معاونت فناوری اطلاعات و ارتباطات پروژه مشترک دانشگاه شهید بهشتی و دانشگاه MIT	بسمه تعالی عنوان درس: ترمودینامیک مواد عنوان بخش:	کد درس: 3.00 مقطع آموزشی: - استاد مدرس دانشگاه MIT: W.C.Carter استاد مترجم دانشگاه شهید بهشتی: مازیار یغمایی

جلسه سی و پنجم

مقدمه ای بر ترمودینامیک سطح

جلسه قبل

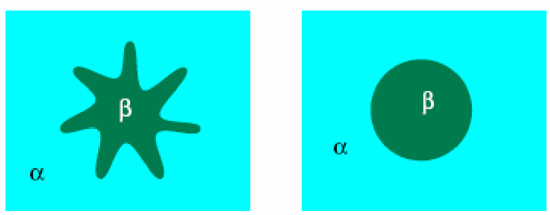
پتانسیل الکتروشیمیایی

معادلهی نرست

تخمین انرژی افزونی وابسته به سطح

در رفتار تعادل فازها از تاثیر سطح که فاز های مختلف را مجزا می کند صرف نظر شد.

به عبارت دیگر هیچ تمایزی بین سیستم هایی که دارای تعداد فراوانی سطح می باشند و آنهایی که فاقد سطوح فراوان می باشند نیست–بین انها هیچ برتری وجود ندارد:



شکل 1-35: شامل اثرات سطح و بین سطوح. تاکنون رفتار تعادل برای این دو سیستم با وجود اینکه یکی از دو سیستم به طور آشکار دارای سطح (و در نتیجه انرژی وابسته به سطح) بیشتری می باشد یکسان در نظر گرفته شده است.

به عنوان مثال، فرض کنید که اتم روی سطح دارای 50% انرژی بیشتری نسبت به اتمی که در توده ی ماده قرار دارد میباشد، بنابراین یک انرژی اضافی وابسته به سطح کره وجود خواهد داشت.

برای تخمین مقدار انرژی وابسته به سطح:

$$\text{surface area} \equiv \text{surface area of } \alpha\text{-phase} = 4\pi R_s^2$$

$$\text{volume} \equiv \text{volume of } \alpha\text{-phase} = \frac{4}{3}\pi R_s^3$$

انرژی سیستم برابر است با

$$\overline{U}^{xs} = \frac{N^{\text{surf}}U^{\text{surf}} + N^{\text{bulk}}U^{\text{bulk}}}{N^{\text{total}}} \tag{35-1}$$

اگر انرژی اتم روی سطح، یک و نیم برابر اتم واقع در توده ماده باشد:

$$U^{\text{surf}} \approx \frac{3}{2}U^{\text{bulk}} \quad \text{(assumption)} \tag{35-2}$$

$$\overline{U}^{xs} = \left(1 + \frac{1}{2}\frac{N^{\text{surf}}}{N^{\text{total}}}\right) \tag{35-3}$$

اگر Ω حجم بر واحد اتم و R_A شعاع اتم باشد، آنگاه

$$\begin{aligned} N^{\text{surf}} &= \frac{(\text{Surface Area})R_A}{\Omega} \\ N^{\text{bulk}} &= \frac{(\text{Volume})}{\Omega} \end{aligned} \tag{35-4}$$

اگر R_S شعاع کره باشد:

$$\overline{U}^{xs} = \left(1 + \frac{3R_A}{2R_S}\right) \tag{35-5}$$

اندازه ی کره چقدر باید کوچک باشد تا انرژی اضافی حدود 1% شود؟

$$R_S \approx 150R_A \quad \text{(for excess of about 1 percent)} \tag{35-6}$$

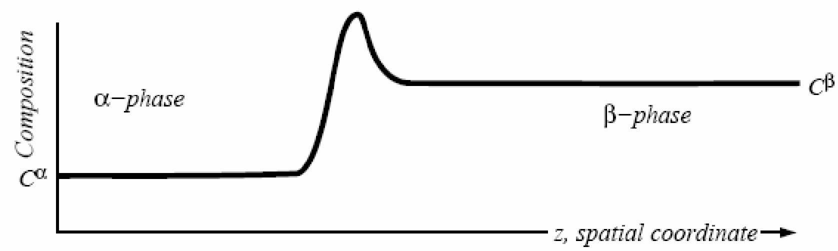
که تا حدودی کوچک می باشد، اما در بسیاری از سیستم ها خیلی خیلی مهم است.

$$R_S \approx 150R_A \quad \text{(for excess of about 1 percent)} \tag{35-6}$$

عملکرد گیبس از انرژی آزاد بین سطوح

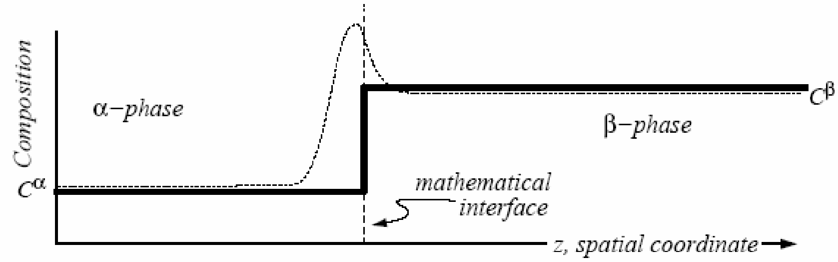
ملاحظه می کنید که اتم های موجود در سطح تا حدودی متفاوت از اتم های موجود در توده مایع رفتار می کنند. میتوان این ایده را شدیدا بسط داد و رفتار بین سطوح را به صورت یک لایه خیلی نازک در نظر گرفت. این لایه نازک مانند یک "فاز شبه-دو-بعدی" مجزا رفتار می کند.

ایده ی اصلی گیبس چنین است: فرض کنید ترکیب بین دو فاز متفاوت است (بنویسیم که $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ ، البته). هیچ لزومی ندارد که غلظت در مجاورت بین سطوح باید یکسان باشد.



شکل 2-35: نمایش ترکیب در مجاورت یک فاصله بین سطوح واقعی.

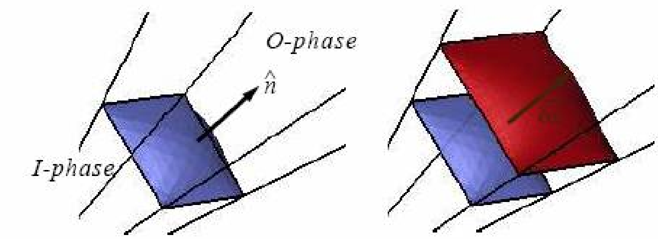
عملکرد گیبس هر کدام از فازهای همگن را به یک سطح ریاضی بسط می دهد:



شکل 3-35: ایده آل سازی بین سطوح گیبس مانند یک سطح جدا کننده ریاضی:

سیستم واقعی در شکل 2-35 را از سیستم ایده ال موجود در شکل 3-35 کم می کنیم تا یک کمیت اضافی وابسته به سطح ریاضی "سطح گیبس" تعریف کنیم، که فاقد حجم است، اما دارای کمیت های شدتی اضافی می باشد.

چنانچه تصویر زیر یک سیستم ترمودینامیکی را بیان کند:



شکل 4-35: نمایش یک فاصله بین سطحی که دو فاز را مجزا می کند. سطح اضافی موجود حرکت عمودی خود را نشان می دهد و در مشتق گیری معادله 13-55 مورد استفاده قرار گرفته است.

برای فاز سطحی:

$$dU^{\text{surf}} = TdS^{\text{surf}} + \gamma dA + \sum_{i=1}^{C} \mu_i dN_i{}^{\text{surf}} \tag{35-7}$$

که A مساحت فاصله بین سطحی می باشد.

γ چیست؟

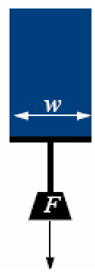
بدیهی است که،

$$\gamma = \left(\frac{\partial U^{\text{surf}}}{\partial A}\right)_{constS\,,constN_i{}^{\text{surf}}} \tag{35-8}$$

اما، همچنین بیان کننده کار انجام شده برای افزایش مساحت سطح می باشد

$$\begin{aligned} d(\gamma A) &= Fdl = \\ \gamma w dl &= Fdl \\ \Longrightarrow \quad \gamma &= \frac{F}{w} \end{aligned} \tag{35-9}$$

که نیروی F برای سطحی با پهنای w به کار می رود تا طول l آنرا افزایش دهد.



شکل 5-35: استنباط مکانیکی کشش سطحی.

که این کشش سطحی نامیده می شود، که دیمانسیون آن نیرو بر واحد طول یا، معادل آن انرژی سطحی بر مساحت دارد. و انرژی وابسته به ایجاد سطح می باشد.[36]

کل سیستم را در نظر بگیرید:

$$\begin{aligned}\delta U^{\text{total}} &= \delta U^{\text{inside}} + \delta U^{\text{surf}} + \delta U^{\text{outside}} \\ &= T\delta S^{\text{inside}} - P\delta V^{\text{inside}} + \sum_{i=1}^{C} \mu_i \delta N_i^{\text{inside}} \\ &+ T\delta S^{\text{surf}} + \gamma\delta A + \sum_{i=1}^{C} \mu_i \delta N_i^{\text{surf}} \\ &+ T\delta S^{\text{outside}} - P\delta V^{\text{outside}} + \sum_{i=1}^{C} \mu_i \delta N_i^{\text{outside}}\end{aligned} \tag{35-10}$$

بدلیل اینکه سطح نشان داده شده یک شیء میباشد که در مقابل فشار میتواند مقاومت کند، نمی توانیم فرض کنیم که فشار درون و بیرون فاز معادل هستند.

در تعادل $dU = 0$، چنانچه دما و پتانسیل شیمیایی نیز یکنواخت باشند.

$$\gamma\delta A - P\delta V^{\text{inside}} - P\delta V^{\text{outside}} \tag{35-11}$$

تصور کنید که سطح به صورت عمود بر محور خود حرکت می کند (مانند شکل 4-35)

آنگاه روابط زیر را داریم:

$$\delta V^{\text{inside}} = A\delta\hat{n} \quad \text{and} \quad \delta V^{\text{outside}} = -A\delta\hat{n} \tag{35-12}$$

$$\begin{aligned} \delta A &= (\kappa_1 + \kappa_2) A\delta\hat{n} \\ &= (\kappa_1 + \kappa_2)\delta V^{\text{inside}} \\ &= (\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})\delta V^{\text{inside}} \end{aligned} \tag{35-13}$$

که K_1 و K_2 "انحنا" سطح در هر کدام از دو صفحه ی عمودی می باشند،

که محور تقاطع بر سطح عمود است.

$$\kappa_{mean} \equiv \kappa_1 + \kappa_2 \tag{35-14}$$

"انحنای میانگین" سطح نامیده می شود، $1/R_1 = K_1$ و $1/R_2 = K_2$ که R_1 و R_2 شعاع انحنا می باشند.

با قرار دادن معادلات 12-35، 13-35 و 13-35 با هم، رابطه مهم زیر بدست می آید:

$$\gamma\kappa_{mean} = P^{\text{inside}} - P^{\text{outside}} \tag{35-15}$$

که به عنوان معادله ی گیبس-تامسون شناخته می شود. که آن تفاوت فشار در یک فاصله بین سطحی را به کشش سطحی و انحنا ربط می دهد.

انحنای سطوح ساده

رابطه ی

$$\delta A = \kappa_{mean}\delta V = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\delta V \tag{35-16}$$

در بالا برای ربط دادن ارتباط فشار بین سطوح مورد استفاده قرار گرفت. اگر فشار در هر فاز یکسان باشد، آنگاه در تعادل باید یک سطح انحنای ثابتی داشته باشد.

چگونگی ارتباط بین انحناء موجود در چندین شیء هندسی که دارای "انحنای ثابت میانگین" می باشند را در نظر بگیرید.

در مورد کره:

$$\frac{\partial A}{\partial V} = \frac{\partial A}{\partial R_S}\frac{\partial R_S}{\partial V} = \frac{8\pi R_S}{4\pi R_S^2} = \frac{2}{R_S} = \kappa_{mean} \tag{35-17}$$

یک شعاع از انحنا برای هر صفحه عمود با محور عمود بر هر نقطه در سطح وجود دارد.

در مورد استوانه:

$$\frac{\partial A}{\partial V} = \frac{\partial A}{\partial R_C}\frac{\partial R_C}{\partial V} = \frac{2\pi L}{2\pi R_C L} = \frac{1}{R_C} = \kappa_{mean} \tag{35-18}$$

روابط اساسی برای سطوح

در این بخش نشان خواهیم داد که اثر حلالیت اضافی وابسته به فاصله ی بین سطحی وجود دارد. در نظر بگیرید که:

$$dU^{\text{surf}} = TdS^{\text{surf}} + \gamma dA + \sum_{i=1}^{C} \mu_i dN_i{}^{\text{surf}} \tag{35-19}$$

از آنجایی که متغیر های وابسته همگی شدتی هستند، میتوانیم انتگرال گیری کنیم (یعنی در همه ی متغیرها همگن درجه ی 1)، بنابراین

$$U^{\text{surf}} = TS^{\text{surf}} + \gamma A + \sum_{i=1}^{C} \mu_i N_i{}^{\text{surf}} \tag{35-20}$$

با مشتق گرفتن خواهیم داشت (مانند آنچه در معادله ی گیبس-دوهم انجام دادیم):

$$dU^{\text{surf}} = TdS^{\text{surf}} + S^{\text{surf}}dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_{i=1}^{C} \mu_i dN_i{}^{\text{surf}} + \sum_{i=1}^{C} N_i{}^{\text{surf}} d\mu_i \tag{35-21}$$

در مقایسه با معادله ی 35-19،

$$0 = S^{\text{surf}}dT + Ad\gamma + \sum_{i=1}^{C} N_i{}^{\text{surf}} d\mu_i \tag{35-22}$$

که رابطه ای بین متغیرهای درجات آزادی شدتی در یک سطح را نشان می دهد تا در تعادل باقی بمانند.

با تقسیم نمودن بر مساحت کل سطح (هنجار کردن توسط سطح، ایجاد متغیرهای شدتی بدست آمده) و تعریف

$$\widetilde{S^{\text{surf}}} = \frac{S^{\text{surf}}}{A} \tag{35-23}$$

به عنوان انتروپی سطح بر مساحت، آنگاه،

$$\begin{aligned} 0 &= d\gamma + \widetilde{S^{\text{surf}}}dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + \ldots \Gamma_C d\mu_c \\ &= d\gamma + \widetilde{S^{\text{surf}}}dT + \sum_{i=1}^{C} \Gamma_i d\mu_i \end{aligned} \tag{35-24}$$

که

$$\Gamma_i \equiv \widetilde{N_i^{\text{surf}}} \tag{35-25}$$

نشانه گذاری استاندارد برای غلظت سطحی افزونی می باشد.

با ثابت نگاه داشتن همه ی موارد (دما و غیره) به جزء μ_1،رابطه ای بدست می آوریم که ارتباط بین تغییر در کشش سطحی با تغییر پتانسیل شیمیایی یک گونه ی جذب شونده را بیان می کند.

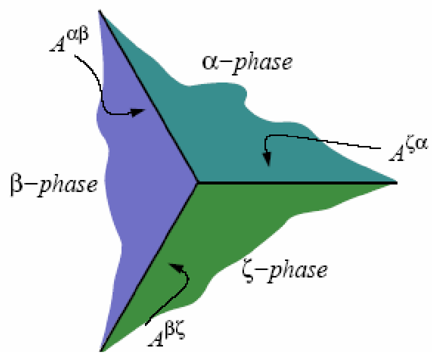
$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i}\right)_{\text{constant}T,\mu_j\neq\mu_i} = -\Gamma_i \tag{35-26}$$

که این "همدمای جذب گیبس" است.

ملاحظه می کنید که اگر یک گونه جذب سطح شود، کشش سطحی کاهش پیدا می کند و پتانسیل شیمیایی گونه افزایش می یابد.

شرایط تعادل در مکانی که چندین سطح همدیگر را قطع می کنند

موردی را در نظر بگیرید که سه فاز مختلف با یکدیگر در تماس هستند:



شکل6-35: محل تقاطع یا خط سه گانه، مکانی که سه فاز در فضا با یکدیگر در تماس

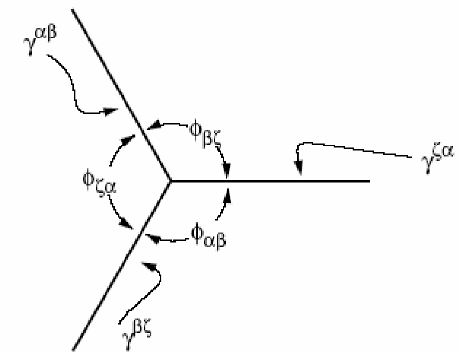
در نظر بگیرید که

$$dU^{\text{surf}} = \gamma^{\alpha\beta} dA^{\alpha\beta} + \gamma^{\beta\zeta} dA^{\beta\zeta} + \gamma^{\zeta\alpha} dA^{\zeta\alpha}$$

باید دارای یک مینیمم باشد، میتوان دو رابطه برای زاویه تماس بدست آورد:

$$\frac{\sin\phi_{\alpha\beta}}{\gamma_{\alpha\beta}} = \frac{\sin\phi_{\beta\zeta}}{\gamma_{\beta\zeta}} = \frac{\sin\phi_{\zeta\alpha}}{\gamma_{\zeta\alpha}} \qquad (35\text{-}27)$$

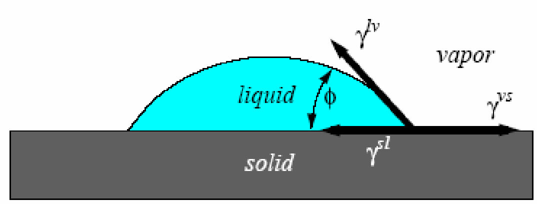
که معادله کلی زاویه در خط سه گانه می باشد، و معادله ی یانگ نامیده می شود، که



شکل 7-35: تعاریف عبارات موجود در معادله ی یانگ، معادله ی 27-35.

که با توازن نیرو معادل است، چنانچه هر کدام از γ را نیروی به کار رفته به رأس در نظر بگیریم.

در مورد خاصی که در آن یک فاصله ی بین سطحی را صاف در نظر می گیریم، مانند



شکل 8-35: O

میتوان بدست آورد(خیلی ساده با توازن نیرو)

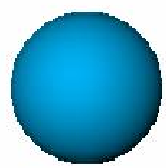
$$\begin{aligned} \gamma_{lv}\cos\phi + \gamma_{sl} &= \gamma_{vs} \\ \cos\phi &= \frac{\gamma_{vs} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \end{aligned} \tag{35-28}$$

که معادله ی یانگ برای سطوح صاف می باشد

$$\phi \equiv \text{wetting angle } 0 < \phi < 180^\circ \qquad (35\text{-}29)$$

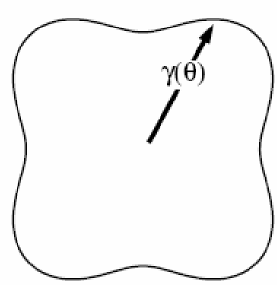
شکل اجسام

در بالا، γ همسو فرض شده است. تحت این فرضیات، یک حجم محدود (منزوی) از جسم، انرژی سطحی کل را به کمترین مقدار کاهش می دهد. این نتایج برای یک جسم منزوی و برای کشش سطحی همسو یک کره است.



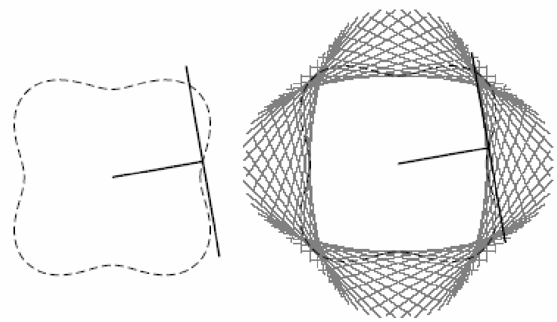
شکل 9-35: مینیمم کردن سطح برای یک حجم ثابت با کشش سطحی همسو.

با این وجود، برای بلورها، γ تابعی از جهت گیری سطح است $\gamma(\hat{n})$. برای مثال، در 2-D



شکل 10-35: مثالی از اینکه چگونه ممکن است کشش سطحی به جهت گیری سطح بستگی داشته باشد.

شکل توسط ساختار Wulff تشریح می شود.



شکل 11–35: مثالی از ساختار Wulff برای محاسبه سطح مینیمم شده برای حجم ثابت با کشش سطحی ناهمسو $\gamma(\hat{n})$، پوشش داخلی در شکل راست شکل مینیمم شدن در دو بعد است

ساختار Wulff را بدین طریق اعمال می کنیم:

برای هر جهت گیری $\hat{n}$، شعاعی از مبدأ به سطح $\gamma(\hat{n})$ رسم کنید. در انتهای هر شعاع، خط عمود بر نیم صفحه را تشکیل دهید. پوشش داخلی بوجود آمده از همه ی نیم صفحات، شکل مینیمم برای یک حجم منزوی محدود است.

۱

[37]تئوری Wulff، که ساختار Wulff را ایجاد می کند. اثبات سطح مینیمم شده خیلی شگفت انگیز است، اما میتوان بر پایه ی آنچه در این دوره از ترمودینامیک یاد گرفته اید، در مقاله ی J.W.Cahn و W.C.Carter *ساختار بلوری و تعادل فاز: پایه ی ریاضی متداول* (1996),Met.Trans.A,pp 1431 را پیدا کرد.