرژی آزاد حجمی (ΔG_v) محاسبه کنید.



۶-۶ قرصهای استوانه‌ای شکل فلزی روی سطح صافی از همان فلز، در حال رشد است. ارتفاع این استوانه‌ها مقدار ثابت (a) باقی می‌ماند. (این مثال می‌تواند گویای رشد یک لایه اتمی باشد). رابطه‌ای را برای شعاع بحرانی استوانه‌ها و تغییر انرژی آزاد بحرانی برای جوانه زنی آنها براساس انرژی فصل مشترک جامد - بخار، آتروپی تصعید و حجم ویژه فلز به دست آورید.



فصل هفتم

سینتیک واکنشها

هم‌اکنون می‌توان از مباحثی که در فصلهای گذشته عنوان شد برای مطالعه نرخ تغییرات در انواع دستگاههای فیزیکی و شیمیایی استفاده کرد. در حقیقت این مطالعه سینتیک واکنشهاست. در این فصل ما سه‌گونه مختلف از واکنشها را در نظر می‌گیریم: واکنشهای هموزن در سیالات، واکنشهای حالت جامد و واکنشهای هتروژن. در یک واکنش هموزن اجزای واکنش‌دهنده و محصولات حاصل همگی یک‌فازند به‌طور مثال دو گاز مختلف با هم واکنش داده و یک محصول گازی پدید می‌آورند. در یک واکنش هتروژن اجزای واکنش‌دهنده و محصولات به‌صورت فازهای مختلف‌اند. ترکیب آلومینیم خالص جامد با گاز اکسیژن و تولید اکسید آلومینیم جامد مثالی از این واکنشها است. اگر کلیه اجزای واکنش‌دهنده و محصولات به‌صورت فاز جامد باشند آنگاه واکنش در حالت جامد است. سینتیک واکنشهای حالت جامد با دو‌گونه دیگر واکنشها متفاوت است زیرا تحرک اجزای واکنش‌دهنده و محصولات بسیار اندک است. تبلور مجدد یک فلز کار سرد شده و تولید دانه‌های عاری از کرنش مثالی برای این دسته از واکنشها است. مثال دیگر رشد کریستالیتها در شیشه‌ها یا پلیمرهای آمورف است. قبل از مطالعه سرعت واکنش برای هر یک از گونه‌های مختلف آن، به یادآوری

اصطلاحات متداول در سینتیک واکنشهای شیمیایی می‌پردازیم.

۷-۱ سرعت یک واکنش

واکنش زیر را که "a" مول ماده A با "b" مول ماده B واکنش داده و "c" مول ماده C و "d" مول ماده D به وجود می‌آورند، را در نظر بگیرید:



در هر زمانی پس از شروع واکنش، تعداد مولهای ماده C به صورت زیر بیان می‌شود:

$$n_C = n_C^0 + c\xi \quad (۷-۲)$$

ξ نشان‌دهنده مقدار پیشرفت واکنش است.

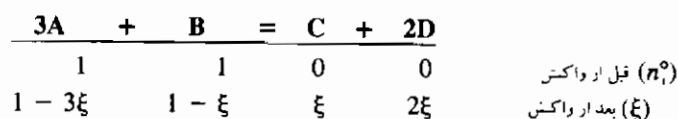
شکل کلی روابط ۷-۱ و ۷-۲ به صورت معادله‌های زیر است.

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (۷-۳ \text{ الف})$$

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad (۷-۳ \text{ ب})$$

ν_i ضریب استوکیومتری بوده که برای اجزای واکنش‌دهنده منفی و برای محصولات مثبت است.

مثال زیر را در نظر بگیرید:



سرعت تغییر ξ با زمان نشان‌دهنده سرعت واکنش (R) است:

$$R = \frac{d\xi}{dt} \quad (۷-۴)$$

سرعت تغییر مقدار مولهای ماده i با زمان را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} \quad (۷-۵)$$

اگر اجزای واکنش شیمیایی درون یک حجم ثابت محصور شده باشند، آنگاه با استفاده از تعریف غلظت می توان رابطه ۵-۷ را به شکل زیر بیان کرد:

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

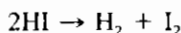
$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (6-7)$$

۲-۷ مرتبه واکنشها

هنگامی که سرعت یک واکنش به صورت تجربی اندازه گیری شود، معمولاً سرعت یا مقدار پیشرفت واکنش را به شکل رابطه زیر نشان می دهند^۱:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad \text{یا} \quad k [A]^\alpha [B]^\beta \quad (7-7)$$

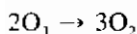
مرتبه واکنش، توان غلظتهای اجزاست (α و β). در این صورت واکنش دارای مرتبه α در رابطه با A، مرتبه β در رابطه با B و یا به طور کلی مرتبه α به علاوه β است. به طور مثال تجزیه یدید هیدروژن به هیدروژن و ید را در نظر بگیرید:



برای واکنش یادشده، سرعت واکنش به طور تجربی به صورت زیر تعیین شده است:

$$-\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{HI}]^2$$

با توجه به این رابطه و تعریف اخیر، این تجزیه یک واکنش مرتبه دوم است. یادآور می شویم که الزاماً رابطه ای میان ضرایب استوکیومتری و مرتبه یک واکنش وجود ندارد. تشکیل اکسیژن از اوزون را در نظر بگیرید:



در صورتی که این تبدیل را به صورت یک واکنش دو مولکولی در نظر بگیریم آنگاه مرتبه واکنش در رابطه با اوزون باید قاعدتاً دو باشد.

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k [\text{O}_3]^2$$

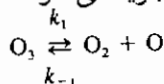
۱- برای نشان دادن غلظت یک جرم همانند C از هر دو نماد [C] و CC استفاده خواهد شد.

در صورتی که اندازه گیری سرعت، نتیجه دیگری را نشان می دهد:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

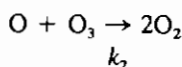
این مطلب نشان می دهد که مسیر پیچیده تری برای تشکیل اکسیژن از اوزون وجود دارد.

از این رو ابتدا فرض می کنیم که اوزون به یک اکسیژن تک اتمی و اکسیژن گازی تجزیه می شود:



سپس می توان فرض کرد که اکسیژن تک اتمی با اوزون واکنش داده و دو مولکول

اکسیژن دو اتمی را پدید می آورد.



در صورتی که واکنش نخست به سرعت پیش رفته و به تعادل برسد آن گاه ثابت

تعادل را می توان چنین نوشت:

$$[O] = K \frac{[O_3]}{[O_2]}$$

که در این جا $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ است (به بخش ۷-۳ مراجعه شود).

و برای واکنش دوم رابطه زیر صادق است:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_3]$$

بنابراین سرعت کلی واکنش مطابق رابطه زیر بیان می شود:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_3] = k_2K \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

روند فوق نشان می دهد که چگونه سرعت اندازه گیری شده یک واکنش، قابل

توجه است. نکته مهمی که باید به آن توجه داشت این است که الزاماً رابطه ای میان مرتبه

و ضرایب استوکیومتری وجود ندارد.

مرتبه واکنش را در رابطه با یک جزء خاص آن، می توان از داده های تجربی

به دست آورد. این داده ها تغییرات غلظت آن جزء با زمان است. برای مثال، واکنش

تشکیل ترکیبی از A و B را در نظر بگیرید. سرعت واکنش توسط رابطه ۷-۷ بیان شود:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = k[A]^a[B]^b$$

می خواهیم مرتبه واکنش را در رابطه با A (یعنی α) با توجه به داده های تجربی

معین کنیم. با فرض این که داده ها از دقت کافی برخوردار باشند، آن گاه شیب منحنی

غلظت A برحسب زمان، $d[A]/dt$ را می توان تعیین کرد. بر طبق رابطه ۶-۶:

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta} \quad (۸-۷)$$

و پس از گرفتن لگاریتم از طرفین آن:

$$\ln \left(- \frac{d[A]}{dt} \right) = \ln k + \beta \ln [B] + \alpha \ln [A]$$

اگر غلظت جزء B در طول انجام واکنش تغییر چندانی نکند، آنگاه شیب منحنی لگاریتم $-d[A]/dt$ برحسب لگاریتم $[A]$ همان مرتبه واکنش در رابطه با A خواهد بود.

۳-۷ ثابت واکنش: و رابطه آن با ثابت سرعت واکنش

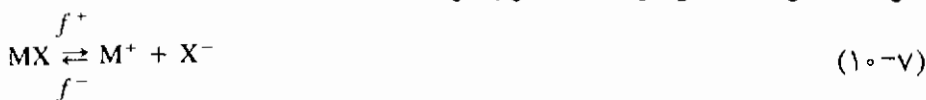
واکنش تفکیک یک مولکول به دو یون سازنده آن را در نظر بگیرید:



ثابت واکنش برحسب غلظتها چنین است (به شرطی که اجزا در یک محلول ایده آل باشند):

$$K = \frac{[M^{+}][X^{-}]}{[MX]} \quad (۹-۷)$$

حال اگر این واکنش را از دیدگاه سینتیک بررسی کنیم آنگاه می توان ثابت سرعتی را در جهت تفکیک و عکس آن تعریف کرد (f^{-} , f^{+}). با فرض این که مرتبه واکنش یک باشد، سرعت تغییر غلظت مولکول MX به قرار زیر است:



$$\frac{d[MX]}{dt} = -f^{+}[MX] + f^{-}[M^{+}][X^{-}] \quad (۱۱-۷)$$

هنگام برقراری تعادل، سرعت تغییر غلظت نمک MX صفر است از این رو:

$$\frac{d[MX]}{dt} = 0 \quad (۱۲-۷)$$

$$f^{+}[MX] = f^{-}[M^{+}][X^{-}] \quad (۱۳-۷)$$

$$\frac{[M^{+}][X^{-}]}{[MX]} = \frac{f^{+}}{f^{-}}$$

که نشانگر تساوی زیر است :

$$\frac{f^+}{f^-} = K_{\text{equilibrium}} \quad (۱۴-۷)$$

نسبت ثابت سرعت رفت به برگشت یک واکنش، ثابت تعادل آن است. به عبارتی دیگر تعادل شیمیایی الزاماً یک حالت سکون نیست و بهتر آن است که آن را به صورت توازن بین سرعتهای رفت و برگشت واکنش در نظر بگیریم. در این حالت غلظت گونه‌های مختلف ثابت مانده ولی ممکن است شکل هر یک از واکنش دهنده‌ها و محصولات با زمان تغییر کند.

حال یک واکنش حالت جامد را در نظر بگیرید، به طور مثال نقایص شاتکی ایجاد یا نابود می‌شوند. این نقایص ممکن است در طول زمان در مواضع مختلف بلور تشکیل شده و یا از بین روند. به هنگام تعادل، حاصل ضرب غلظت جاهای خالی مستقر در محل آنیونها و کاتیونها ثابت است $[V_M'] \times [V_X] = K$. از این رو نرخ تشکیل و نرخ نابودی آنها باید حتماً یکسان باشد.

۴-۷ واکنشهای مرتبه اول

تجزیه ماده A به یک محصول (یا محصولات)، مثال خوبی برای واکنشهای مرتبه اول است. برای سهولت ابتدا حالتی را بررسی می‌کنیم که تنها جهت رفت واکنش مهم باشد. در این حالت سرعت برگشت واکنش (I^-) نسبت به (I^+) قابل صرف نظر است. به عبارتی دیگر اگر ثابت تعادل بزرگ باشد آن‌گاه این واکنش تمایل شدیدی برای تجزیه دارد. با توجه به مرتبه واکنش، رابطه میان سرعت آن و غلظتها چنین است :

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} \quad \text{with } v_A = -1$$

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = - \frac{d[A]}{dt}$$

در صورتی که واکنش مرتبه اول باشد :

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = k[A] \quad (۱۵-۷)$$

از این رو رابطه میان غلظت و زمان با یک رابطه دیفرانسیل ساده بیان می‌شود :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (۷-۱۶)$$

اگر غلظت ماده A در لحظه شروع واکنش $[A_0]$ باشد، به گرفتن انتگرال از معادله اخیر می پردازیم:

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -kt \quad (۷-۱۷)$$

$$[A] = [A_0] \exp(-kt)$$

فروکش گونه های رادیواکتیو مثال خوبی برای این نوع از واکنشها است. در هر زمان دلخواه پس از شروع واکنش، تعداد مولهای گونه های رادیواکتیو (N)، را با توجه به تعداد مولهای اولیه آن (N_0) می توان چنین به دست آورد:

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (۷-۱۸)$$

که در این جا λ ثابت فروکش نامیده می شود.

اگر از رابطه ۷-۱۸ لگاریتم گرفته و لگاریتم طبیعی تعداد مولهای حاضر در هر زمان را بر حسب زمان رسم کنیم، منحنی حاصل خط راستی با شیب $-\lambda$ است.

$$\ln N = \ln N_0 - \lambda t$$

برای مواد رادیواکتیو، غالباً ثابت فروکش را به صورت نیم عمر آن (τ) تعریف کرده، که زمان لازم برای نصف شدن غلظت اولیه آن ماده است. بنابراین اگر N/N_0 برابر نیم باشد آن گاه:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{2} = \exp(-\lambda \tau)$$

$$2 = \exp(\lambda \tau) \quad \text{یا} \quad \lambda = \frac{\ln 2}{\tau}$$

با جایگزینی در رابطه ۷-۱۸:

$$N = N_0 2^{-t/\tau} \quad \text{یا} \quad N = N_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{t/\tau} \quad (۷-۱۹)$$

یکی از کاربردهای رابطه ۷-۱۹ تخمین عمر نمونه های باستانی به دست آمده از کاوشهای باستان شناسی، به کمک کربن است. کربن ۱۴ یکی از ایزوتوپهای رادیواکتیو

کربن با نیمه عمر ۵۷۶۰ سال است. این ایزوتوپ در مناطق بالای جو توسط پرتوهای کیهانی ساخته شده که کاهش آن را بر اثر فروکش رادیواکتیوی جبران می‌کند. موجودات زنده توسط مبادله کربن با محیط، کربن ۱۴ را در سطح معینی نگهداشته تا بتواند تعداد ۱۵/۳ فروپاشی در دقیقه تولید کند. اورگانسیم مرده قادر به تبادل کربن با CO_2 محیط نیست و از این رو بر اثر فروکش رادیواکتیوی، محتوای کربن ۱۴ موجودات مرده با گذشت زمان کاهش می‌یابد. برای مثال می‌خواهیم عمر یک نمونه باستانی را که تعداد ۱۰ فروپاشی در دقیقه به ازای هر گرم کربن خود، انجام می‌دهد برآورد کنیم. با توجه به مرتبه اول واکنش، نرخ فروپاشی با مقدار کربن ۱۴ موجود متناسب است، از این رو:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{10}{15.3} = 0.65$$

با توجه به رابطه ۷-۱۸:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t = \ln 0.65 = -0.43$$

و به کمک تعریف زمان نیمه عمر:

$$\lambda = \ln \frac{2}{1} = \ln \frac{2}{5760} = 1.23 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$$

از این رو عمر نمونه به قرار زیر است:

$$t = \frac{0.43}{1.23 \times 10^{-4}} = 3530 \text{ years,}$$

با در نظر گرفتن دقت محتمل در این اندازه‌گیری، بهتر است بگوییم ۳۵۰۰ سال.

۷-۵ واکنشهای مرتبه اول با سرعتهای رفت و برگشت

در بخش ۷-۴ به بحث پیرامون واکنشهای مرتبه اولی پرداختیم که در انتها تنها سرعت واکنش رفت قابل ملاحظه است، نظیر فروکش رادیواکتیوی. در چنین واکنشی امکان انجام واکنش عکس به طور خودبه خود بعید به نظر می‌رسد. در این بخش ما واکنشهای مرتبه اولی را در نظر می‌گیریم که سرعت هر دو واکنش

رفت و برگشت قابل ملاحظه باشد. در این شرایط سرعت واکنش (ثابت سرعت واکنش) هنگامی که نیروی رانش (کاهش انرژی گیس) در مقایسه با RT کوچک است، در ارتباط با نیروی رانش می‌باشد. فرایندهای جوانه‌زنی و نفوذ از این جمله‌اند. اما در شرایطی که مقدار نیروی رانش نسبت به RT بزرگ است، همانند فروکش رادیواکتیوی یا واکنشهای اکسایش که ΔG بزرگی دارند، سرعت واکنش مستقل از نیروی رانش آن است. واکنش زیر را در نظر بگیرید:



اگر سینتیک مرتبه اول را برای هر دو واکنش رفت و برگشت در نظر بگیریم، آن‌گاه:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -[\dot{A}] = f^+[A] - f^-[B] \quad (۷-۲۱)$$

هنگام تعادل، سرعت تغییرات غلظت A ، $[\dot{A}]$ صفر است پس:

$$\frac{f^+}{f^-} = \frac{[B]_e}{[A]_e} = K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\mu_B^\circ - \mu_A^\circ}{RT}\right)$$

$[A]_e$ مقدار غلظت A هنگام برقراری تعادل است.

با جایگزینی در رابطه ۷-۲۱ نتیجه می‌شود:

$$-[\dot{A}] = f^+ \left([A] - \frac{[A]_e}{[B]_e} [B] \right) \quad (۷-۲۲ \text{ الف})$$

$$-[\dot{A}] = f^+ \left(1 - \frac{[A]_e}{[B]_e} \frac{[B]}{[A]} \right) [A]$$

حال اگر بخواهیم از شکل ساده معادله سرعت، که در بخش ۷-۴ به دست آمد

(معادله ۷-۱۷) استفاده کنیم، پس از جایگزینی می‌توان نوشت:

$$f = f^+ \left(1 + \frac{[A]_e}{[B]_e} \frac{[B]}{[A]} \right) \quad (۷-۲۲ \text{ ب})$$

برای بیان این رابطه براساس تغییرات انرژی گیبس یا پتانسیل شیمیایی واکنش، چنین ادامه می‌دهیم:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A$$

با فرض محلول ایده‌آل:

$$a_A = x_A \quad , \quad x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$$

اگر N_A نشانگر تعداد مولهای A و \underline{V} مقدار حجم باشد، آنگاه غلظت A برابر $[A] = N_A/\underline{V}$ بوده و سپس:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \left\{ [A] \left(\frac{\underline{V}}{N_A + N_B} \right) \right\}$$

عبارت $\underline{V}/(N_A + N_B)$ نشان‌دهنده حجم مولی (\underline{V}) است. با فرض این‌که حجم مولی مواد A و B با حجم مولی کل برابر است، آنگاه:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \{ [A] \underline{V} \}$$

یا

$$[A] = \frac{1}{\underline{V}} \exp \left(\frac{\mu_A - \mu_A^\circ}{RT} \right)$$

روابط یکسان در مورد ماده B صادق است. از این‌رو:

$$\frac{[B]}{[A]} = \exp \left(\frac{\mu_B - \mu_A}{RT} \right) \exp \left(\frac{\mu_A^\circ - \mu_B^\circ}{RT} \right) = \exp \left(\frac{\mu_B - \mu_A}{RT} \right) \exp \left(- \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right)$$

اما:

$$\frac{[B]_e}{[A]_e} = K = \exp \left(- \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right)$$

لذا:

$$\frac{[B]}{[A]} = \exp \left(\frac{\mu_B - \mu_A}{RT} \right) \frac{[B]_e}{[A]_e}$$

با جایگزینی در رابطه ۷-۲۲ ب، نتیجه می‌شود:

$$-[\dot{A}] = f^+ \left\{ 1 - \exp \left(\frac{\mu_B - \mu_A}{RT} \right) \right\} [A]$$

پس ثابت سرعت یک واکنش مرتبه اول چنین است:

$$f = f^+ \left\{ 1 - \exp \left(\frac{\mu_B - \mu_A}{RT} \right) \right\} \quad (۷-۲۳)$$

گاهی رابطه اخیر را براساس نیروی رانش دگرگونی ΔG_r ، یا $\mu_A - \mu_B$ که منهای ΔG واکنش است، بیان می‌کنند:

$$f = f^+ \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{\Delta G_r}{RT} \right) \right\} \quad (۷-۲۴)$$

اگر مقدار نیروی رانش در مقابل RT بزرگ باشد، آن‌گاه از عبارت نمایی رابطه اخیر در مقابل عدد یک می‌توان صرف نظر کرده و سرعت واکنش تقریباً با سرعت واکنش رفت برابر می‌شود.

$$f = f^+ \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{\Delta G_r}{RT} \right) \right\} = f^+ \quad (۷-۲۵ \text{ الف})$$

همان‌طوری که قبلاً گفته شد فروکش رادیواکتیوی مثالی مناسب از این واکنشها است. مثال دیگر اکسایش سیلیسیم و تشکیل دی‌اکسید آن است. مقدار ΔG° واکنش در دمای 900°C حدود $-700/000 \text{ J/mol}$ است. عبارت $-\Delta G^\circ/RT$ حدود ۷۲ است و مقدار اکسپانسیل آن $10^{-32} \times 6$ خواهد بود. بنابراین تواتر واکنش برگشت بسیار ناچیز بوده و سرعت کلی واکنش همان سرعت واکنش رفت است.

از سوی دیگر اگر مقدار نیروی رانش در مقایسه با RT کوچک باشد و با توجه به تساوی $\exp x$ با $1 - x$ برای x های اندک، رابطه ۷-۲۴ چنین بیان می‌شود:

$$f = f^+ \left\{ 1 - 1 + \frac{\Delta G_r}{RT} \right\} \quad (۷-۲۵ \text{ ب})$$

$$f = f^+ \left[\frac{\Delta G_r}{RT} \right]$$

در بیشتر واکنشهایی که اجزا به حالت چگال هستند، مقدار ΔG_p نسبت به RT کوچک است. رشد دانه‌ها در یک جامد بلوری مثالی از این دسته است. در جامدی که میانگین اندازه دانه‌های آن یک‌دهم میلی‌متر است، سطح مرز دانه‌ها در واحد حجم ماده، حدود 300 سانتی‌متر مربع است. نیروی رانش فرایند رشد دانه‌ها به دلیل کاهش کل انرژی فصل مشترک است. اگر انرژی فصل مشترک دانه‌ها برای واحد سطح را 300 erg فرض کنیم، آنگاه کل انرژی مرز دانه‌های جسم در مرتبه 10^5 خواهد بود و اگر حجم مولی جسم را $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$ در نظر بگیریم مقدار مذکور حدود 10^{-5} ژول برای هر مول از ماده است. از این رو مقدار عبارت $\Delta G_p/RT$ در دمای 900 K ، حدود 3×10^{-5} ، در مقایسه با عدد یک بسیار کوچک است و سرعت واکنش برای فرایند رشد از رابطه ۷-۲۵ ب به دست می‌آید. به طوری که ملاحظه می‌شود سرعت واکنش تابع مقدار نیروی رانش است.

تبلور مجدد یک جسم کارسرد شده مثال مشابه دیگری است. سرعت واکنش برای ایجاد دانه‌های بدون تنش تابع درصد کارسرد انجام شده قبلی است، یا به عبارت دیگر تابع مقدار انرژی ذخیره شده در شبکه بر اثر اعوجاج آن است. فرایند نفوذ را به عنوان مثالی دیگر در نظر بگیرید. در این حالت پرش اتمها از یک مکان شبکه به مکان دیگر که حرکتی به مسافت λ است، به عنوان یک واکنش تعریف می‌شود. سرعت حرکت یک اتم چنین است:

$$v = f\lambda \quad (7-26 \text{ الف})$$

که در این جا نشان‌دهنده "سرعت واکنش" است:
 شار اتمهای نفوذکننده چنین محاسبه می‌شود:

$$J = vC = f\lambda C \quad (7-26 \text{ ب})$$

نماد C گویای غلظت ماده نافذ است. با توجه به مقدار کوچک $\Delta G_p/RT$ ، سرعت واکنش را مطابق رابطه ۷-۲۵ ب محاسبه می‌کنیم:

$$f = f^+ \left\{ \frac{\Delta G_r}{RT} \right\}$$

با جایگزینی پتانسیل شیمیایی و فرض محلول ایده آل :

$$\Delta G_r = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_T \Delta x = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_T \lambda = - \left(\frac{\partial (RT \ln C)}{\partial x} \right)_T \lambda$$

در دمای ثابت T :

$$\frac{\Delta G_r}{RT} = - \frac{dC}{dx} \left(\frac{1}{C} \right) \lambda \quad \text{or} \quad f = -f^+ \lambda \frac{1}{C} \frac{dC}{dx}$$

$$J = f \lambda C = -f^+ \lambda^2 \frac{dC}{dx}$$

ملاحظه می شود با استفاده از دیدگاه سرعت واکنش می توان به رابطه ای مشابه قانون اول فیک دست یافت که در آن ضریب نفوذ به قرار زیر است:

$$D = f^+ \lambda^2 \quad (27-7)$$

۶-۷ واکنشهای مرتبه بالاتر

نمایش ریاضی سینتیک واکنشهای مرتبه بالاتر یکی از محاسبات ساده جبری است. یک واکنش مرتبه دوم به شکل زیر را در نظر بگیرید :

$$2A = \text{products} \quad (28-7)$$

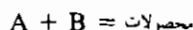
معادله دیفرانسیل زیر بیانگر رابطه میان غلظت و زمان است :

$$- \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (29-7 \text{ الف})$$

پس از انتگرال گیری، معادله زیر حاصل می شود:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt \quad (29-7 \text{ ب})$$

حال واکنش مرتبه دومی را که واکنش دهنده های A و B در آن شرکت دارند، در نظر بگیرید :



معادله سرعت این واکنش، چنین است:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (۳۰-۷)$$

شکل انتگرال رابطه اخیر وابسته به رابطه غلظتهای اولیه A و B، است. مثلاً اگر $[A_0] = [B_0]$ باشد آنگاه:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt \quad \text{or} \quad \frac{1}{[B]} = \frac{1}{[B_0]} + kt \quad (۳۱-۷)$$

و اگر غلظتهای اولیه این دو ماده با هم متفاوت باشند، آنگاه:

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A_0]} \right) - \ln \left(\frac{[B]}{[B_0]} \right) = -k([B_0] - [A_0])t \quad (۳۲-۷ \text{ الف})$$

حالتی که غلظت ابتدایی یکی از واکنش دهنده‌ها، مثلاً B بسیار بیشتر از جزء دیگر باشد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این شرایط در طول واکنش مقدار غلظت ماده B تغییر چندانی نمی‌کند، بنابراین $[B] = [B_0]$ یا $\frac{[B]}{[B_0]} = 1$. حال رابطه ۳۲-۷ الف چنین بیان می‌شود:

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -(k[B_0])t \quad (۳۲-۷ \text{ ب})$$

پس ضرورتاً واکنش دارای مرتبه اول نسبت به جزء A خواهد بود و ثابت سرعت $k[B_0]$ است (به شرح معادله ۷-۸ مراجعه شود). برای واکنشهای مرتبه سوم نظیر:



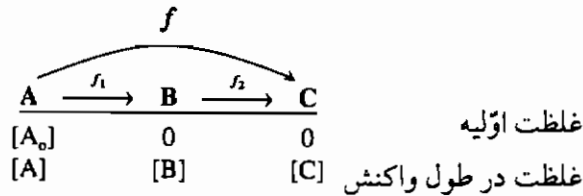
معادله دیفرانسیل متناظر از این قرار است:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3 \quad (۳۴-۷ \text{ الف})$$

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A_0]^2} = kt \quad (۳۴-۷ \text{ ب})$$

۷-۷ واکنشهای متوالی

در این بخش حالتی را که دو واکنش به طور متوالی انجام می‌شوند، بررسی می‌کنیم. ماده A به B تبدیل شده (بر اثر تجزیه یا ترکیب) و سپس ماده C شکل خواهد گرفت. تصویر زیر این توالی را نشان می‌دهد.



توسط روش ریاضی نشان داده شده در ادامه بحث، اثبات می‌شود که سرعت واکنش تبدیل A به C متأثر از سرعت‌های نسبی f_1 و f_2 است. در حقیقت کندترین آنها، سرعت واکنش کل را کنترل می‌کند.

برای سهولت بیشتر، فرض می‌کنیم کلیه واکنشها مرتبه اول باشند و غلظت‌های اولیه دو ماده B و C صفرند. معادلات دیفرانسیل زیر، گویای رابطه غلظت اجزا با زمان واکنش هستند:

$$-\frac{d[A]}{dt} = f_1[A] \quad (7-35 \text{ الف})$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = -f_1[A] + f_2[B] \quad (7-36 \text{ الف})$$

$$\frac{d[C]}{dt} = f_2[B] \quad (7-37 \text{ الف})$$

شکل انتگرال گرفته شده از معادلات بالا، چنین است:

$$[A] = [A_0] \exp(-f_1 t) \quad (7-35 \text{ ب})$$

$$[B] = \frac{f_1}{f_2 - f_1} [A_0] \exp(-f_2 t) [\exp(f_2 - f_1) - 1] \quad (7-36 \text{ ب})$$

$$[C] = [A_0] \left[1 - \frac{f_2}{f_2 - f_1} \exp(-f_1 t) + \frac{f_1}{f_2 - f_1} \exp(-f_2 t) \right] \quad (۳۷-۷)$$

اکنون حالتی را در نظر بگیرید که سرعت واکنش A به B (یعنی f_1) بسیار کندتر از واکنش B به C (یعنی f_2) باشد. در این شرایط غلظت ماده C به قرار زیر است:

$$[C] = [A_0][1 - \exp(-f_1 t)] \quad \text{با} \quad \frac{d[C]}{dt} = f_1([A_0] - [C]) \quad (۳۸-۷)$$

رابطه اخیر نشان می دهد که واکنش تبدیل A به C توسط سرعت واکنش A به B، یعنی f_1 کنترل می شود.

اکنون حالت عکس را یعنی هنگامی که سرعت واکنش B به C نسبت به واکنش A به B بسیار کندتر است در نظر بگیرید.

$$[C] = [A_0][1 - \exp(-f_2 t)] \quad \text{با} \quad \frac{d[C]}{dt} = f_2([A_0] - [C]) \quad (۳۹-۷)$$

بحث حاضر مثالی از مصداق «اصل گلوگاه بطری» است. به عبارت دیگر در واکنشهای متوالی، سرعت واکنش کلی توسط سرعت گلوگاه، که همانا کندترین سرعت در مجموعه است، کنترل می شود.

۸-۷ وابستگی سرعت واکنش به دما

یکی از عواملی که توسط آن می توان سرعت یک واکنش را کنترل کرد، دمای انجام یک واکنش است. اکثراً با افزایش دما، سرعت واکنشها نیز ازدیاد می یابد. بررسیهای اولیه روی این موضوع توسط آرنیوس در اواخر قرن نوزدهم انجام گرفت. او مشاهده کرد که سرعت تغییرات ثابت تعادل یک واکنش با دما به قرار زیر است:

$$\frac{d(\ln K_a)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (۴۰-۷)$$

اما همان طور که ملاحظه شد، ثابت تعادل برابر نسبت ثابتهای سرعت واکنش رفت به برگشت است ($K_a = f^+/f^-$). از این رو می توان فرض کرد که هریک از ثابتهای

سرعت واکنشهای رفت و برگشت نیز از رابطه ریاضی اخیر پیروی می کنند.

$$\frac{d(\ln f^+)}{dT} = \frac{E^*}{RT^2} \quad \text{یا} \quad d(\ln f^+) = -\frac{E^*}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

نماد E^* انرژی فعال سازی نامیده می شود. پس از انتگرال گیری از این رابطه، خواهیم داشت :

$$\ln f^+ = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad (۴۱-۷)$$

براساس معادله ۴۱-۷ منحنی تغییرات لگاریتم طبیعی ثابت سرعت واکنش نسبت به عکس دمای مطلق خط راستی است که منفی شیب آن نشانگر نسبت انرژی فعال سازی به ثابت جهانی گازهاست (E/R). از ضریب اکسپانسیل، (A) اکثراً با نام عامل تواتر یاد می شود.

برای درک بهتر این مطلب می توان سد پتانسیل شیمیایی بین واکنش دهنده A و محصول تجزیه آن را در نظر گرفت، (شکل ۷-۱). اگر A^* یک مجموعه فعال شده در میان راه تجزیه A به محصول نهایی باشد، آنگاه این مجموعه در یک حالت تعادل کاذب قرار دارد.

رابطه غلظت این مجموعه فعال شده با غلظت واکنش دهنده توسط معادله زیر بیان می شود:

$$K = \frac{[A^*]}{[A]} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (۴۲-۷ \text{ الف})$$

که در این جا ΔG^* نشان دهنده انرژی آزاد تشکیل مجموعه از واکنش دهنده A است.

با توجه به غلظت گونه فعال شده $[A^*]$ و تواتر تجزیه f^\ddagger ، می توان سرعت واکنش رفت را تعیین کرد :

$$f^+ = [A^*]f^\ddagger$$

پس از جایگزینی، معادله زیر حاصل می شود:

$$f^+ = f^\circ \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = f^\circ \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (۷-۴۲ ب)$$

نرخ از هم پاشی یک مجموعه فعال شده با الگوی ارتعاش آن کنترل می شود. با در نظر گرفتن انرژی لازم برای از هم پاشی یک مجموعه می توان نشان داد که تواتر تجزیه (f) برابر kT/h است. که در این جا h ثابت پلانک و k ثابت بولتزمان است. بر اساس این دیدگاه ثابت سرعت واکنش، f به قرار زیر است:

$$f^+ = \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (۷-۴۲ پ)$$

با توجه به دیدگاه انرژی فعال سازی، تبعیت ثابت سرعت از دما به این قرار است^۱:

$$f^+ \propto T \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad \text{یا} \quad T \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad (۷-۴۲ ت)$$

برای واکنشهای گازی نیز می توان، رابطه ثابت سرعت و دما را به دست آورد. در این واکنشها بدیهی است تنها مولکولهایی در واکنش شرکت می کنند که انرژی آنها بیش از یک مقدار معین، مثلاً E^* باشد. حال واکنشی را در نظر بگیرید که در آن ترکیبی از دو مولکول A تشکیل می شود. سرعت برخورد دو مولکول A با یکدیگر در واحد حجم، N_{AA}/t چنین است:

$$\frac{N_{AA}}{t} = \sigma_A^2 \left(\frac{4\pi kT}{M_A}\right)^{1/2} [A]^2 \quad (۷-۴۳ الف)$$

که در این جا σ_A قطر مولکول و M_A جرم آن است. رابطه اخیر برحسب دما چنین بیان می شود:

$$\frac{N_{AA}}{t} \propto T^{1/2} [A]^2 \quad (۷-۴۳ ب)$$

مسلماً تنها مولکولهایی هنگام برخورد با یکدیگر در واکنش شرکت می کنند که

۱- در این بخش دو عبارت ΔH^* و E^* به یک معنا هستند و به جای هم بکار می روند.

دارای انرژی بیش از E^* باشند. اگر فرض کنیم تنها برخوردهایی با انرژی بیش از E^* ، منجر به واکنش می شوند آنگاه شکل معادله ثابت سرعت باید به قرار زیر باشد:

$$f^+ \propto T^{1/2} \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad (۷-۴۳ \text{ پ})$$

بنابراین قابل ملاحظه است که وابستگی حرارتی ثابت سرعت واکنش f^* به سه شکل مختلف است و می توانیم آن را چنین بیان کنیم:

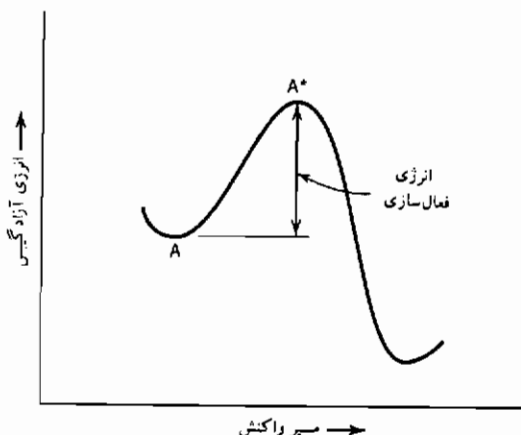
$$f^+ \propto T^m \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad (۷-۴۴ \text{ الف})$$

متغیر m بین صفر و یک است. پس از لگاریتم گیری از طرفین معادله اخیر و گرفتن مشتق نسبت به دما، می توان نوشت:

$$\ln f^+ = m \ln T - \frac{E^*}{RT} \quad (۷-۴۴ \text{ ب})$$

$$\frac{d \ln f^+}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E^*}{RT^2} = \frac{mRT + E^*}{RT^2} \quad (۷-۴۴ \text{ پ})$$

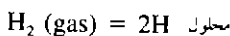
مقدار اندک mRT نسبت به E^* نشان می دهد که شکل آرنیوسی یعنی معادله ۷-۴۱، بیان مناسبی برای وابستگی حرارتی ثابت سرعت یک واکنش است.



شکل ۷-۱ نمودار ترسیمی انرژی فعال سازی در طول مسیر واکنش

۷-۹ واکنشهای هتروژن

بیشتر مطالعات مربوط به سرعت واکنشهای شیمیایی برای حالت هموژن یعنی، وقوع واکنش در یک فاز سیال، انجام شده است. از سوی دیگر بیشتر واکنشهای مورد علاقه دانشمندان و مهندسين مواد به صورت هتروژن اتفاق می افتند. در آغاز این واکنشها اجزا به صورت فازهای مختلفی وجود داشته و واکنش در مرز میان فازها انجام می گیرد. در این حالت واکنش شامل گامهای مختلف متوالی است. برای مثال واکنش انحلال گاز هیدروژن را در فلز آلومینیم در نظر بگیرید، شکل ۷-۲. واکنش کلی را به قرار زیر می توان نوشت (شکل ۷-۲ ب):



این عبارت بیانگر استوکیومتری تعادلی واکنش بوده و هیچ اطلاعی را در رابطه با سازوکار واکنش و گامهای مختلف متوالی آن در اختیار نمی گذارد. این گامها عبارتند از:

- ۱- انتقال مولکولهای هیدروژن در فاز گازی به مرز فازهای گاز - فلز از طریق نفوذ یا همرفت.

۲- جذب سطحی مولکولهای هیدروژن روی آلومینیم.

۳- تجزیه مولکولهای جذب شده به اتمهای هیدروژن.

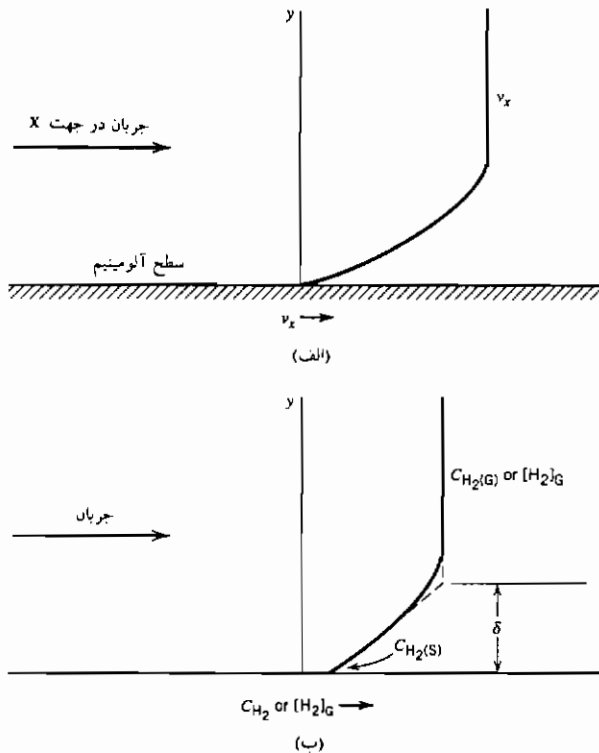
۴- انحلال اتمهای هیدروژن جذب شده در سطح به درون آلومینیم، در مرز فازهای گاز - فلز.

۵- انتقال اتمهای محلول از سطح به درون فلز.

هریک از گامهای یاد شده می تواند عامل کنترل سرعت واکنش کلی بوده و همانند مقاومتی در یک مجموعه مقاومتهای سری عمل کند. به عبارتی دیگر مطابق اصل گلوگاه کندترین گام، سرعت واکنش کل را معین می کند. در مثال بالا، هریک از گامهای انتقال هیدروژن به سوی مرز فازهای گاز - فلز و یا به دور از آن و یا واکنش انحلال در سطح، می توانند محدودکننده سرعت باشند:

با توجه به این که هر یک از گامهای متوالی بالا، دارای انرژی فعال سازی خاص خود است، از این رو سرعت کلیه آنها و از جمله گام محدودکننده سرعت نیز در ارتباط با

دما و دیگر متغیرهای فیزیکی است.



شکل ۷-۲ (الف) تغییر سرعت جریان گاز با فاصله از سطح (ب) تغییرات غلظت هیدروژن با فاصله از سطح.

برای مثال نفوذ به فصل مشترک گاز-فلز را در نظر بگیرید. فرض کنید هیدروژن توسط گاز حاملی نظیر آرگون حمل شود. رسیدن گاز هیدروژن به سطح فلز توسط نفوذ آن در لایه مرزی کنترل می شود که در حقیقت خود در ارتباط با نرخ جریان گازها روی سطح فلز است. از این رو:

$$J_{H_2} = -D_{H_2} \frac{d[H_2]}{dx}$$

$$J_{H_2} = -D_{H_2} \left\{ \frac{[H_2]_s - [H_2]_G}{\delta} \right\}$$

$$J_{H_2} = -\frac{D_{H_2}}{\delta} \{ [H_2]_s - [H_2]_G \} \quad (۷-۴۵)$$

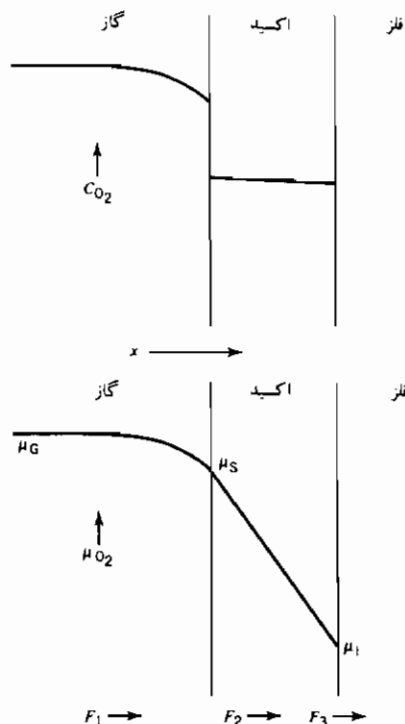
در این مورد رابطه سرعت واکنش و دما به صورت آرنیوسی نیست (معادله ۴۱-۷) و وابستگی حرارتی با گام محدودکننده سرعت یعنی، نفوذ از میان لایه مرزی، تعیین می شود. همان طوری که در فصل دوم بحث شد، سرعت در این حالت متناسب با $T^{3/2}$ است (بخش ۲-۱۴).

اکسایش سیلیسیم توسط گاز حامل اکسیژن، مثالی جالب برای این دسته از واکنشها است (مرجع ۱). شکل ۳-۷ نشانگر غلظت و پتانسیل اکسیژن پس از تشکیل مقداری اکسید سیلیسیم است. نرخ حرکت یا به عبارتی دیگر مصرف اکسیژن در هریک از فازها، به صورت زیر است:

$$F_1 = h(\mu_G - \mu_s) \quad [\text{در گاز}]$$

$$F_2 = D \frac{\mu_s - \mu_1}{x} \quad [\text{اکسید}]$$

$$F_3 = k\mu_1 \quad [\text{در فصل مشترک فلز - اکسید}]$$



شکل ۳-۷ غلظت اکسیژن (CO_2) و پتانسیل شیمیایی آن (μ_{O_2}) در اکسایش فلز سیلیسیم.

در حالت پایا، سرعتها با هم برابرند، $F_3 = F_2 = F_1$ و اثبات می‌کنیم که کندترین گام، سرعت واکنش را کنترل می‌کند. در این مثال F_1 بسیار سریعتر از F_2 و F_3 است و همان‌طوری که در شکل ۷-۴ ملاحظه می‌شود این مطلب شرایط را بسیار تسهیل می‌کند. به دلیل تساوی $F_3 = F_2$ می‌توان نوشت:

$$\frac{D(\mu_s - \mu_l)}{x} = k\mu_l$$

و به دلیل تساوی $\mu_G = \mu_s$ و تعریف μ_l :

$$\mu_l = \frac{D\mu_G}{kx + D} = \frac{\mu_G}{kx/D + 1}$$

پس عبارت مربوط به F_2 را می‌توان چنین نوشت:

$$F_2 = D \frac{(\mu_G - \mu_l)}{x} = \frac{D}{x} \left[\mu_G - \frac{\mu_G}{1 + kx/D} \right]$$

$$F_2 = \frac{Dk\mu_G}{D + kx}$$

اما F_2 نرخ رشد لایه اکسید است پس:

$$F_2 = \frac{dx}{dt} N$$

ثابت N نشان‌دهنده تغییر حجم تبدیل سیلیسیم به دی‌اکسید آن است. از این رو:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F_2}{N} = \frac{Dk\mu_G}{N(D + kx)}$$

$$(D + kx)dx = \frac{Dk\mu_G}{N} dt$$

با انتگرال‌گیری از طرفین معادله اخیر:

$$\int_0^x (D + kx) dx = \frac{Dk\mu_G}{N} \int_0^t dt$$

$$Dx + \frac{k}{2} x^2 = \frac{Dk\mu_G}{N} t$$

$$x^2 + \frac{2D}{k} x - \frac{2D\mu_G}{N} t = 0$$

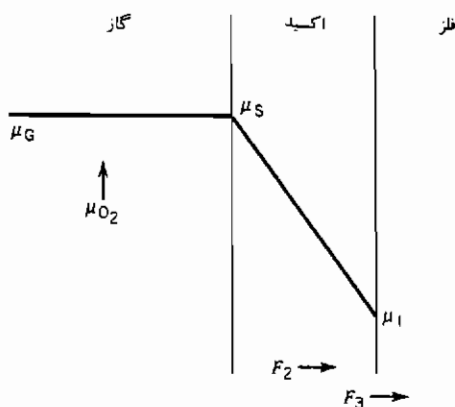
شکل معادله به صورت زیر است:

$$x^2 + Bx - Ct = 0$$

با توجه به این که $B = 2D/k$ و $C = 2D\mu_G/N$ است.

$$x = \frac{-B + (B^2 + 4Ct)^{1/2}}{2}$$

$$x = \frac{B}{2} \left[\left(1 + \frac{t}{B^2/4C} \right)^{1/2} - 1 \right]$$



شکل ۴-۷ پتانسیل شیمیایی اکسیژن در اکسایش سیلیسیم هنگامیکه نفوذ در فاز گاز نسبت به انتقال در اکسید یا واکنش در فصل مشترک اکسید-فلز، بسیار سریعتر است.

هم اکنون دو حالت مختلف را بررسی می‌کنیم. ابتدا اگر $t \ll B^2/4C$ باشد آن‌گاه

$$(1 + \varepsilon)^{1/2} = 1 + \varepsilon/2$$

$$x = \frac{C}{B} t = \frac{k\mu_G}{N} t$$

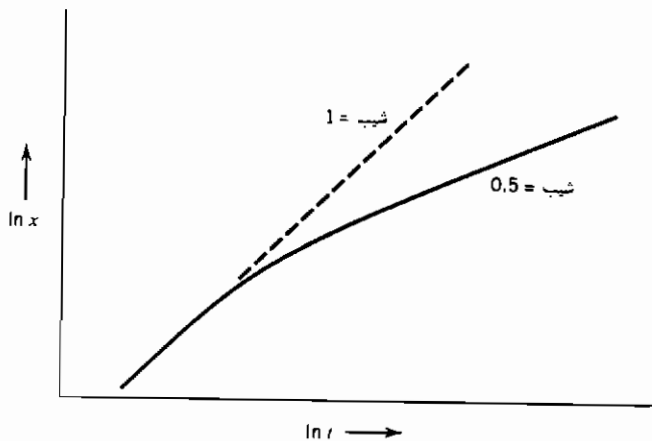
که تغییر ضخامت لایه اکسید باز زمان خطی است و سرعت واکنش ثابت است.

حالت دوم اگر $t \gg B^2/4C$ باشد:

$$x = \frac{B}{2} \left[\frac{t}{B^2/4C} \right]^{1/2} = (Ct)^{1/2}$$

$$x^2 = Ct = \frac{2D\mu_G}{N} t$$

تغییرات ضخامت اکسید با زمان سهمی شکل بوده و تابع ریشه دوم زمان است. شکل ۷-۵ نشان دهنده دو حالت یاد شده است. در مثال اخیر، گام محدودکننده سرعت در طول انجام واکنش تغییر کرده و از این رو سرعت نیز متناسباً عوض می شود.



شکل ۷-۵ تغییر ضخامت اکسید با زمان برای اکسایش سیلیسیم.

۷-۱۰ سینتیک دگرگونیهای حالت جامد

بسیاری از واکنشهای مورد علاقه دانشمندان مواد در حالت جامد اتفاق می افتد. واکنشهایی چون تبلور مجدد جسم کارسرد شده، رسوبگذاری بلورهای پلیمری از یک فاز آمورف، رشد فازهای تعادلی از یک ساختار غیرتعادلی از این جمله بوده و نیروی رانش هر واکنش در ارتباط با فوق تبرید مربوطه است. با فرض این که فاز اولیه α و فاز حاصله β باشد، واکنش به صورت زیر نوشته می شود:



حجم کل نمونه، مجموع حجم هر یک از فازها است:

$$V = V^{\alpha} + V^{\beta}$$

(۷-۴۶)

کسر فاز دگرگون شده، به سادگی چنین محاسبه می شود:

$$F = \frac{V^B}{V} \quad (۴۷-۷)$$

با فرض این که دگرگونی α به β با فرایندهای جوانه زنی و رشد کنترل شوند، یعنی در ابتدا نرخ جوانه زنی β از فاز α و سپس نرخ رشد فاز β از آن، نمادهای زیر را چنین تعریف می کنیم:

\dot{N} = نرخ جوانه زنی در واحد حجم است.

\dot{G} = نرخ رشد در یک راستا که با فرض کروی بودن فاز β ، برابر dr/dt است.

با توجه به شکل ۶-۷ محور زمان را برای صفر تا t در نظر بگیرید. در این جا از معیار دیگری برای اندازه گیری زمان استفاده می کنیم که (τ) آغاز آن، هنگام شروع فرایند جوانه زنی است. حال تعداد جوانه های شکل گرفته در یک زمان کوتاه $d\tau$ برابر است با:

$$\dot{N}V^\alpha d\tau$$

با فرض این که جوانه های شکل گرفته در این زمان $d\tau$ به صورت کروی رشد کنند، آن گاه اندازه ذراتی که در طول زمان $d\tau$ ایجاد شده و تا زمان t رشد کرده اند، به این قرار است:

$$\int_0^r dr = \int_\tau^t \dot{G} d\tau \quad (۴۸-۷)$$

$$r = \dot{G}(t - \tau)$$

حجم ذراتی که در طول زمان $d\tau$ جوانه زنی کرده و تا زمان t رشد کرده اند، از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$dV^B = \frac{4}{3}\pi\dot{G}^3(t - \tau)^3(\dot{N}V^\alpha)d\tau \quad (۴۹-۷)$$

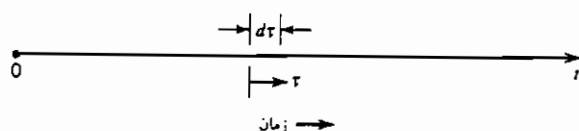
$$dV^B = \frac{4}{3}\pi\dot{G}^3\dot{N}(V - V^B)(t - \tau)^3d\tau$$

در لحظات اولیه دگرگونی مقدار V^B اندک است و نسبت به V می توان از آن صرف نظر کرد. در این حالت کسر فاز دگرگون شده، چنین محاسبه می شود:

$$\int_0^{V^\beta} dV^\beta = \int_0^t \frac{4}{3}\pi \dot{G}^3 \dot{N} V(t-\tau)^3 d\tau$$

$$V^\beta = V \frac{\pi}{3} \dot{G}^3 \dot{N} t^4$$

$$F = \frac{V^\beta}{V} = \frac{\pi}{3} \dot{G}^3 \dot{N} t^4 \quad (50-7)$$



شکل ۶-۷: تعریف t و τ برای اشتقاق روابط دگرگونی در حالت جامد.

برای بررسی دگرگونی پس از سپری شدن لحظات اولیه آن، ما از مفهوم حجم گسترده کمک می‌گیریم. به دلیل ملاحظات هندسی نظیر برخورد مناطق دگرگون شده با هم و توقف رشد بیشتر آنها، در این حالت می‌باید فرایندهای جوانه‌زنی و رشد مستقلاً بررسی شوند. اگر کل حجم فاز α ، حتی بخشهایی از آن که قبلاً به β تبدیل شده است (V^β)، در فرایند جوانه‌زنی و رشد شرکت کنند، حجم فاز حاصل را «حجم گسترده» می‌نامیم (V_e). در این حالت:

$$dV_e^\beta = V \frac{4}{3}\pi \dot{G}^3 \dot{N} (t-\tau)^3 d\tau$$

(51-7)

$$V_e^\beta = \frac{4}{3}\pi V \int_0^t \dot{G}^3 \dot{N} (t-\tau)^3 d\tau$$

اما حجم کل برابر مجموع حجم فازهای α و β است:

$$V = V^\alpha + V^\beta$$

$$\frac{V^\alpha}{V} = 1 - \frac{V^\beta}{V} = 1 - F$$

که در این جا F برابر نسبت V^β به V است.

مقدار فاز β شکل گرفته dV^β ، از حاصل ضرب کسر فاز α در dV^α به دست می آید:

$$dV^\beta = \left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right) dV^\alpha \quad (52-V)$$

با انتگرال گیری از رابطه اخیر:

$$V^\beta = -V \ln \left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right) = -V \ln(1 - F) \quad (53-V)$$

رابطه حاصل از ترکیب رابطه های ۵۳-۷ و ۵۱-۷ به قرار زیر است:

$$-\ln(1 - F) = \frac{4}{3}\pi \int_0^t \dot{G}^3 \dot{N}(t - \tau)^3 d\tau$$

اگر نرخ جوانه زنی و رشد (\dot{G} , \dot{N}) ثابت باشند:

$$-\ln(1 - F) = \frac{4}{3}\pi \dot{G}^3 \dot{N} \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau = \frac{\pi}{3} \dot{G}^3 \dot{N} t^4$$

$$F = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \dot{G}^3 \dot{N} t^4\right) \quad (54-V)$$

این معادله که کسر فاز دگرگون شده را به نرخ جوانه زنی، نرخ رشد و زمان مرتبط می کند به معادله جانسون - مل^۱ موسوم است.

روند مشابهی توسط محقق دیگری به نام آورامی^۲ دنبال شده که معادله زیر را به دست می دهد:

$$F = 1 - \exp(-kt^n) \quad (55-V)$$

که در این جا n توان آورامی نامیده می شود.

دلایل تفاوت n با مقدار متناظر در معادله جانسون مل (یعنی ۴)، مختلف است. در واکنشهای حالت جامد نرخ جوانه زنی با گذشت زمان کاهش می یابد. در لحظات اولیه مقدار n چهار است که با گذشت زمان و کاهش نرخ جوانه زنی به سه تقلیل می یابد. در این شرایط دگرگونی با نرخ رشد کنترل می شود. مقدار n عموماً در یک جامد سه بعدی بین سه و چهار است.

در حالتی که رشد یک فاز را تنها در دو جهت در نظر بگیریم، نظیر فازهایی با شمایل ورقه‌ای یا صفحه‌ای، n بین دو و سه است. در مورد فازهای میله‌ای شکل که در حقیقت یک بعدی‌اند، این مقدار میان یک و دو است. با توجه به رابطه ۷-۵۵ روش ریاضی زیر برای محاسبه مقدار n پیشنهاد می‌شود.

$$F = 1 - \exp(-kt^n)$$

$$1 - F = \exp(-kt^n)$$

$$\ln(1 - F) = -kt^n$$

$$\ln \ln(1 - F) = \ln k - n \ln t$$

بنابراین مقدار n با توجه به شیب منحنی لگاریتم لگاریتم $(1 - F)$ بر حسب منهای لگاریتم زمان قابل محاسبه است.

مراجع

1. Ohring, M., *The Material Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, CA, 1992, Section 8.7.

مسائل

۷-۱ در یک آزمون نفوذ، انتهای یک نمونه را با مقداری مس رادیواکتیو (Cu^{64}) پوشانیده و سپس به منظور انجام «نفوذ» به مدت معینی درون یک کوره قرار داده‌ایم. غلظت مس رادیواکتیو در فواصل معین از این انتها توسط لایه برداری متوالی از سطح و شمارش نرخ فروکش ایزوتوپ در آن سطح، به دست آمده است. اگر آخرین شمارش پس از چهار ساعت از اولین آن انجام شده باشد، چه عامل تصحیحی روی آخرین اطلاعات به دست آمده، می‌باید اعمال نمود تا با نتایج اولین تحلیل قابل قیاس باشد؟

زمان نیمه عمر این ایزوتوپ مس $12/8$ ساعت است.

۷-۲ تعداد فروپاشی را در نمونه حاوی یک گرم اورانیوم ^{235}U پس از یک دقیقه محاسبه کنید. نیمه عمر ^{235}U ، $10^8 \times 7/04$ سال است.

۳-۷ نرخ فروکش ایزوتوپ کربن ۱۴، غالباً برای محاسبهٔ زمان مرگ اورگانیزم کربن دار به کار می رود. این ایزوتوپ در مناطق بالای اتمسفر توسط پرتوهای کیهانی ساخته می شود که این فرایند، کاهش کربن ۱۴ ناشی از فروکش رادیواکتیوی را جبران می کند. موجود زنده که از طریق مبادلهٔ کربن با دی اکسید کربن محیط مقدار ^{14}C خود را در سطح معینی نگه می دارد، و به ازای هر گرم کربن خود، تعداد $15/3$ فروپاشی در هر دقیقه تولید می کند. اورگانیزم مرده قادر به ادامهٔ این تبادل کربن با محیط نبوده و به دلیل این فروکش رادیواکتیوی محتوای ایزوتوپ کربن ۱۴ آن با مرور زمان کاهش می یابد.

نمونهٔ نیم گرمی از بقایای یک گیاه حاصل از حفاری، تعداد $3/5$ فروپاشی در هر دقیقه تولید می کند. زمان مرگ این گیاه را محاسبه کنید.

۴-۷ براساس یک قاعده مشهور، سرعت واکنشهای بیوشیمیایی در دمای محیط، به ازای افزایش هر 10°K دو برابر می شود.

(الف) انرژی فعال سازی این چنین واکنشی چقدر است ؟

(ب) با انجام آزمونی روی این واکنشها در دمای محیط، ثابت سرعت (k) با دقت $\pm 1\%$ تعیین می شود. برای نیل به این میزان دقت در محاسبهٔ k ، درجه حرارت را می باید با چه دقتی کنترل کنیم؟ جواب خود را به صورت \pm درجه کلون بیان کنید.

۵-۷ این عبارت را روی پاکت شیر می توان دید :

بر اثر نگهداری در دمای 5°C ، این محصول پس از هشت روز فاسد می شود. بر اثر نگهداری در دمای 3°C ، این محصول پس از دوازده ساعت فاسد می شود. اگر سازوکار فساد شیر در این بازه دمایی ثابت بماند، در دمای 2°C پس از چه مدت می توان شیر را سالم نگهداری کرد؟

۶-۷ می خواهیم یک رشته پلیمر بی شکل را به بلورهای آن تبدیل کنیم. با فرض این که رشته پلیمری به اندازه کافی نازک بوده تا به عنوان یک جامد یک بعدی در نظر گرفته شود :

(الف) رابطه ای برای کسر پلیمر متبلور شده (F) با زمان (t) به دست آورید. با این

فرض که جوانه زنی بلورها همگن بوده و نرخ جوانه زنی و رشد ثابت باشد.

(ب) پس از گذشت يك ساعت ده درصد پلیمر متبلور شده است. زمان لازم برای پنجاه درصد تبلور را محاسبه کنید.

(ج) اگر جوانه زنی هتروژن (ناهمگن) بوده و کلیه جوانه ها در ابتدای دگرگونی دفعتاً فعال شوند ($t = 0$)، آیا پاسخ شما به بخش الف متفاوت خواهد بود؟ اگر چنین است، چگونه؟

۷-۷ در یک تجزیه ساده (بدون واکنش برگشت)، مفهوم «نیمه عمر» رابطه مناسبی را برای محاسبه باقیمانده واکنش دهنده با زمان به دست می دهد :

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^{t/\tau}$$

که در این جا N ، ماده باقیمانده پس از زمان t ، N_0 ، مقدار اولیه ماده واکنش دهنده و τ نیمه عمر آن است.

آیا از این رابطه برای واکنشهای حالت جامدی که از قانون جانسون - مل تبعیت می کنند، می توان استفاده کرد؟

$$1 - F = \exp \left[-\frac{\pi}{3} G^3 \dot{N} t^4 \right]$$

تنها پاسخ بلی یا خیر کافی نیست، مبنای جواب خود را شرح دهید.



۸-۷ به کمک روشی همانند آن که برای استخراج رابطه جانسون - مل یا آورامی ذکر شد، رابطه ای بین کسر سطح پوشیده شده توسط ذرات، $F = A_c/A$ ، نرخ رشد G ، نرخ جوانه زنی \dot{N} و زمان به دست آورید.

A_c = سطح پوشیده شده توسط ذرات

$$A_u = \text{سطح پوشیده نشده}$$

$$A = \text{کل سطح}$$

$$F = A_u/A$$

۷-۹ سیلیسیم فلزی را در محیط اکسیژن خالص در دمای 1200 K اکسید می‌کنیم. ضخامت لایه اکسید x (به میکرون) به تبعیت از زمان (به ثانیه) به‌قرار زیر است:

(الف) سرعت تغییر ضخامت لایه اکسید را هنگامی که این ضخامت ده میکرون است محاسبه کنید.

(ب) هنگامی که ضخامت اکسید ده میکرون است، آیا سرعت اکسایش با نفوذ از میان اکسید کنترل می‌شود یا با واکنش در فصل مشترک سیلیسیم-اکسید سیلیسیم؟ استدلال خود را بیان کنید.

(پ) اگر فشار اکسیژن در این لحظه کاهش یابد، آیا انتظار تغییر نرخ اکسایش می‌رود (هنگامی که $x = 10\text{ }\mu\text{m}$)؟ چرا؟ داده‌ها:

در دمای 1200°C و فشار اکسیژن 600 torr :

$$A = 0.04\text{ }\mu\text{m} \quad \text{و} \quad B = 0.045\text{ }\mu\text{m}^2/\text{s}$$

در دمای 1200°C فشار اکسیژن در تعادل با سیلیسیم و اکسید آن تقریباً 10^{-22} atm است.

۷-۱۰ اتمها (ایزوتوپهای) A ، B و C در یک فروکش رادیواکتیو متوالی شرکت دارند.



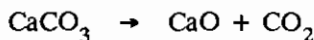
نیمه عمر A در رابطه با فروکش آن به B ، یک سال است. این زمان برای فروکش B به C یک ساعت است.

(الف) پس از یک ماه چه کسری از ماده A اولیه باقی می‌ماند؟

(ب) اگر مقدار اولیه A ، 10^{-6} مول باشد، چه مقدار C (برحسب مول) پس از یک ماه تشکیل می‌شود؟

۷-۱۱ در طی "تکلیس" سنگ آهک، کربنات کلسیم به آهک و دی‌اکسید کربن

تجزیه می شود :



سرعت تکلیس توسط مقدار گاز دی اکسید کربن انتقال یافته از سطح جامد به محیط اطراف، کنترل می شود.

اگر CO_2 از میان لایه ای از هوای ساکن به ضخامت یک میلی متر نفوذ کند و غلظت این گاز در درون کوره صفر باشد آنگاه مطلوب است :

(الف) فشار گاز CO_2 در سطح سنگ آهک در دمای 1000 K .

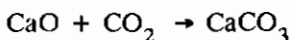
(ب) سرعت تجزیه سنگ آهک در دمای 1000 K (برحسب مول بر مترمربع سطح در ثانیه)

(پ) سرعت تجزیه در دمای 1100 K .

(ت) با فرض این که سرعت واکنش تکلیس در دمای کم (900 K) توسط تجزیه شیمیایی کربنات کلسیم کنترل شود. منحنی تغییرات سرعت تجزیه را نسبت به دما در محدوده 700 الی 1100 K رسم کنید. مقیاس مناسبی را برای محورها به کار برید.

داده ها :

برای واکنش تکلیس :



$$\Delta G = -161300 + 137T \text{ J/mol}$$

فشار یک اتمسفر را به عنوان حالت استاندارد در نظر بگیرید.

ضریب نفوذ CO_2 در هوا در دمای 1000 K برابر $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ است.

فصل هشتم

ترمودینامیک غیر تعادلی

ترمودینامیک کلاسیک در رابطه با دستگاههای تعادلی است. مفاهیم انرژی و آنتروپی در چهارچوب حالت‌های تعادل تعریف شده و تغییرات این کمیت‌ها به کمک تغییرات آنها بین حالت‌های تعادل محاسبه می‌شوند. در حقیقت قدرت ترمودینامیک کلاسیک در به‌کارگیری انرژی و آنتروپی است. اما این کمیت‌ها تابع حالت یا موضع بوده و مستقل از مسیر رسیدن دستگاه به یک حالت تعادلی مشخص است. به‌طور مثال در طول یک فرایند، تغییرات انرژی و آنتروپی مقدار معینی از یک گاز براساس دما و فشار آغازین و انتهای فرایند محاسبه می‌شود. این محاسبه مستقل از مسیر (دما - فشار) طی شده گاز در طول فرایند است. از این‌رو است که تغییرات انرژی و آنتروپی به‌عنوان تغییرات این کمیت‌ها بین حالت‌های تعادل تعریف می‌شوند.

در بسیاری از مطالعات مهندسی و علم مواد، ماده مورد نظر در حالت تعادل نیست یعنی یا به‌گونه‌ای در حال تغییر است یا در حالت پایا، خواص ذاتی نقاط مختلف دستگاه با هم متفاوت است. فرایند نفوذ و واکنشهای شیمیایی مثالهایی از حالت اول بوده و وجود شیب حرارتی پایا در یک جسم مثالی از حالت دوم است. عموماً ترمودینامیک کلاسیک را نمی‌توان به سادگی برای این پدیده‌ها به‌کار گرفت. به‌طور مثال

برای جسمی که دارای شیب حرارتی مستقل از زمان است، به کارگیری و تعریف دمای تنها نقطه‌ای از آن در محاسبات ترمودینامیکی منطقی به نظر نمی‌رسد. اما هنگامی که این جسم به تعادل رسید و دما در کلیه نقاط آن یکسان شد، آنگاه می‌توان از دمای آن نقطه برای محاسبه خواص ترمودینامیکی مورد نظر دستگاه استفاده کرد.

حال برای دستگاهی که از حالت تعادلی خیلی دور نیست، می‌توان از اصول ترمودینامیک کلاسیک در ترمودینامیک غیرتعادلی بهره جست. به طور مثال در میله‌ای که دارای شیب حرارتی است می‌توان برش بسیار کوچکی از آن را طوری در نظر گرفت که از لحاظ دما در حال تعادل بوده و از دمای مرکز آن در محاسبات استفاده کرد. اگر بتوان چنین فرضی کرد آنگاه امکان به کارگیری روابط ترمودینامیک در دستگاههای غیرتعادلی وجود دارد.

مطالعات ترمودینامیک غیرتعادلی (که به ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر نیز موسوم است) دربر دارنده دستگاههایی است که در آنها جریانی وجود دارد. جریانهای جرمی (قانون فیک)، حرارتی (قانون فوریر) و بار الکتریکی (قانون اهم) از این جمله‌اند. روابطی که جریانهای یک بعدی اینها را بیان می‌کنند، به قرار زیر است:

$$J_M = -D \frac{dC}{dx} \quad (1-8)$$

$$J_Q = -k \frac{dT}{dx} \quad (2-8)$$

$$J_E = -\frac{1}{\rho} \frac{d\Phi}{dx} \quad (3-8)$$

در این معادلات، شار ماده (J_M) در رابطه با قابلیت نفوذ و شیب غلظت است، شار حرارتی (J_Q) در رابطه با رسانایی و شیب حرارتی است و شار بار الکتریکی (J_E) در رابطه با مقاومت و شیب ولتاژ یا میدان برقی است. حال کلیه این معادلات را می‌توان به شکل کلی زیر نوشت:

$$J = LX \quad (4-8)$$

برای هر نیروی X ، یک شار اولیه متناظر وجود دارد (معادلات ۸-۱ الی ۸-۳). سؤال اساسی این است که آیا عبارات متقاطع نیز وجود دارد؟ یعنی شیب حرارتی (dT/dx) بر شار گرمی یا الکتریکی نیز اثر دارد. ترموکوپلها مثالی از حالت اولند که اختلاف دما باعث برقراری جریان برقی می شود. حالت دوم به نفوذ حرارتی^۱ موسوم است. شیب پتانسیل شیمیایی یا غلظت می تواند عامل پیدایش شیب حرارتی شود. این پدیده ها یا موارد مشابه آن به اثرات متقاطع^۲ مشهورند. اگر اثرات متقاطع معتبر باشند آنگاه روابط میان شار - نیرو (معادله ۸-۴) را باید به صورت یک ماتریس بیان کرد:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (8-5)$$

عبارت قطری این ماتریس ($i = k$) بیانگر معادلات فیک، فوریر و اهم است. عبارات غیرقطری نیز ($i \neq k$) اثرات دیگر را، که از لحاظ مقدار فیزیکی کوچکترند ولی از اهمیت خاصی برخوردارند، بیان می کنند.

۸-۱ ایجاد آنتروپی

ارتباط میان شارهای مختلف (حرارتی، الکتریکی و گرمی) مفهوم ایجاد آنتروپی را بیان می کند. هنگامی که تعریف شارها و نیروها براساس ایجاد آنتروپی صورت گیرد، روابط جالبی میان ضرایب غیرقطری (L_{ik}) حاصل می شود. به طور مثال با استفاده از این روابط به ارتباط میان برخی از پدیده های فیزیکی نظیر اثر ترموکوپل (سیبک)^۳ و گرمایش پلتیر^۴ یا سرمایش در محل اتصال مواد، می توان پی برد.

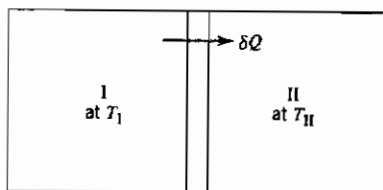
برای نشان دادن ایجاد آنتروپی هنگام وجود شار حرارتی، دو محفظه I و II را که توسط یک صفحه هادی حرارت جدا شده و دمای آنها متفاوت است، در نظر بگیرید (شکل ۸-۱).

1- Thermal Diffusion

2- Cross effect

3- Seebeck

4- Peltier heating



شکل ۸-۱ جریان حرارتی میان محفظه‌های I و II

اگر حرارتی به مقدار ΔQ از I به II جریان یابد، تغییر آنتروپی در دو مخزن به قرار زیر است:

$$dS_I = - \frac{\delta Q}{T_I}$$

$$dS_{II} = + \frac{\delta Q}{T_{II}}$$

و تغییر خالص آنتروپی این‌گونه است :

$$dS_{\text{net}} = dS_I + dS_{II} = \delta Q \left(\frac{1}{T_{II}} - \frac{1}{T_I} \right) = \delta Q \left(\frac{T_I - T_{II}}{T_I T_{II}} \right) \quad (6-8)$$

آنتروپی ذخیره نمی‌شود. آنتروپی ایجاد شده بر اثر جریان حرارتی توسط معادله (۶-۸) محاسبه می‌شود.

حال نماد θ را به عنوان نرخ ایجاد آنتروپی در واحد حجم تعریف می‌کنیم:

$$\theta = \frac{1}{V} \frac{dS}{dt} \quad (7-8)$$

سپس θ را در صفحه جداکننده شکل ۸-۱ محاسبه می‌کنیم. اگر این صفحه دارای ضخامت بسیار اندک dx باشد آن‌گاه :

$$dS = \delta Q \frac{d(1/T)}{dx} dx = \delta Q \text{ grad } \left(\frac{1}{T} \right) dx$$

$$d\dot{S} = \frac{dS}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} \text{ grad } \left(\frac{1}{T} \right) dx$$

$$\theta = \frac{d\dot{S}}{V} = \frac{d\dot{S}}{A dx} = J_Q \text{ grad } \left(\frac{1}{T} \right) \quad (8-8)$$

که در این جا J_Q برابر $\delta Q/A \, dt$ است.

عبارت ایجاد آنتروپی، یعنی θ ، در حقیقت از حاصل ضرب شار در نیروی رانش متناظر آن به دست می آید. در این حالت شار از نوع حرارتی بوده و نیروی رانش همانا تفاوت عکس درجه حرارت بین دو ناحیه است. از این رو می توان برای دیگر پدیده ها نیز روابطی را براساس شارها و نیروهای مربوطه به دست آورد.

در یکی از مطالعات^۱ اصلی انجام شده در رابطه با ترمودینامیک غیرتعادلی، روابط میان شارها و نیروها براساس حاصل ضرب درجه حرارت در عبارت ایجاد آنتروپی θ ، بیان شده است^۲ (مراجع ۱ و ۲ ملاحظه شود). حرارت انتقال یافته در هر یک از فرایندهای غیرتعادلی مذکور، به قرار زیر محاسبه می شود:

$$\begin{aligned} T\theta &= J_Q T \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) \\ T\theta &= J_Q T \left(-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right) \\ T\theta &= J_Q \left(-\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right) \end{aligned} \quad (9-8)$$

بنابراین هنگام انتقال حرارت، شار J_Q ، جریان حرارتی در واحد سطح در واحد زمان است. نیروی متناظر نیز به گونه زیر است:

$$X_Q = -\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (10-8)$$

یکی از عبارتهای ماتریس یاد شده (معادله ۸-۵) نیز گویای رابطه میان جریان حرارتی و نیروی رانش حرارتی متناظر آن است:

$$J_Q = L_{QQ} X_Q$$

و با به کارگیری قانون فوریر:

$$J_Q = -k \frac{dT}{dx}$$

بنابراین ضرایب درون ماتریس از حاصل ضرب درجه حرارت در ضریب رسانایی حرارتی به دست می آید^۱:

$$L_{QQ} = Tk \quad (۱۱-۸)$$

۸-۲ نیروها و شارها

برای این که ماتریس معادله ۸-۵، جریانهای دیگر نظیر جریان جرمی و بار الکتریکی را دربرگیرد، محاسبات را براساس تغییر انرژی داخلی دستگاه (معادله های ۲۱-۱ و ۲۲-۱) آغاز می کنیم.

$$dU = T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i + \Phi dQ \quad (۱۲-۸ \text{ الف})$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i - \frac{\Phi}{T} dQ \quad (۱۲-۸ \text{ ب})$$

برای برآورد نیروها و شارها به هنگام جریان جرمی، فرض می کنیم هیچ کار فشار-حجم، جریان حرارتی و جریان بار الکتریکی وجود نداشته باشد. در این شرایط رابطه ۱۲-۸ ب را به صورت زیر می توان نوشت:

$$\theta = - \sum_i J_i \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \quad (۱۳-۸)$$

با به کار بستن روش مشابه برای جریان الکتریکی، می توان گفت:

$$\theta = -i \text{grad} \left(\frac{\Phi}{T} \right) \quad (۱۴-۸)$$

۱- این مسأله را می توان چنین بیان کرد که عبارت ایجاد آنتروپی بادی حاصل ضرب شارها

در نیروهاست. در این حالت

$$L_{QQ} = T^2 k$$

هر دو روش به کارگیری نیروها و شارها معتبر است. مقادیر ضرایب درون ماتریس به اندازه توانی از دما با هم متفاوتند. با مقایسه عبارات مختلف در ماتریسهای حاصل، ملاحظه خواهد شد که نتیجه به دست آمده یکسان است و ربطی به روش محاسبه آنها ندارد.

برای جریان حرارتی، جرمی و بار الکتریکی، حاصل ضرب درجه حرارت و نرخ ایجاد آنتروپی به قرار زیر است:

$$T\theta = J_Q T \operatorname{grad} \frac{1}{T} - T \sum_i J_i \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - T J_E \operatorname{grad} \left(\frac{\Phi}{T} \right) \quad (۱۵-۸)$$

و برای هریک از جریانهای حرارتی J_Q ، جریان جرمی J_M و جریان الکتریکی J_E ، نیروهای مربوطه به شکل زیر بیان می شوند:

$$X_Q = T \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (۱۶-۸)$$

$$X_{M_i} = -T \operatorname{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \quad (۱۷-۸)$$

$$X_E = -T \operatorname{grad} \left(\frac{\Phi}{T} \right) \quad (۱۸-۸)$$

۸-۳ روابط اونساجر

در ماتریس معادله ۵-۸:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (۵-۸)$$

در مورد ضرایبی که شارها را به نیروهای متناظر مربوط می کنند، بحث شد. اکنون ضرایب غیرقطری ($i \neq k$) را در نظر می گیریم.

عمده مطالعات روی ترمودینامیک غیرتعادلی توسط اونساجر انجام شده است. او نشان داده که با به کارگیری برگشت پذیری میکروسکپی می توان گفت (مراجع ۱ و ۲):

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (۱۹-۸)$$

از این رابطه در بنا کردن ماتریس معادله ۵-۸ و برخی از انتقالات آن که جریانها را به شیبهای پتانسیل شیمیایی یا منفی شیب پتانسیل الکتریکی مربوط می سازد، می توان استفاده کرد.

۴-۸ نفوذ حرارتی

وجود شیب حرارتی در یک دستگاه، سبب جریان یک جزء تنها نسبت به محفظه‌اش می‌شود. در محلولهای چند جزئی همگن، حضور شیب حرارتی موجب حرکت نسبی اجزا شده که پیامد آن عدم اختلاط است. این پدیده به نفوذ حرارتی یا اثر سوریت^۱ مشهور است. مثالی از این نفوذ در فصل دوم (بخش ۲-۱۲) بحث شد. گازی درون دو محفظه که از طریق یک روزنه بسیار کوچکی به هم مربوطند، نگهداری می‌شود^۲. اختلاف دمای دو محفظه باعث بروز اختلاف فشار میان آنها شده که پس از برقراری حالت پایا و نبود جریان خالص گاز بین دو محفظه، می‌توان گفت:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/2} \quad (۴۳-۲)$$

این مثالی از نفوذ حرارتی یا تعرق حرارتی است. اصطلاح اخیر در مورد گازها به کار می‌رود.

با توجه به معادلاتی که قبلاً به دست آوردیم و با استفاده از عباراتی در ماتریس (معادله ۵-۸) که مربوط به شیب حرارتی و شیب پتانسیل شیمیایی اند، نفوذ حرارتی را می‌توان نشان داد:

$$J_Q = -L_{QQ} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} - L_{QM} T \frac{d}{dx} \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad (۲۰-۸)$$

$$J_M = -L_{MQ} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} - L_{MM} T \frac{d}{dx} \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad (۲۱-۸)$$

اگر ماده‌ای را در معرض یک شیب حرارتی قرار دهیم تا پس از مدتی به حالت پایا برسد، آنگاه جریان جرمی J_M صفر شده و با توجه به معادله ۲۱-۸ می‌توان گفت:

$$L_{MQ} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} = -L_{MM} T \frac{d}{dx} \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad (۲۲-۸)$$

1- Soret

۲- اندازه روزنه توسط مسیر آزاد میانگین گازها در محفظه‌ها معین می‌شود. برای اعتبار این تحلیل،

باید روزنه نسبت به این مسیر کوچک باشد. به عبارتی جریان باید مولکولی (جریان نودسن) باشد نه گرانشی.

و با حذف dx :

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{L_{MQ}}{L_{MM}} \frac{dT}{T^2}$$

با مشتق‌گیری:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{1}{T} d\mu + \mu d\left(\frac{1}{T}\right)$$

و با استفاده از روابط ترمودینامیکی:

$$d\mu = -\bar{S} dT + \bar{V} dP, \quad \mu = \bar{H} - T\bar{S}$$

بنابراین:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{\bar{V} dP}{T} - \bar{H} \frac{dT}{T^2} = -\frac{L_{MQ}}{L_{MM}} \frac{dT}{T^2} \quad (۲۳-۸)$$

$$\frac{\bar{V} dP}{T} = \left(\bar{H} - \frac{L_{MQ}}{L_{MM}}\right) \frac{dT}{T^2} \quad (۲۴-۸)$$

برای استنباط مفهوم عبارت L_{MQ}/L_{MM} ، نسبت جریان حرارتی (انرژی)به جریان جرمی را در شرایط هم‌دما در نظر بگیرید ($dT/dx = 0$). با تقسیم روابط ۸-۲۰

و ۸-۲۱ می‌توان گفت:

$$\frac{J_Q}{J_M} = \frac{L_{QM}}{L_{MM}} \quad (۲۵-۸)$$

با به کار بستن رابطه اونساگر (معادله ۸-۱۹)، $L_{QM} = L_{MQ}$ است، پس:

$$\frac{J_Q}{J_M} = \frac{L_{MQ}}{L_{MM}} \quad (۲۶-۸)$$

براساس این معادله نسبت L_{MQ}/L_{MM} نشانگر جریان انرژی ناشی از جریانجرم است. با تعریف $Q' = L_{MQ}/L_{MM}$ رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\bar{V} \frac{dP}{T} = (\bar{H} - Q') \frac{dT}{T^2} \quad (۲۷-۸)$$

تعریف زیر را در نظر بگیرید:

$$Q^* \equiv Q' - H \quad (28-8)$$

نماد Q^* نشان دهنده تفاوت میان انرژی همراه با ماده‌ای است که جریان می‌یابد، یعنی Q' و آنتالپی (آنتالپی مولی جزئی) ماده درون مخزن است که از آن جریان حاصل می‌شود.

$$\frac{\bar{V}}{T} dP = -Q^* \frac{dT}{T^2} \quad (29-8)$$

با این مقدمه به بحث اصلی خود یعنی تعرق حرارتی باز می‌گردیم. می‌توان نشان داد (ضمیمه ۸ الف) که انرژی یک مولکول گاز تک اتمی که میان دو محفظه که مطابق جریان نودسن حرکت می‌کند، برابر $2RT$ ژول برای یک مول آن است. انرژی گاز در محفظه برابر $1/5 RT$ ژول به ازای هر مول است. برای یک گاز ایده آل، آنتالپی برابر $\bar{U} + P\bar{V}$ یا $\bar{U} + RT$ است. بنابراین آنتالپی آن $2/5$ ژول بر مول شده و از این رو مقدار Q^* برابر $5/2 RT$ می‌شود. با جایگزینی این مقدار در معادله ۸-۲۹ و با دانستن $\bar{V}/T = R/P$ ، می‌توان گفت:

$$\frac{dP}{P} = \frac{1}{2} \frac{dT}{T}$$

و با انتگرال‌گیری از رابطه اخیر:

$$\int_{P_2}^{P_1} \frac{dP}{P} = \frac{1}{2} \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T}$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/2}$$

به کمک روابط ترمودینامیک غیرتعادلی نیز می‌توان به معادلات مشابه می‌توان دست یافت (معادله ۸-۳۴)، همانند معادله لانگمویر که برای تعرق حرارتی گازها عنوان شد.

با حضور شیب حرارتی، در یک محلول همگن، هر یک از اجزای آن به صورت‌های مختلفی رفتار می‌کنند. برخی از آنها برخلاف جهت شیب حرارتی نفوذ کرده که موجب ازدیاد غلظت آن در انتهای گرم نمونه می‌شود. برای برآورد رابطه‌ای میان غلظت و درجه حرارت در حالت پایا، می‌توان مقدمه عبارت $V dP$ را در معادله ۸-۲۹ برای جزء یک برابر $RT d(\ln C_1)$ قرار داد. اگر فعالیت ترمودینامیکی این جزء به طور خطی با

غلظت متناسب باشد، آنگاه می‌توان گفت $V dP = RT d(\ln C_1)$. حال رابطه میان شیب غلظتی و شیب حرارتی در حالت پایا به‌قرار زیر است:

$$\frac{d \ln C_1}{dx} = - \frac{Q^*}{RT^2} \frac{dT}{dx} \quad (۸-۳۰)$$

هنگامی که ماده‌ای در معرض شیب حرارتی و در دمای بالا قرار گیرد، اتمها تحرک کافی را داشته و عدم اختلاط در آلیاژهای همگن اتفاق می‌افتد. شومن^۱ اثر نفوذ حرارتی را در آلیاژهای آهن-کربن نشان داده است. او نمونه‌ای از آلیاژ آهن-کربن را در معرض یک شیب حرارتی قرار داده تا شیب غلظتی حاصل به‌حالت پایا برسد. در این دسته از آلیاژها، اتمهای کربن به‌سوی قسمت گرم‌تر حرکت می‌کنند. مقدار Q^* برای آهن آلفا در دمای 700°C برابر $1/5 \pm 24 \text{ kcal/mol}$ تعیین شد. این مقدار برای آهن گاما کمتر است. مواد پوشش که اجزای سوخت و واکنشگاههای هسته‌ای یا درگندله‌های اکسیدی سوخت هسته‌ای استفاده می‌شوند از جمله موادی هستند که در دمای بالا و در معرض شیب حرارتی قرار گرفته و مثالی دیگر برای تعرق حرارتی‌اند.

۸-۵ مهاجرت برقی^۲

همان گونه که اختلاف دما موجب حرکت اتمها می‌شود، وجود شیب پتانسیل برقی نیز جریان جرمی را به‌دنبال خواهد داشت که به‌پدیده مهاجرت برقی مشهور است. معادله شار برای جریان جرمی به‌این قرار است:

$$J_M = -L_{MM}T \text{ grad} \left(\frac{\mu}{T} \right) - L_{ME}T \text{ grad} \left(\frac{\Phi}{T} \right) \quad (۸-۳۱)$$

و در دمای ثابت می‌توان گفت:

$$J_M = -L_{MM} \text{ grad } \mu - L_{ME} \text{ grad } \Phi \quad (۸-۳۲)$$

برای تعیین ضرایب معادله اخیر، جریان جرمی را تنها در جهت محور طولها (x) و

۱- Shewmon در مرجع ۳

با شرط نبودن شیب پتانسیل برقی، در نظر بگیرد:

$$J_M = -L_{MM} \text{grad } \mu = -L_{MM} RT \frac{d \ln a}{dx}$$

و برای محلولی که فعالیت ترمودینامیکی به صورت خطی با غلظت متناسب است:

$$J_M = - \frac{L_{MM} RT}{C} \frac{dC}{dx} = -D \frac{dC}{dx} \quad (۳۳-۸)$$

بنابراین می توان گفت:

$$L_{MM} = \frac{DC}{RT} \quad (۳۴-۸)$$

در دمای ثابت و هنگامی که شیب پتانسیل شیمیایی موجود نباشد:

$$J_M = -L_{ME} \text{grad } \Phi = L_{ME} E$$

که در این جا E میدان برقی است.

از ضرب غلظت جزء مورد نظر در سرعت کشش آن می توان نرخ جریان جرمی را به دست آورد:

$$J_M = C v$$

سرعت کشش حاصل ضرب تحرک یک جزء B، در نیروی وارده به آن F، بوده که در این حالت برابر $Z^* e E$ است:

$$v = BF = BZ^* e E \quad (۳۵-۸)$$

Z^* ظرفیت مؤثر جزء، e گویای بار یک الکترون و E میدان برقی است.

تحرک برای اجزای یک محلول ایده آل و براساس ضریب نفوذ به قرار زیر تعریف می شود:

$$B = \frac{D}{kT}$$

حال شار جرمی را می توان چنین بیان کرد:

$$J_M = \frac{DC}{kT} Z^* e E \quad (۸-۳۶ \text{ الف})$$

یا براساس ثابت فاراده \mathcal{F} :

$$J_M = \frac{DC}{RT} Z^* \mathcal{F} E \quad (۸-۳۶ \text{ ب})$$

معادله جریان جرمی ناشی از شیب غلظتی و میدان برقی به قرار زیر است :

$$J_M = \frac{DC}{RT} \left(- \frac{RT}{dx} \frac{d(\ln C)}{dx} + Z^* \mathcal{F} E \right) \quad (۸-۳۷ \text{ الف})$$

هم چنین می توان گفت :

$$J_M = -D \frac{dC}{dx} + \frac{D}{RT} CZ^* \mathcal{F} E \quad (۸-۳۷ \text{ ب})$$

این معادلات نشان می دهند که حرکت ماده می تواند پاسخی به وجود شیب غلظتی یا میدان برقی باشد. مقدار این حرکت در رابطه با ضریب نفوذ ماده بوده که خود تابعی از درجه حرارت است. از سوی دیگر Z^* نیز در این پدیده مؤثر است. Z^* برای اکثر عناصر فلزی منفی است و به طور مثال برای طلا حدود ۸- است. این حقیقت کمی عجیب به نظر می رسد زیرا فلزات حاوی یونهای مثبت عنصر مربوطه در میان الکترونهای آزادند. توجیه مقدار منفی Z^* براساس وجود «باد الکترونی» است یعنی اتمهای فلزی با الکترونهای در حال حرکت به سوی میدان، اندرکنش کرده و با آنها برده خواهند شد.

در حالت پایا هنگامی که جریان خالص ماده صفر است، $J_M = 0$

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dx} = \frac{d(\ln C)}{dx} = \frac{Z^* \mathcal{F} E}{RT} \quad (۸-۳۸)$$

معادله ۸-۳۸ نشان می دهد که در یک محلول چندجزئی و در حالت پایا حضور میدان برقی می تواند باعث ایجاد شیب غلظتی شود. حضور میدان برقی البته با چگالی جریان زیاد می تواند حتی در یک دستگاه تک جزئی نیز باعث حرکت ماده شود. حرکت تنگستن در رشته چراغهایی که با جریان مستقیم کار می کردند، از سالها قبل مشاهده شده بود. خطوط فلزی در مدارهای مجتمع الکترونیکی مثال دیگری است. در این مدارها اگرچه جریان بسیار اندک است (حدود میلی آمپر) ولی چگالی جریان بالاست. جریان

گذرنده به اندازه چند میلی آمپر از مسیری که سطح مقطع آن حدود 10^{-8} cm^2 بوده به معنای چگالی جریانی به اندازه 10^5 A/cm^2 است. چگالی جریان در این سطح موجب حرکت ماده می شود. پیامد این حرکت، اعوجاج و خمیدگی این مسیرها در مدارهای پیچیده است و باعث از کارافتادگی آنها خواهد شد.

۸-۶ اثرات حرارتی - برقی

دو عبارت از ضرایب ماتریس معادله ۸-۵ اثرات حرارتی را به اثرات برقی در یک ماده مربوط می کند. حضور شیب حرارتی حتی در شرایطی که ضرایب L_{EQ} و L_{QE} صفر باشند نیز، باعث ایجاد شیب پتانسیل برقی می شود. از سوی دیگر جریان حرارتی علاوه بر شیب درجه حرارت، می تواند به علت شیب پتانسیل برقی هم باشد. سه اثر متداول حرارتی - برقی به این قرار است: اثر سیبک، اثر پلیر و اثر تامسون^۱.

اثر اول اساس کار ترموکوپلها است که برای اندازه گیری اختلاف دما به کار می روند. در این ابزارها غالباً دو سیم فلزی از جنسهای مختلف همانند شکل ۸-۲، به هم متصل می شوند. اگر دمای دو اتصال BA و AB متفاوت باشد آن گاه شاهد اختلاف پتانسیل برقی (ولتاژ) بین دو نقطه ۱ و ۲ خواهیم بود. این ولتاژ $\Delta\Phi$ ، در صورت نبودن جریان ($J_E = 0$) توسط یک پتانسیومتر اندازه گیری شده و تابعی از اختلاف دمای دو اتصال، ΔT است. ضریب سیبک ε_{AB} تابعی از جنس دو ماده A و B است. این ضریب با توجه به معادله ۸-۳۹، ولتاژ اندازه گیری شده را به اختلاف دمای دو اتصال مربوط می کند.

$$\varepsilon_{AB} = \left(\frac{\Delta\Phi}{\Delta T} \right)_{J_E=0} \quad (۸-۳۹)$$

مقدار ضریب سیبک برای اکثر اتصالات فلزی حدود $15 \mu\text{V/K}$ است. نیمه رساناها ضریبی حدود چند صد میکرو ولت بر کلوین دارند. باید توجه داشت که ε_{AB} تابع هر دو ماده A و B است. اگر در جداولی نیروی حرارتی - برقی برای هر یک از

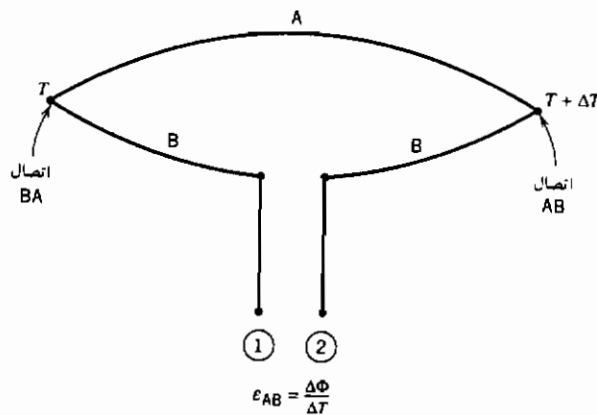
مواد به تنهایی ذکر شود، مقدار ضریب سیبک براساس اتصال این مواد با سرب خالص^۱ برآورد شده است. برخی اوقات این ضریب به صورت تابعی از درجه حرارت بیان می شود $a + bT$. در این صورت برای محاسبه ε_{AB} در یک اتصال A و B، مقادیر متناظر a و b برای یک ماده از دیگری کسر می شود. برای مثال این مقدار برای اتصال ترموکوپل مس-آهن این گونه محاسبه می شود:

$$\varepsilon_{Cu} = 1/34 + 0/0094 T \text{ } (\mu V/^{\circ}C) \quad \text{برای مس:}$$

$$\varepsilon_{Fe} = 17/15 - 0/0482 T \text{ } (\mu V/^{\circ}C) \quad \text{برای آهن:}$$

$$\varepsilon_{Cu-Fe} = -15/81 + 0/0576 T \text{ } (\mu V/^{\circ}C)$$

$$\varepsilon_{Cu-Fe} = \frac{d(\Delta\Phi_{Cu-Fe})}{dT}$$



شکل ۸-۲ مدار ترموکوپل (اثر سیبک)

اندازه گیری ولتاژ بین نقاط ۱ و ۲ اختلاف دمای میان دو اتصال AB و BA را به دست می دهد. یکی از اتصالات معمولاً در محیط آب - یخ با دمای $0^{\circ}C$ قرار می گیرد.

۱- از سرب خالص به علت آنکه نیروی حرارتی برقی بسیار کمی دارد، به عنوان ماده مبنا استفاده می شود. این ماده حتی اثر تامسون بسیار کمی هم از خود نشان می دهد.

در این شرایط ولتاژ اندازه‌گیری شده، معیاری از درجه حرارت اتصال دیگر است. حال به محاسبه ولتاژ حاصل از یک ترموکوپل مس - آهن که یک اتصال آن در دمای صفر و دیگری در آب جوش صد درجه قرار دارد، می‌پردازیم:

$$\Delta\Phi = \int_0^{100} (-15.81 + 0.0576T) dT \text{ (}\mu\text{V)}$$

$$\Delta\Phi = \left(-15.81T + \frac{0.0576}{2} T^2 \right) \bigg|_0^{100}$$

$$\Delta\Phi = -1293 \mu\text{V}$$

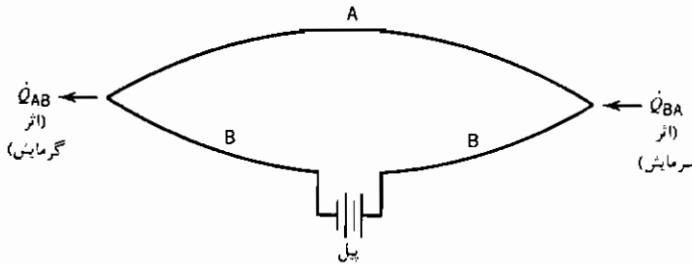
محاسبه اختلاف با توجه به ولتاژ اندازه‌گیری شده و براساس مقادیر نیروی حرارتی - برقی حاصل از رابطه $a + bT$ ، تخمین مفیدی را به دست می‌دهد. به کمک جداولی که نشانگر درجه حرارت و ولتاژ متناظر در ترموکوپل‌های متداولند، می‌توان درجه حرارت را با دقت بیشتری محاسبه کرد. ترموکوپل‌ها را قبل از استفاده در آزمون‌های دقیق، ابتدا باید کالیبره نمود.

حال به بیان گونه دیگری از اثرات حرارتی - برقی می‌پردازیم. ابتدا شرایط شکل ۸-۲ را به صورتی تغییر می‌دهیم که اتصال‌های AB و BA در یک درجه حرارت یکسان قرار گیرند. حال اگر جریانی را از این سیم‌ها عبور دهیم یکی از اتصال‌ها حرارت را جذب و دیگری آزاد می‌کند. این پدیده به اثر پلتیر موسوم است (شکل ۸-۳). مقدار حرارت جذب (یا آزاد) شده بر واحد جریان برقی در یک اتصال مبین ضریب پلتیر است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Pi_{T,AB} = \frac{J_{Q,AB}}{J_E} \quad (۸-۴۰)$$

پانویس‌های T و AB نشان می‌دهد که این ضریب تابعی از درجه حرارت و نوع مواد اتصال است. این اثر برگشت‌پذیر است یعنی اگر جهت جریان عوض شود محل جذب و آزادسازی گرما در اتصال‌ها نیز تغییر می‌کند. حرارت حاصل (یا جذب شده) بر اثر این پدیده علاوه بر حرارتی است که توسط قانون ژول (i^2R) در این اتصال‌ها منظور

می‌شود. اگر در شرایطی سرمایش پلتیر بیش از اثر گرمایش ژول باشد، اتصال مربوطه سرد خواهد شد. از اتصالهای پلتیر برای کنترل دقیق درجه حرارت در قطعات کوچک استفاده می‌کنند. سهولت کنترل و نمایش جریان برقی این کاربرد را میسر می‌سازد.



شکل ۸-۳ مدار حرارتی - برقی برای اثر پلتیر

روابط میان ضرایب پلتیر و سبیک برای اتصالات مختلف را می‌توان به کمک ماتریس ۸-۵ و روابط اونساجر (معادله ۸-۱۹) محاسبه کرد. با در نظر گرفتن عباراتی که تنها نشانگر اثرات حرارتی و برقی در این ماتریس‌اند، می‌توان گفت :

$$\begin{aligned} J_Q &= L_{QQ} T \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{QE} T \operatorname{grad} \left(\frac{\Phi}{T} \right) \\ J_E &= L_{EQ} T \operatorname{grad} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{EE} T \operatorname{grad} \left(\frac{\Phi}{T} \right) \end{aligned} \quad (۸-۴۱)$$

و با تغییر این روابط به گونه‌ای که براساس نیروهای رانش $d\Phi/dx$ و dT/dx بیان شوند :

$$\begin{aligned} J_Q &= -L_{QQ} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} - L_{QE} T \left[\frac{1}{T} \operatorname{grad} \Phi - \Phi \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right] \\ J_Q &= \left(-L_{QQ} + \Phi L_{QE} \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} - L_{QE} \frac{d\Phi}{dx} \end{aligned} \quad (۸-۴۲)$$

به صورت مشابه :

$$J_E = \left(-L_{EQ} + \Phi L_{EE} \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} - L_{EE} \frac{d\Phi}{dx}$$

حال با تعریف ضرایب جدیدی به قرار زیر :

$$L_{QQ'} = L_{QQ} - L_{QE}\Phi \quad , \quad L_{EQ'} = L_{EQ} - L_{EE}\Phi \quad (۴۳-۸)$$

ماتریس حاصل به صورت زیر بیان می شود :

$$J_{Q'} = -L_{QQ'} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} - L_{QE} \frac{d\Phi}{dx} \quad (۴۴-۸)$$

$$J_{E'} = -L_{EQ'} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} - L_{EE} \frac{d\Phi}{dx} \quad (۴۵-۸)$$

این ماتریس بیانگر نیروهای رانش حرارتی (شیب درجه حرارت) و پتانسیل برقی است و از این رو مفهوم آن ساده تر درک می شود.

نسبت جریان حرارتی به جریان الکتریکی به هنگام نبودن اختلاف دما بین دو اتصال، تعریف ضریب پلتیر است. با این شرایط $\frac{dT}{dx} = 0$ و معادله های ۴۴-۸ ، ۴۵-۸ به صورت زیر عوض می شوند:

$$J_{Q,AB} = -L_{QE} \frac{d\Phi}{dx} \quad (۴۶-۸)$$

$$J_{E,AB} = -L_{EE} \frac{d\Phi}{dx} \quad (۴۷-۸)$$

با تقسیم این دو معادله بر یکدیگر :

$$\frac{J_{Q,AB}}{J_{E,AB}} = \frac{L_{QE}}{L_{EE}} = \Pi_{T,AB} \quad (۴۸-۸)$$

تعریف ضریب سبیک با شرط نبودن جریان یعنی، $J_E = 0$ صورت گرفت. در این حالت معادله ۴۵-۸ به گونه زیر عوض می شود :

$$0 = -L_{EQ'} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} - L_{EE} \frac{d\Phi}{dx} \quad (۴۹-۸)$$

سپس :

$$\frac{d\Phi}{dT} = -\frac{1}{T} \frac{L_{EQ'}}{L_{EE}} \quad (۵۰-۸)$$

به کمک روابط اونساگر، $L_{QE} = L_{EQ}$ است پس :

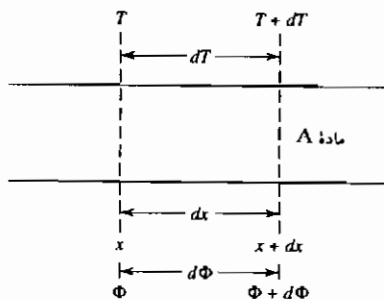
$$\frac{d\Phi}{dT} = -\frac{1}{T} \frac{L_{QE}}{L_{EE}} \quad (۵۱-۸)$$

رابطه میان ضرایب سبیک و پلتیر را از ترکیب معادله‌های ۸-۳۹، ۸-۴۸ و ۵۱-۸ می‌توان به دست آورد :

$$\left(\frac{\Delta\Phi}{\Delta T}\right)_{J_E=0} = -\frac{\Pi_{T,\Delta B}}{T} = \varepsilon_{AB} \quad (۵۲-۸)$$

اثر تامسون سومین پدیده حرارتی - برقی است. این اثر برخلاف اثرات سبیک و پلتیر تفاوت پتانسیل برقی، جریان جرمی و شیب حرارتی را در یک ماده در نظر می‌گیرد. سیمی را که در معرض یک شیب حرارتی است مطابق شکل ۸-۴ در نظر بگیرید. اگر هیچ جریانی از سیم عبور نکند آنگاه بین نقاط x و $x + dx$ یک اختلاف پتانسیل برقرار می‌شود. این مثال بیانی از اثر تامسون است. ضریب تامسون برای ماده A از نسبت اختلاف پتانسیل به اختلاف دما به دست می‌آید :

$$\sigma_A = \frac{d\Phi}{dT} \quad (۵۳-۸)$$



شکل ۸-۴ نمودار اثر تامسون

مفهوم این رابطه را به گونه دیگری نیز می توان بیان کرد. اگر از سیمی که در یک شیب دمایی قرار دارد جریانی عبور کند، این سیم با آهنگی بیش از حرارت ژول ($i^2 R$ یا J_E^2)، حرارت را آزاد (یا جذب) می کند. این حرارت اضافه (بر حرارت ژول) اثر تامسون نامیده می شود. اگر جهت جریان عوض شود، این حرارت اضافی جذب خواهد شد و از این رو اثر برگشت پذیر است. نسبت حرارت تامسون به جریان گذرنده از سیم، به ضریب تامسون ماده بستگی دارد:

$$\frac{J_Q}{J_E} = \sigma_A dT \quad (54-8)$$

با در نظر گرفتن شکل ۸-۲ می توان به رابطه میان ضرایب تامسون، سیبک و پلتیر دست یافت. اگر جریانی به اندازه واحد از مدار عبور کند، موازنه انرژی برای آن به قرار زیر است:

$$\begin{aligned} \Pi_{T,BA} + \Pi_{T+dT,AB} + (\sigma_B - \sigma_A)dT &= d\Phi \\ \Pi_{T,BA} - \Pi_{T+dT,BA} + (\sigma_B - \sigma_A)dT &= d\Phi \end{aligned} \quad (55-8)$$

عبارت $\Pi_{T+dT, BA}$ را می توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\Pi_{T+dT,BA} = \Pi_{T,BA} + \frac{d \Pi_{T,BA}}{dT} dT = \Pi_{T,BA} + d \Pi_{T,BA}$$

از این رو:

$$-d \Pi_{T,BA} + (\sigma_B - \sigma_A)dT = d\Phi \quad (56-8)$$

با توجه به: $\Pi_{T,AB} = -T\varepsilon_{AB}$, $d \Pi_{T,AB} = -T d\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AB} dT$ پس از جایگزینی در معادله ۵۶-۸ و تقسیم بر dT می توان گفت:

$$T \frac{d\varepsilon_{AB}}{dT} + \varepsilon_{AB} + (\sigma_B - \sigma_A) = \frac{d\Phi}{dT} = \varepsilon_{AB}$$

و سرانجام معادله زیر به دست می آید:

$$\sigma_A - \sigma_B = T \frac{d\varepsilon_{AB}}{dT} \quad (57-8)$$

که گویای رابطه ضرایب تامسون σ_B و σ_A با مشتق ضریب سیبک

نسبت به دماست. با توجه به این که ضریب تامسون برای فلز روی خالص صفر است، می توان به کمک آن ضرایب تامسون را مستقلاً برای هر ماده به دست آورد.

مراجع

1. Denbigh, K. G., *Thermodynamics of the Steady State*, Methuen, London, 1951.
2. Prigogine, I., *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Charles C. Thomas, Springfield, IL, 1955.
3. Shewmon, P., *Acta Met.*, 8, 606 (1960).

پیوست ۸ الف

انرژی میانگین مولکولهای گاز نفوذکننده

در این پیوست انرژی میانگین مولکولهای یک گاز نفوذکننده (توسط جریان مولکولی) از میان روزنه یک محفظه محاسبه می شود.

با توجه به معادلات ۱۰-۵، ۱۰-۸، ۱۰-۱۱ و ۱۰-۶۲ در فصل دهم جلد اول این کتاب، میانگین انرژی جابه جایی مولکول یک گاز $E = 3/2 kT$ است. این مقدار با توجه به حرکت مولکول در سه جهت x ، y و z به دست آمده است. در هر جهت انرژی متوسط $\frac{1}{2} kT$ است.

هنگامی که یک گاز از میان روزنه یک محفظه در جهت x به بیرون نفوذ می کند، مقدار انرژی مولکولهای نفوذکننده در جهات y و z همانند انرژی میانگین آنها در جهات y و z در درون محفظه است. اما این مولکولها در جهت x دارای انرژی میانگین متفاوتی هستند. با توجه به بخش ۲-۱۲ (معادله ۲-۲۶ الف و شکل انتگرال گیری شده آن ۲-۲۶ ب)، تعداد مولکولهایی که از میان روزنه عبور می کنند به این قرار است:

$$N^* = K \int_0^\infty v_x \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x \quad (۸ - الف)$$

که مقدار K برای یک دمای معین ثابت است.

مربع سرعت میانگین مولکولهای خارج شده از روزنه در جهت x ، به قرار زیر است:

$$\overline{v_x^2} = \frac{\int_0^\infty v_x^3 \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2kT}\right) dv_x}{\int_0^\infty v_x \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2kT}\right) dv_x} = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2}{\frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m}\right)} = \frac{2kT}{m} \quad (۸ الف - ۲)$$

از این رو انرژی میانگین مولکولهای نفوذکننده در جهت x این گونه بیان می شود:

$$E_x = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = kT$$

انرژی کل مولکولهای نفوذکننده نیز به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$E = E_x + E_y + E_z = kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = 2kT$$

فهرست راهنما

آ

- انرژی درونی ۱۶
- انرژی سطحی، ۱۲۹
- اثر جدایشها ۱۵۰-۱۵۱
- اثر دما بر آن ۱۵۸
- اندازه گیری ۱۴۴-۱۴۶
- انرژی شیب ۲۳۰، ۲۳۳-۲۳۴
- انرژی فعال سازی ۲۵۴
- اونساگر (روابط) ۲۷۷
- آنتالپی ۱۷
- آنتالپی تشکیل ۱۹
- آنتروپی، ۱۹
- اختلاط، ۵۰
- ایجاد، ۲۷۳-۲۷۶

الف

- اثرات حرارتی - برفی ۲۸۴-۲۹۱
- احتمالات ۴۷-۴۹، ۵۸
- ارگودبک (فرضیه) ۴۷
- انحنای سطح، ۱۳۴-۱۳۷
- اندازه ذرات:
- اثر آن بر فشار بخار ۱۳۸
- اثر آن بر قابلیت انحلال ۱۳۹-۱۴۰
- اثر آن بر نقطه ذوب ۱۴۱-۱۴۳
- ب
- براور (نمودار) ۱۱۵-۱۱۶
- برگشت پذیری ۱۶
- بولترمان (توزیع) ۵۲
- بولترمان (فرضیه) ۵۰
- بولترمان - مانانو (تحلیل) ۱۹۶-۱۹۸

اندركش آنها با ناخالصی ها ۱۰۰-۱۰۲

پ

جریان :

پتانسیل الکتروشیمیایی ۲۷

فوکاسیته ۲۶

پخش ۵۹-۶۳

گرانرو ۶۷، ۲۸۰

پلتیر (اثر) ۲۸۷-۲۹۰

مولکولی ۶۷، ۲۸۰

ت

نودسن ۶۷، ۲۸۰

تابع افراز ۵۳

جریان گرانرو ۶۸، ۲۸۰

تابع خطا ۱۹۹-۲۰۰

جریان مولکولی ۶۸، ۲۸۰

تامسون (اثر) ۲۸۹-۲۹۰

جوانه، توزیع اندازه آنها ۲۱۳-۲۱۸

تبخیر سطوح ۵۹-۶۱

جوانه زنی:

تبهگنی ۵۳

سرعت آن ۲۲۴-۲۲۵

تحرک ۱۸۲-۱۸۵

هتروژن ۲۲۰-۲۲۴

تحرک مطلق ۱۸۴

هموزن ۲۱۳-۲۱۴

ترمودینامیک غیرتعادلی ۲۷۱-۲۷۳

ث

تشکیل ترکیبات (نرخ آن) ۱۹۳-۱۹۶

حالت خرد ۴۷

تعادل، نیمه پایدار و ناپایدار ۲۱۱-۲۱۲

حالت کلان ۴۷

تغییرات آن با دما ۲۷

حجم گسترده ۲۶۳

ثابت تعادل ۲۷

تعادل شیمیایی ۲۷

خ

تعریق حرارتی ۲۷۸

خواص اندازه ای ۱۷

تمیزپذیری ذرات ۵۵

خواص ذاتی ۱۷

توابع حالت ۱۶

د

ج

دستگاه ۱۶

جانسون - مل (معادله) ۲۶۱-۲۶۳

دستگاه بسته ۱۵

جاهای خالی ۹۸-۱۰۰

دگرگونی اسپینودال ۲۰۷-۲۱۲، ۲۲۸-۲۳۲

فعالیت ۲۶

دگرگونی‌های نفوذی ۲۱۰

فوق تبرید ۲۱۸-۲۱۹

دمای بی‌در رو شعله ۳۶

فیک (قانون اول) ۱۶۵-۱۷۰

فیک (قانون دوم) ۱۷۱-۱۷۷

س

سرعت واکنشها و وابستگی حرارتی آنها

۲۵۲-۲۵۵

ق

قابلیت عبوردهی ۱۶۷-۱۷۰

قابلیت فشردن ۲۵

سطح، خیس شدن آن ۱۴۹-۱۵۰

قانون دوم ترمودینامیک ۱۶

سیبک (اثر) ۲۸۴-۲۸۵

قانون سوم ترمودینامیک ۲۱

سینتیک واکنشها ۲۳۷

قانون فازها ۳۴

ش

شکل تعادل بلورها ۱۵۵-۱۵۷

ک

کار ۱۶

ضریب انبساط حرارتی ۲۵

کرکندال (اثر) ۱۷۸-۱۸۱

کروگر-ونیک (قرارداد) ۱۱۰

ع

کروگر-ونیک (نمودار) ۱۱۶-۱۱۷

عدم اختلاط ۲۹

کشانی لاستیک ۷۳-۸۴

کشش سطحی ۱۳۰-۱۳۱

غ

کلاپیرون (معادله) ۲۶

غیراستوکیومتری ۱۲۲-۱۲۳

کمیتهای مولی جزئی ۲۴

گ

گاز ایده آل ۱۸، ۵۵

گرما ۱۶

فرمی - دیراک (توزیع) ۵۸-۵۹

فروکش رادیواکتیوی ۲۴۳-۲۴۴

گلوگاه بطری (اصل) ۲۵۱-۲۵۲

فشار بخار ۲۶

گنجایش گرمایی ۱۸

ف

تغییرات دمایی ۲۶

در گازها ۶۷-۷۰
 میرهایی با قابلیت نفوذپذیری زیاد
 ۱۹۰-۱۹۴

نوع حرارتی ۲۷۸-۲۸۱
 وابستگی حرارتی ۱۸۷-۱۹۰
 نقاط اسپینودال ۲۱۰-۲۱۳
 نقصها:

الکترونی ۱۰۵-۱۰۹
 اندرکنش بیان آنها ۱۱۴-۱۱۶
 ذاتی ۹۷، ۱۱۶-۱۱۹
 روشهای تجربی تعیین آنها ۱۱۹-۱۲۲
 شائکی - واکنش ۱۱۳-۱۱۴
 غیرذاتی ۹۷، ۱۱۶-۱۱۹
 فرانکل ۱۱۱، ۱۱۳
 نقطه‌ای ۹۴، ۹۸
 یونهای جامدات ۱۱۶-۱۱۹
 نمونه‌های کانونیکال ۵۱
 نودسن (جریان) ۷۳، ۲۸۰
 نیمه‌هادیهای ذاتی ۱۰۵-۱۰۹

و

واکنشها:

حالت جامد ۲۶۱-۲۶۵
 رفت و برگشت ۲۴۴-۲۴۹
 متوالی ۲۵۱-۲۵۲
 مرتبه آنها ۲۳۹-۲۴۱، ۲۴۹-۲۵۱
 مرتبه اول ۲۴۴-۲۴۹

در حجم ثابت ۱۸

در فشار ثابت ۱۸

گیس (انرژی آزاد) ۲۲
 گیس - دوهم (معادله) ۳۴

ل

لاستیکها، کشسانی ۷۳-۸۴
 لانگمویر (معادله) ۵۹-۶۳

م

ماکسول - بولتزمان ۵۷-۵۸
 ماکسول (روابط) ۲۲
 محلولها:

ایده آل ۲۸
 با قاعده ۲۹
 محلولهای با قاعده ۲۹، ۲۳۳
 محیط ۱۵
 مدول یانگ ۸۳
 مسیر آزاد متوسط ۶۴
 مکمل تابع خطا ۱۹۹-۲۰۱
 مهاجرت برقی ۲۸۱-۲۸۴

ن

نرخ تبخیر ۵۹-۶۴
 نرخ رشد ۲۲۶-۲۲۸
 نفوذ:
 جامدات یونی ۱۱۶-۱۱۹

واکنشهای هتروژن ۲۵۶-۲۶۱

هلم هلنز (انرژی آزاد) ۲۲

ولتاز پیل ۲۷

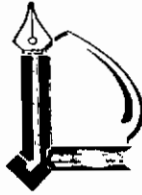
همدمای جذب :

گیس ۱۵۰-۱۵۳

لانگمویر ۱۵۰-۱۵۷

هـ

هدایت برقی، یونها، جامدات ۱۸۶-۱۸۷



FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD

Publication No. 258

THERMODYNAMICS OF MATERIALS

by

David V. Ragone

Translated by

Ali Haerian - Fateh Fazeli

FERDOWSI UNIVERSITY PRESS

1999

