



شیمی فیزیک

جزوه درسی برای دانشجویان دانشگاه فنی حرفه‌ای

تألیف و تدوین: فریدون مداح

پاییز ۱۳۹۸

سرفصل مطالب

۱	سرفصل مطالب
۱	گفتار یکم: شیمی فیزیک چیست
۱	تعریف
۱	تاریخچه علم شیمی فیزیک
۲	کاربرد
۲	آشنایی با حوزه‌های دانشی مرتبط با شیمی فیزیک
۵	گفتار دوم: آشنایی با ماده
۵	تعریف
۶	دسته‌بندی مواد بر اساس نوع اتم‌ها و نوع پیوندها
۷	دسته‌بندی مواد بر اساس فاز
۷	دسته‌بندی مواد بر اساس خواص
۸	دسته‌بندی مواد بر اساس منبع
۸	دسته‌بندی مواد بر اساس کارکرد
۸	تغییرات در مواد (واکنش‌ها)
۱۰	گفتار سوم: نظریه اتمی
۱۰	ساختار اتمی
۱۱	ساختار الکترونی
۱۲	ملکول
۱۲	یون
۱۳	پیوند اتمی
۱۶	گفتار چهارم: ساختار و رفتار مواد
۱۶	ساختار و رفتار مواد در حالت گازی
۱۸	ساختار و رفتار مواد در حالت مایع
۱۸	ساختار و رفتار مواد در حالت جامد
۱۹	گفتار پنجم: ترمودینامیک
۱۹	سیستم

۲۰	محیط
۲۱	پارامترهای سیستمی و محیطی
۲۲	حالت سیستم
۲۲	تعادل و تحول
۲۴	دسته‌بندی انرژی
۲۵	توابع ترمودینامیکی
۲۵	کار
۲۶	گرما
۲۷	انبساط گرمایی
۲۸	انتالپی
۲۸	انتروپی
۲۹	قوانین ترمودینامیکی
۳۰	تلفیق قانون اول و دوم
۳۱	انرژی‌های آزاد
۳۲	روابط ترمودینامیکی
۳۳	ترمودینامیک آماری
۳۴	بررسی ترمودینامیکی فرآیندهای مهم متالورژیکی
۳۵	گفتار ششم: سینتیک
۳۵	سینتیک ذره‌ای (بررسی حرکت ذرات در فرآیندها)
۳۵	مکانیزم و مراحل حرکت
۳۶	روش‌های حرکت ذره‌ای مواد (انتقال جرم)
۳۶	سرعت حرکت
۳۷	عوامل مؤثر بر سرعت حرکت
۳۸	منابع و مراجع

گفتار یکم: شیمی فیزیک چیست

تعریف

دانش شیمی فیزیک (یا به تعبیر درست‌تر: شیمی فیزیکی) مطالعه پدیده‌های ماکروسکوپی، اتمی، درون‌اتمی و ذرات در سیستم‌های شیمیایی؛ به کمک اصول، شیوه‌ها و مفاهیم فیزیکی است. برخی از این مفاهیم فیزیکی عبارتند از: حرکت، انرژی، نیرو، زمان، ترمودینامیک، شیمی کوانتومی، مکانیک آماری، دینامیک تحلیلی، تعادل شیمیایی. برای فهم بهتر مطلب، تعاریف ساده زیر را می‌توان برای علوم فیزیک، شیمی و شیمی فیزیکی ارائه داد:

- فیزیک: علم مطالعه جهان (در تعریفی خیلی ساده، جهان را می‌توان مجموعه‌ای متشکل از انرژی و مواد دانست).
- شیمی: علم مطالعه مواد. این مطالعه شامل بررسی ساختار، خواص، ترکیبات و دگرگونی‌های مواد می‌شود.
- شیمی فیزیکی: علم مطالعه مواد به کمک قوانین و فرمول‌های فیزیک

تاریخچه علم شیمی فیزیک

اصطلاح شیمی فیزیکی توسط میخائیل لومونوسوف، محقق روسی، در سال ۱۷۵۲ ابداع شد. هنگامی که وی یک دوره سخنرانی با عنوان «یک دوره در شیمی فیزیکی واقعی» را برای دانشجویان دانشگاه پترزبورگ ارائه داد. وی در مقدمه این سخنرانی‌ها این تعریف را بیان می‌کند: «شیمی فیزیکی علمی است که باید تحت آزمایش‌های فیزیکی دلیل آنچه در سیستم‌های پیچیده از طریق عملیات شیمیایی اتفاق می‌افتد را توضیح دهد».

شیمی فیزیک مدرن در دهه ۱۸۶۰ تا ۱۸۸۰ با شروع پژوهش‌ها در حوزه‌های ترمودینامیک شیمیایی، الکترولیت‌ها در محلولها، سینتیک شیمیایی و موضوعات دیگر سرچشمه گرفته است. یک نقطه عطف در این بازه‌ی زمانی، انتشار مقاله‌ای با عنوان «تعادل مواد ناهمگن» در سال ۱۸۷۶ توسط گیبس (*Josiah Willard Gibbs*) بود. در این مقاله چندین سنگ‌بنای دانش شیمی فیزیکی مانند انرژی گیبس، پتانسیل‌های شیمیایی و قانون فاز گیبس معرفی شده است. در سال ۱۸۸۷ دو پژوهشگر برجسته در این حوزه، ویلهلم استوالد و ژاکوبوس هنریکوس وانت‌هوف، به همراه پژوهشگر برجسته‌ی دیگر، آرنیوس، اولین مجله‌ی علمی به طور خاص در زمینه شیمی فیزیکی را منتشر کردند. این سه نفر، چهره‌های برجسته در شیمی فیزیکی در اواخر قرن ۱۹ و اوایل قرن ۲۰ بودند. بین سالهای ۱۹۰۹-۱۹۰۱ هر سه دانشمند یادشده موفق به دریافت جایزه نوبل شیمی شدند.

تحولات در دهه‌های بعدی شامل استفاده از مکانیک آماری در سیستم‌های شیمیایی و کار بر روی کلوئیدها و شیمی سطح است. در این زمینه دانشمندی به نام لانگمویر کمک‌های بسیاری انجام داده است.

قدم مهم دیگر توسعه مکانیک کوانتومی به شیمی کوانتومی از دهه ۱۹۳۰ بود. یک از دانشمندان شناخته‌شده این حوزه، لاینوس پائولینگ بوده است. تحولات نظری در این زمینه با تحولات در روش‌های تجربی همراه بود. برخی از این روش‌های تجربی که از دانش شیمی کوانتوم سرچشمه گرفته‌اند عبارتند از: استفاده از اشکال مختلف طیف‌سنجی مانند طیف‌سنجی مادون قرمز، طیف‌سنجی مایکروویو، رزونانس پارامغناطیسی الکترونی و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای.

توسعه بیشتر در شیمی فیزیکی در دهه‌های اخیر در زمینه‌های اکتشافات در شیمی هسته‌ای (به ویژه در جداسازی ایزوتوپ (قبل و در طول جنگ جهانی دوم))، اکتشافات اخیر در اخترشناسی و همچنین توسعه الگوریتم‌های محاسبه در زمینه

خصوصیات فیزیکوشیمیایی (مانند نقطه جوش، نقطه بحرانی، فشار سطح، فشار بخار و ...) بوده است. به عبارتی عملاً تمام خصوصیات فیزیکوشیمیایی دقیقاً می تواند از ساختار شیمیایی به تنهایی تعیین شود.

کاربرد

- برخی از موضوعاتی که دانش شیمی فیزیک برای حل آن تلاش می کند؛ شامل موارد زیر است:
- تعیین نیروهای بین اتمی که بر خصوصیات فیزیکی مواد (انعطاف پذیری، استحکام کششی، کشش سطحی در مایعات، ...) اثر می گذارند.
 - تعیین وضعیت تعادل سیستم های شیمیایی
 - تعیین شرایط لازم برای تحول در سیستم های شیمیایی
 - تعیین سرعت فرآیندهای شیمیایی
 - هویت یونها و هدایت الکتریکی مواد
 - مطالعه برخورد گونه های موجود در محلول ها

آشنایی با حوزه های دانشی مرتبط با شیمی فیزیک

موضوعات و حوزه های دانشی زیر را می توان به عنوان شاخه ها و زمینه های کاربردی علم شیمی فیزیک محسوب کرد:

- ترمودینامیک
 - ترموشیمی
 - ترمودینامیک آماری
- سینتیک شیمیایی
- شیمی کوانتومی
- الکتروشیمی
- فتوشیمی
- شیمی سطح
- شیمی حالت جامد
- طیف سنجی
- علم مواد

دانشجویان در قالب این درس (درس شیمی فیزیک دوره کاردانی) و درس ترمودینامیک که در دوره کارشناسی تدریس خواهد شد؛ با اصول ترمودینامیک و حوزه های وابسته به آن یعنی ترموشیمی و ترمودینامیک آماری آشنا خواهند شد. در ادامه سایر حوزه ها به اختصار و به منظور آشنایی معرفی شده اند.

شیمی کوانتومی

شیمی کوانتومی، زیرمجموعه ای از شیمی فیزیکی به خصوص در مورد کاربرد مکانیک کوانتومی برای مشکلات شیمیایی، ابزارهایی را برای تعیین اینکه پیوندها چقدر قوی و به چه شکلی هستند؛ چگونه هسته ها حرکت می کنند؛ و چگونه می توان نور را توسط یک ماده شیمیایی جذب یا ساطع کرد؛ فراهم می کند.

الکتروشیمی

شاخه‌ای از شیمی فیزیک است که به بررسی واکنش‌هایی می‌پردازد که در اثر عبور جریان الکتریکی انجام می‌شوند یا انجام یافتن آن‌ها سبب ایجاد جریان الکتریکی می‌شود. این واکنش‌ها با تغییر عدد اکسایش عناصر همراهند. به واکنشی که در آن عدد اکسایش عنصری کاهش یابد؛ نیم واکنش کاهش و به واکنشی که در آن عدد اکسایش عنصری افزایش یابد؛ نیم واکنش اکسایش گفته می‌شود. از جمع این دو نیم واکنش، واکنش اکسایش-کاهش بدست می‌آید. می‌توان ادعا کرد که تمام واکنش‌های الکتروشیمی از دسته‌ی اکسایش-کاهش هستند. مبادله الکترون جزء اجتناب‌ناپذیر این واکنش‌ها به حساب می‌آید. واکنش‌هایی مثل زنگ زدن آهن و فساد مواد غذایی از جمله واکنش‌های مضر اکسایش-کاهش هستند و واکنش‌هایی مثل آبکاری فلزات و سوختن نیز از دسته واکنش‌های مفید اکسایش-کاهش به حساب می‌آیند.

فتوشیمی

بخشی از علم شیمی است که به تغییرات شیمیایی ممکن توسط انرژی نور (ماورای بنفش تا مادون قرمز) می‌پردازد. تشکیل ازن در لایه‌های بالایی اتمسفر زمین، مثالی از چنین تغییراتی است. فتون‌های نور خورشید در استراتوسفر به مولکول‌های اکسیژن برخورد کرده و باعث شکست آنها به اکسیژن اتمی می‌شود. در مرحله بعدی اتم‌های اکسیژن با مولکول‌های اکسیژن واکنش داده و ازن تولید می‌کنند.

شیمی سطح

شاخه‌ای از علم شیمی است که به مطالعه واکنش‌هایی می‌پردازد که در آن واکنش‌دهنده‌ها، ابتدا روی یک سطح جذب می‌شوند که این سطح به عنوان کاتالیزور برای واکنش عمل می‌نماید. بعد از واکنش محصولات از سطح جدا شده و در نهایت سطح بدون تغییر باقی می‌ماند. وقتی که واکنشی روی یک سطح رخ می‌دهد؛ مقدار مساحت سطح نسبت به وزن آن میزان مؤثر بودن آن سطح را در واکنش نشان می‌دهد. برخی سطوح سیلیکایی دارای سطحی برابر ۲۰۰ مترمربع در هر گرم هستند! به عنوان مثالی از واکنش سطحی می‌توان به واکنش یک مولکول آلی غیر اشباع با هیدروژن روی سطح پلاتین یا با برم روی سطح سیلیکا اشاره نمود.

شیمی حالت جامد

شاخه‌ای از دانش پایه شیمی است که به بررسی سنتز، ساختار، ویژگی‌ها و واکنش‌های مواد در حالت جامد می‌پردازد. این زمینه از شیمی، در ارتباط تنگاتنگی با شاخه‌های شیمی معدنی، شیمی مواد و شیمی فیزیک است. در شیمی حالت جامد لزوماً بر بررسی مواد مولکولی در حالت جامد پرداخته نمی‌شود و گاهی مواد غیرمولکولی، مواد خالص یا آلیاژها در آن مورد مطالعه قرار می‌گیرند.

طیف سنجی

طیف‌سنجی زیررشته مربوط به شیمی فیزیک است که به طور خاص با تعامل اشعه الکترومغناطیسی با ماده در ارتباط است. طیف‌سنجی، به عنوان مطالعه برهمکنش بین نور و ماده نیز تعریف می‌شود. از لحاظ تاریخی طیف‌سنجی به شاخه‌ای از علم برمی‌گردد که نور مرئی برای مطالعات نظری در ساختار ماده و آنالیزهای کیفی و کمی استفاده می‌شد. اگرچه اخیراً به عنوان یک تکنیک جدید نه فقط برای نور مرئی بلکه بسیاری از اشکال تابش‌های الکترومغناطیسی و غیرالکترومغناطیسی مانند میکروموجها، امواج رادیویی، اشعه ایکس، الکترونها، فوتونها (امواج صوتی) و غیره بکاربرده می‌شود.

طیف‌سنجی اغلب در شیمی فیزیک (بطور مثال در نوعی تصویربرداری ام‌آر‌آی) و شیمی تجزیه برای شناسایی ماده از طریق طیف گسیلی یا جذبی از آنها بکار برده می‌شود. طیف‌سنجی همچنین به‌طور زیاد در اخترشناسی و مشاهدات از راه دور استفاده می‌شود. اکثر تلسکوپ‌های بزرگ طیف‌نگار دارند که برای اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی و خواص فیزیکی اجسام نجومی یا اندازه‌گیری سرعت‌شان از طریق جابجایی دوپلری خطوط طیفی‌شان استفاده می‌شود.

علم مواد

در حوزه دانش علم مواد رابطه بین ساختار و خواص مواد به منظور طراحی مواد جدید، برای پاسخگویی به نیازهای روزافزون فناوری مواد، مورد بررسی قرار می‌گیرد. امروزه با افزایش تحقیقات در زمینه‌ی نانو، مهندسی مواد به یکی از رشته‌های پیشرو در عرصه دانش بدل شده‌است. به‌طور خلاصه یک مهندس مواد در نخستین گام به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری، پراش پرتوهای ایکس یا روش‌ها و تجهیزات مشابه، به شناسایی و بررسی ساختار میکروسکوپی مواد گوناگون می‌پردازد. در گام بعدی خواص مختلف مواد مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرند تا روش‌های تولید مواد جدید یا بهبود خواص مواد قبلی فرا گرفته شود. علاوه بر نیاز مهندسیین مواد به روش‌های گوناگون طیف‌سنجی برای شناسایی مواد؛ تغییر در خواص مواد نیازمند انجام فرآیندهای گوناگون نظیر واکنش‌های شیمیایی، تغییرات فازی و ... است که در این زمینه آگاهی از دانش ترمودینامیک و سینتیک ضروری خواهد بود.

گفتار دوم: آشنایی با ماده

به طور سنتی، جهان پیرامون ما از دو مفهوم «ماده» و «انرژی» تشکیل شده است. بر اساس تئوری مهبانگ (انفجار بزرگ)، به عنوان رایج‌ترین نظریه در مورد ایجاد ماده در جهان، ۱۳/۷ میلیارد سال پیش انرژی به وجود آمده است. این زمان را می‌توان سرآغاز بازه زمانی مورد تحقیق فیزیک‌دانان در نظر گرفت. کمی پس از مهبانگ (در حدود ۳۰۰ هزار سال بعد!)، بر اثر برخورد فوتون‌های بسیار پرانرژی، ذرات درون‌اتمی (پروتون و الکترون و نوترون) شکل گرفته‌اند و بر اثر برخورد این ذرات با یکدیگر اولین اتم‌ها که هیدروژن و هلیوم بودند؛ ایجاد شده‌اند. بدین طریق ماده در جهان ایجاد شده است. این زمان را می‌توان سرآغاز بازه زمانی مورد تحقیق شیمی‌دانان در نظر گرفت. پس از آن، از تأثیر این ماده و انرژی بر یکدیگر همه مواد دیگر به وجود آمدند. به عنوان مثال کره زمین در حدود ۴/۵ میلیارد سال پیش ایجاد شده است.

تعریف

هرچند طبق نظریه‌های نوین، ماده و انرژی هردو از یک منشأ سرچشمه گرفته‌اند که هنوز هویت آن به درستی مشخص نشده است؛ (به عبارت دیگر ماده چیزی نیست جز انرژی؛ اگر آن را به صورت بسیار بسیار چگال و توده‌ای درآوریم و برعکس، انرژی چیزی نیست جز ماده؛ اگر آن را به صورت بسیار بسیط متصور شویم.) با این حال، همچنان در زندگی روزمره، می‌توان بین دو مفهوم انرژی و ماده تفاوت‌هایی قائل شد. مهمترین تفاوت ماده و انرژی در این است که ماده از توده‌ای به نام جرم تشکیل شده است؛ درحالی‌که انرژی جرم ندارد. همچنین ماده حجم دارد و به عبارت دیگر بخشی از فضا را اشغال می‌کند درحالی‌که انرژی حجم ندارد. بر این اساس می‌توان گفت: «هر چیزی که جرم داشته باشد و بخشی از فضا را اشغال کند؛ ماده است.» دیوار اتاقی که در آن نشسته‌اید؛ قلمی که در دست شماست؛ هوایی که آن را استنشاق می‌کنید؛ دستانتان؛ پیراهنی که بر تن دارید؛ نوشیدنی که میل می‌کنید؛ شیشه پنجره اتاق؛ درختی که آن سوی پنجره مشاهده می‌کنید و هزاران مثال دیگر، مواد اطراف شما هستند.

تعاریف زیر در شناخت ماده مفید واقع می‌شوند:

- جرم: توده تشکیل‌دهنده ماده است.
- حجم: فضایی است که هر ماده اشغال می‌کند.
- وزن: نیرویی است که از طرف زمین بر ماده وارد می‌شود. پس یک ماده در فضا و به دور از کره زمین همچنان جرم دارد، حجم دارد ولی وزن ندارد.

دسته‌بندی مواد بر اساس نوع اتم‌ها و نوع پیوندها

• خالص (Pure)

- عنصر: اگر یک ماده صرفاً از یک نوع اتم ساخته شده باشد؛ آن را عنصر (ماده خالص) می‌نامند. به تعبیر دیگر مواد عنصری موادی‌اند که قابل تجزیه به مواد ساده‌تر نباشند. به عنوان مثال یک قطعه فلز طلا خالص، صرفاً از اتم‌های طلا ساخته شده است. در گذشته‌ی تاریخی چهار ماده‌ی «آب، باد، خاک و آتش» به عنوان عناصر شناخته می‌شدند. اما امروزه این نظریه رد شده و ۱۱۸ عنصر شناسایی شده که از این میان ۹۲ عنصر در طبیعت یافت می‌شوند و الباقی توسط روش‌های آزمایشگاهی و با واکنش‌های هسته‌ای سنتز شده‌اند.
- امروزه لیست کاملی از این عناصر در جدول تناوبی عناصر (موسوم به جدول مندلیف) ارائه شده است. در جدول ۱، عناصر به ترتیب تعداد پروتون اتم معرف آنها، مرتب شده‌اند.

Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen 1.008																	18 He helium 4.008												
3 Li lithium 6.941	4 Be beryllium 9.012	Key: atomic number Symbol name conventional atomic weight standard atomic weight										5 B boron 10.81	6 C carbon 12.011	7 N nitrogen 14.007	8 O oxygen 15.999	9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180												
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.305											13 Al aluminum 26.982	14 Si silicon 28.086	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06	17 Cl chlorine 35.45	18 Ar argon 39.948												
19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546	30 Zn zinc 65.38	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.972	35 Br bromine 79.904	36 Kr krypton 83.796												
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.94	43 Tc technetium 98.906	44 Ru ruthenium 101.07	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.36	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.60	53 I iodine 126.90	54 Xe xenon 131.29												
55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon												
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganeson												
57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.36	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.97	89 Ac actinium 227.03	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

جدول ۱: جدول تناوبی عناصر (جدول مندلیف)

تمام مواد پیرامون ما از ترکیب این عناصر با یکدیگر ساخته شده‌اند. به عنوان مثال فولاد ترکیبی از دو عنصر آهن و کربن؛ سیمان شامل عناصر اکسیژن، سیلیسیوم، کلسیم، آلومینیوم، آهن، سدیم، منیزیم و پتاسیم؛ و جوهر نمک (اسیدکلریدریک) متشکل از عناصر هیدروژن و کلر است.

فراوان‌ترین ماده عنصری در سطح زمین و آب اقیانوس‌ها و جو، اکسیژن است. درحالیکه اگر هسته‌ی زمین را نیز به شمار آوریم؛ فراوان‌ترین عنصر، آهن خواهد بود و در صورتیکه تمام جهان را در نظر بگیریم؛ فراوان‌ترین ماده عنصری، هیدروژن خواهد بود.

- ترکیب: موادی که از ترکیب چند عنصر با نسبت ثابت ساخته شده‌اند. به عنوان مثال یک قطعه یخ از دو نوع اتم اکسیژن و هیدروژن ساخته شده است که همواره نسبت اتمی یا جرمی هیدروژن به اکسیژن ثابت

است. بیش از ۲۰۰ هزار ترکیب معدنی و بالغ بر ۱۰ میلیون ترکیب آلی تاکنون شناسایی و یا ساخته شده است. تجزیه ترکیب‌ها به عناصر سازنده صرفاً با روش‌های شیمیایی مقدور است.

- ناخالص (Mixture): از دو یا چند ماده‌ی خالص تشکیل شده که نسبت معینی بین اجزای آن برقرار نیست. تجزیه مواد ناخالص به اجزای سازنده با روش‌های فیزیکی هم مقدور است.
 - مخلوط (ناهمگن): بخش‌های مختلف آن از لحاظ فیزیکی متمایزند. آسفالت را می‌توان یک مخلوط به حساب آورد. هم‌چنین مخلوط براده‌ی آهن و ماسه. به هر بخش یکنواخت مخلوط‌ها یک فاز می‌گویند.
 - محلول (همگن): از لحاظ فیزیکی تمام قسمت‌های آن یکنواخت هستند. هوا نمونه محلول گازی، آب‌نمک نمونه‌ای از محلول‌های مایع و آلیاژهای فلزی نمونه‌ای از محلول‌های جامد هستند.

دسته‌بندی مواد بر اساس فاز

فاز به بخش همگن از نظر ترکیب شیمیایی و ساختار یک ماده گفته می‌شود. مهم‌ترین فازهای ماده عبارتند از:

- گاز
- مایع
- جامد

البته ماده فازهای دیگری مانند پلاسما، چگالش بوز-اینشتین و چگالی فرمیونی هم دارد. اما این فازها تنها در شرایط خاصی مشاهده می‌شوند.

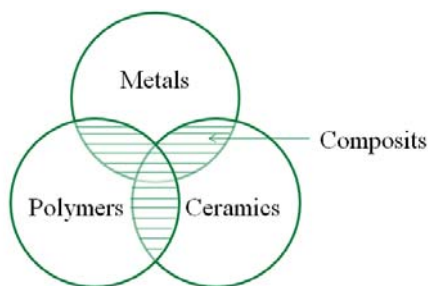
دما و فشار مهم‌ترین عوامل مؤثر بر پایداری و یا عدم پایداری یک فاز ماده هستند. به عنوان مثال در فشار یک اتمسفر و دمای پایین‌تر از صفر درجه سانتیگراد، آب به صورت فاز جامد پایدار است که ما آن را با نام یخ می‌شناسیم. همین ماده در فشار یک اتمسفر و دمای بالاتر از صفر درجه سانتیگراد به صورت فاز مایع پایدار است و در دماهای بالاتر از صد درجه سانتیگراد به صورت فاز گاز پایدار است که ما از آن به نام بخار یاد می‌کنیم. همین ماده اگر در اثر جریان‌های الکتریکی در حالت گازی یونیزه شود، به صورت فاز پلاسما خواهد بود.

نکته مهم دیگری که باید در نظر داشت اینکه گاهی مواد در حالت جامد ممکن است خود در فازهای مختلفی دیده شوند. به عنوان مثال، آهن خالص در دماهای کمتر از ۹۱۲ درجه سانتیگراد دارای فاز فریت و در محدوده دمای بین ۹۱۲ تا ۱۳۹۴ درجه سانتیگراد دارای فاز آستنیت است.

دسته‌بندی مواد بر اساس خواص

- فلز
- سرامیک
- پلیمر
- کامپوزیت

در شکل ۱ این دسته‌بندی با توجه به غالب اتم‌های تشکیل‌دهنده ماده، نوع پیوند اتمی و خواص و کاربرد آن انجام گرفته است. فلزات را عمدتاً به دو مجموعه فلزات آهنی و فلزات غیرآهنی، سرامیک‌ها را به دو مجموعه سرامیک‌های سنتی و مدرن و پلیمرها را به دو مجموعه پلاستیک‌ها و لاستیک‌ها دسته‌بندی می‌کنند.



شکل ۱: دسته‌بندی مواد بر اساس خواص

دسته‌بندی مواد بر اساس منبع

- معدنی: به موادی اطلاق می‌شود که در گذشته از معادن و آب‌ها استخراج می‌شدند. نظیر کانی‌های آهن، الماس، گرافیت و ...
 - آلی: به موادی اطلاق می‌شود که در گذشته از بقایای موجودات زنده نظیر گیاهان و حیوانات به دست می‌آمدند. نظیر نفت، قیر، الکل، کائوچو، پروتئین و ...
- باید توجه داشت که امروزه بسیاری از مواد آلی سنتز شده و ضرورتاً ارتباطی بین ترکیبات آلی و موجودات زنده برقرار نیست. در تمامی ترکیبات آلی عنصر کربن حضور دارد. همچنین عناصری چون هیدروژن و اکسیژن جزو عناصر مهم سازنده‌ی اکثر ترکیبات آلی هستند.

دسته‌بندی مواد بر اساس کارکرد

- مواد صنعتی
 - مواد غیرصنعتی
- مواد صنعتی به آن دسته از مواد اطلاق می‌شود که عمدتاً در صنایع و به طور انبوه تولید می‌شود و معمولاً در راستای افزایش سطح آسایش زندگی بشری کاربرد دارد. از این دست می‌توان مواد زیادی همچون فولاد، شیشه، سیمان، گچ، رنگ، کاغذ، آلومینیوم و ... را نام برد. تولید و تهیه این‌گونه مواد توسط انسان در کارخانه‌ها و کارگاه‌ها صورت می‌گیرد.

تغییرات در مواد (واکنش‌ها)

- واکنش فیزیکی: فقط حالت فیزیکی ماده تغییر می‌کند؛ نه ساختار ذره‌های تشکیل‌دهنده ماده. به عبارتی در این‌گونه واکنش‌ها تغییر ماهیت در مواد ایجاد نمی‌شود. مهمترین واکنش‌های فیزیکی عبارتند از:
 - تغییرات حالت: مانند ذوب، انجماد، تبخیر، میعان، تصعید و چگالش
 - تغییرات فاز: مانند آستنیت‌شدن، مانتزیتی‌شدن و ...
 - اختلاط: مثال آسفالت‌سازی
 - انحلال اتمی (مثال آلیاژسازی) و انحلال غیر اتمی (مثال انحلال نمک در آب)
- واکنش شیمیایی (*Chemical reaction*): فرآیندی است که در آن ساختار ذره‌های تشکیل‌دهنده مواد اولیه دچار تغییر می‌شود؛ یعنی طی آن یک یا چند ماده شیمیایی به یک یا چند ماده شیمیایی دیگر تبدیل می‌شود. به عبارتی در این‌گونه واکنش‌ها تغییر ماهیت در مواد ایجاد می‌شود. باید توجه داشت که در یک واکنش شیمیایی، اتم‌ها نه

به وجود می‌آیند و نه از بین می‌روند و تنها ترکیب، تجزیه یا بازآرایی می‌شوند. مهمترین واکنش‌های شیمیایی عبارتند از:

- تشکیل: وقتی که یک ترکیب از عناصر سازنده‌ی خود تشکیل شود. مانند: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$
- تجزیه: وقتی که یک ترکیب به اجزای سازنده‌ی خود تجزیه شود. مانند: $CaCO_3 = CaO + CO_2$
- اسید و باز: واکنش بین یک ماده اسیدی و یک ماده بازی که منجر به تولید انواع نمک‌ها و آب می‌شود. مانند: $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$
- اکسیداسیون: واکنش مواد با اکسیژن که منجر به تشکیل اکسید ماده مورد نظر می‌شود. مانند: $Pb + \frac{1}{2}O_2 = PbO$ دو نوع از واکنش‌های اکسیداسیون نام‌های ویژه‌ای دارند:
 - سوختن: واکنش مواد سوختی با اکسیژن که منجر به تولید انرژی حرارتی زیادی شود. مانند: $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$ فعل و انفعالات داخل بدن بر روی مواد غذایی نیز در این زمره می‌گنجد.
 - زنگ‌زدن: اکسید شدن آهن را زنگ‌زدن می‌نامند: $2Fe + \frac{3}{2}O_2 = Fe_2O_3$
- احیا: آزادسازی یک ماده به ویژه فلزات از ترکیب اکسیدی یا سولفیدی آن ماده را احیا می‌نامند. مانند: $Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$

گفتار سوم: نظریه اتمی

یکی از مفاهیم کلیدی شیمی فیزیک، این است که تمام ترکیبات شیمیایی را می‌توان به عنوان گروه‌های اتمی که به هم وصل شده‌اند؛ توصیف کرد و واکنش‌های شیمیایی را می‌توان به عنوان ساخت و شکستن آن پیوندها توصیف کرد. پیش‌بینی خواص ترکیبات شیمیایی از توصیف وضعیت اتم‌ها و چگونگی پیوند آنها یکی از مهمترین اهداف شیمی فیزیک است. برای توصیف دقیق اتم‌ها و پیوندها، لازم است بدانیم هسته‌های اتم‌ها در کجا قرار دارند و چگونه الکترون‌ها در اطراف آنها توزیع می‌شوند.

ساختار اتمی

تئوری اتم‌گرایی که از عقیده تشکیل مواد از ریزدانه‌های نادیدنی دفاع می‌کرد؛ از تاریخ باستان شناخته شده بود. بنا بر روایاتی، اتم ابتدا توسط دانشمند ایرانی هوشثانه (به یونانی اوستن یا اوستانوس) که در لشگرکشی خشایارشا به یونان با او همراه بود و در آنجا به آموزش کیمیا می‌پرداخت؛ طرح گردید. ریشه واژه اتم ممکن است فارسی بوده و از دو بخش «ا» به عنوان پیش‌وند منفی‌ساز و «تم» به معنای شکستن آمده باشد. با این حال، بیان نخستین نظریه اتمی را معمولاً به یونانیان قرن ششم پیش از میلاد و به ویژه مکتب اتم‌گرایی دموکریتوس نسبت می‌دهند. بر اساس این نظریه، تقسیم مستمر ماده، درنهایت، اتم‌ها را به دست می‌دهد که قابلیت تجزیه شدن آنها ممکن نیست.

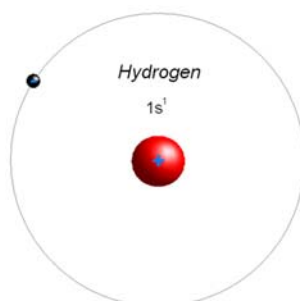
در آن زمان، نظریه دیگری در مقابل نظریه اتم‌گرایی وجود داشت که از تفکیک‌پذیر بودن مواد تا بی‌نهایت دفاع می‌کرد. ارسطو، فیلسوف بزرگ یونانی از جمله پیروان این نظریه بود.

از حدود دو قرن پیش تاکنون، نظریه اتمی بر اساس مدل‌های ارائه‌شده توسط دانشمندان شناخته‌شده‌ای، تدوین و تصحیح گشته است. نظریه اتمی را می‌توان به کمک گزاره‌های زیر تشریح نمود:

- تمام اتم‌های یک عنصر، به لحاظ شیمیایی، یکسانند و اتم‌های عناصر مختلف، متفاوت. (پیشنهاد دالتون)
- تفکیک و اتحاد اتم‌ها، طی واکنش‌های شیمیایی رخ می‌دهد. در این واکنش‌ها، هیچ اتمی به وجود نمی‌آید یا از بین نمی‌رود و هیچ‌یک از اتم‌های یک عنصر به اتمی از عنصر دیگر تبدیل نمی‌شوند. (پیشنهاد دالتون)
- یک ترکیب شیمیایی، نتیجه ترکیب اتم‌های دو یا چند عنصر است. نوع اتم‌های موجود در یک ترکیب و نسبت آنها همیشه ثابت است. (پیشنهاد دالتون)
- اتم شامل ذره ریزتری به نام الکترون با بار منفی است. (پیشنهاد تامسون)
- یک هسته در مرکز اتم وجود دارد. بیشترین جرم و تمام بار مثبت اتم در هسته متمرکز است. (پیشنهاد رادرفورد)
- الکترون‌ها که بیشترین حجم اتم را اشغال می‌کنند؛ خارج هسته هستند و منطبق بر مدل منظومه‌ای، به سرعت دور هسته حرکت می‌کنند. (پیشنهاد رادرفورد)
- از آنجا که یک اتم از لحاظ الکتریکی خنثی است؛ بار مثبت کل هسته (که ناشی از پروتون‌های آن است) برابر با بار منفی همه الکترون‌های اتم است. بنابراین تعداد الکترون‌ها با تعداد پروتون‌ها برابر است. (پیشنهاد رادرفورد)
- الکترون‌ها در فواصل مشخصی از هسته به دور هسته می‌چرخند. بر اساس این مدل الکترون‌ها بر روی هسته سقوط نمی‌کنند؛ اما می‌تواند بین سطوح انرژی جابه‌جا شود. (پیشنهاد بور)

- ایزوتوپ‌ها شکل‌های مختلف یک اتم است که تعداد نوترون‌های آن متفاوت است. (پیشنهاد سادی)
 - نوترون‌ها با بار خنثی درون هسته اتم وجود دارند که منجر به حذف نیروی دافعه بین پروتون‌ها در مرکز هسته می‌شوند. (پیشنهاد چادویک)
 - ذرات در حال حرکت از جمله الکترون‌ها رفتاری موجی دارند. (پیشنهاد دوبروی)
 - معادلاتی موسوم به معادلات شرودینگر برای توصیف رفتار موجی الکترون‌ها ارائه شده است. (پیشنهاد شرودینگر)
 - بر اساس اصل عدم قطعیت هایزنبرگ، مشخص کردن مکان و تکانه‌ی یک الکترون به طور همزمان امکان‌پذیر نیست. (پیشنهاد هایزنبرگ)
- پس، بر اساس یافته‌های علمی امروزه، هر اتم خود شامل دو قسمت هسته (حاوی ذراتی به نام نوترون و پروتون) و فضای پیرامون هسته (حاوی یک یا تعدادی الکترون در حال چرخش به دور هسته) است. از نظر بار الکتریکی پروتون‌ها مثبت، نوترون‌ها خنثی و الکترون‌ها منفی هستند. مقدار بار الکتریکی در پروتون و الکترون برابر 1.6×10^{-19} کولن است. در شرایط عادی تعداد پروتون و الکترون در اتم برابر بوده و در نتیجه اتم از نظر بار الکتریکی خنثی است. نیروی جاذبه الکتروستاتیکی الکترون‌ها را در اطراف هسته نگاه می‌دارد.

- تفاوت اتم‌ها با یکدیگر در تعداد پروتون‌ها، نوترون‌ها و الکترون‌ها است. هر اتم توسط دو عدد شناسایی می‌شود:
- عدد اتمی (Z): به تعداد پروتون‌های هر اتم عدد اتمی می‌گویند. به عنوان مثال عدد اتمی عنصر آهن ۲۶ است که یعنی این اتم ۲۶ پروتون و در شرایط خنثی به همین تعداد الکترون دارد.
 - عدد جرمی (A): به مجموع تعداد پروتون‌ها و نوترون‌ها عدد جرمی اطلاق می‌شود. به عنوان مثال عدد جرمی آهن ۵۶ است که نشان‌دهنده‌ی وجود ۲۶ پروتون و ۳۰ نوترون است. این عدد همچنین بیانگر جرم تعداد معینی اتم (به تعداد عدد آووگادرو اتم که آن را یک مول می‌نامند: 6.02×10^{23} اتم) است. به عنوان مثال جرم اتمی هیدروژن در حدود 1 gr/mole است؛ درحالی‌که جرم اتمی آهن در حدود 55.847 gr/mole است.
- در شکل ۲ شمایی از اتم هیدروژن به عنوان اولین و ساده‌ترین اتم مشاهده می‌شود. اتم هیدروژن یک پروتون و یک الکترون دارد و نوترون ندارد.



شکل ۲: ساختار اتم هیدروژن

ساختار الکترونی

درک موقعیت و ساختار درون اتم‌ها، به ویژه الکترون‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. اولین بار در سال ۱۹۱۳، فیزیک‌دان دانمارکی، نیلز بوهر، توانست برای حرکت الکترون در ساده‌ترین اتم، یعنی هیدروژن، مدل قابل قبولی ارائه دهد. بر اساس مدل بوهر، الکترون در اطراف هسته‌ی هیدروژن به صورت مداری دایره‌وار و در فاصله معینی از هسته (مشابه حرکت زمین به دور خورشید) در گردش است. اگر الکترون با جذب انرژی برانگیخته شود می‌تواند به مداری دورتر انتقال

یابد که در این صورت الکترون دارای انرژی بیشتری است و برعکس الکترون برانگیخته می‌تواند با ساطع کردن انرژی به مداری پایین‌تر انتقال یابد.

بر اساس نظریه ماکس پلانک؛ الکترون صرفاً سطوح معینی از انرژی را داراست و این سطوح، گسسته (کوانتومی) هستند. الکترون‌های اتم‌های گوناگون با شکلی خاص پیرامون هسته آن اتم در حال گردش هستند. یعنی الکترون‌ها ترازهای انرژی مجزایی دارند. به عبارت دیگر الکترون‌ها نمی‌توانند در هر موقعیتی که دلشان بخواهد به دور هسته گردش کنند. ترازهای انرژی توسط اعداد کوانتومی تعریف می‌شود.

برای بررسی حرکت الکترون در اتم‌های پیچیده‌تر، نیاز به تعریف چهار عدد کوانتومی است:

- عدد کوانتومی اصلی (n): سطح اصلی انرژی الکترون را نشان می‌دهد و نشان‌دهنده لایه‌ای در فضا است که احتمال حضور الکترون در آن لایه زیاد است. این لایه‌ها ۷ تا است و هرچه عدد آن بزرگ‌تر باشد؛ از هسته اتم دورتر و انرژی الکترون بیشتر است. تعداد الکترون‌ها در هر لایه اصلی به کمک رابطه $2n^2$ تعیین می‌شود. به عنوان مثال حداکثر ۲ الکترون در لایه اصلی اول، ۸ الکترون در لایه اصلی دوم، ۱۸ الکترون در لایه اصلی سوم، ۳۲ الکترون در لایه اصلی چهارم و ... وجود خواهد داشت.
- عدد کوانتومی فرعی (l): لایه‌های فرعی مربوط به هر لایه اصلی را نشان می‌دهد. معمولاً این لایه‌ها را با حروف s ، p ، d و f نشان می‌دهند.
- عدد کوانتومی مغناطیسی (m_l): موقعیت فضایی یک اوربیتال اتمی منفرد را تعیین می‌کند. بر این اساس، حداکثر یک اوربیتال برای لایه فرعی s ، سه اوربیتال برای لایه فرعی p ، پنج اوربیتال برای لایه فرعی d و هفت اوربیتال برای لایه فرعی f می‌توان داشت.
- عدد کوانتومی چرخشی (اسپینی): دو جهت چرخش مجاز الکترون حول محور خود را مشخص می‌کند. دو الکترونی که در یک اوربیتال قرار گرفته باشند؛ باید حرکت چرخشی مخالف هم داشته باشند. بر اساس اصل طرد پائولی، هیچ دو الکترونی یافت نمی‌شود که هر چهار عدد کوانتومی آن دو یکی باشد.

ملکول

اتم‌های منفرد از لحاظ شیمیایی بسیار فعال هستند و در نتیجه در طبیعت به ندرت یافت می‌شوند. به عنوان مثال هرگاه دو اتم هیدروژن در نزدیکی یکدیگر قرار گیرند؛ به سرعت بین آنها پیوندی قوی ایجاد شده و یک ساختار دو اتمی تقریباً تفکیک‌ناپذیر به نام ملکول هیدروژن با فرمول شیمیایی H_2 ایجاد می‌شود. پس، در بسیاری از مواد در هنگام خرد کردن آنها پیش از رسیدن به ساختار اتمی به یک ساختار نسبتاً مستحکم و پایدار خواهیم رسید؛ که ملکول نام دارد. از تجزیه ملکول‌ها طبیعتاً اتم‌ها حاصل می‌شوند. به عنوان مثال ملکول گاز متان با فرمول شیمیایی CH_4 دارای یک اتم کربن و چهار اتم هیدروژن است و یا ملکول‌های پیچیده‌تر همچون قند (ساکاروز) دارای فرمول شیمیایی $C_{12}H_{22}O_{11}$ است.

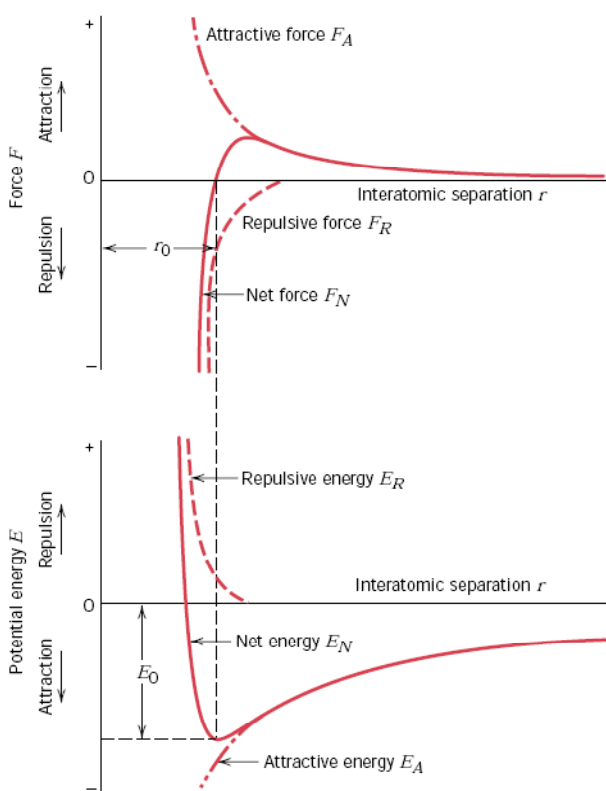
یون

هرچه لایه آخر الکترونی اتم‌ها کامل‌تر باشد، آن اتم پایداری بیشتری دارد. به همین دلیل برخی اتم‌ها تمایل به از دست دادن و یا به دست آوردن الکترون دارند که در این صورت به آن یون گفته می‌شود. اگر اتمی الکترون اضافی به دست آورد آن را یون منفی (آنیون) و اگر الکترونی از دست دهد، آن را یون مثبت (کاتیون) می‌نامند. به عنوان مثال اتم سدیم با ۱۱ الکترون تمایل دارد که با از دست دادن یک الکترون به آرایش الکترونی کامل‌تری دست یابد و در این صورت یون مثبت

سدیم Na^{1+} ایجاد می‌شود. همچنین اتم کلر با ۱۷ الکترون تمایل دارد که با به دست دادن یک الکترون به آرایش الکترونی کامل‌تری دست یابد و در این صورت یون منفی کلر Cl^{1-} ایجاد می‌شود.

پیوند اتمی

گفتیم که مواد از کنار هم چیده شدن اجزاء سازنده‌ای به نام اتم تشکیل شده‌اند. پرسشی که در اینجا مطرح می‌شود این است که این اتم‌ها چگونه به یکدیگر متصل می‌شوند. اتم‌ها حاوی انرژی هستند که منجر به ایجاد نیروهای جاذبه و دافعه بین آنها می‌شود. برآیند این نیروها سبب می‌شود که دو اتم در یک فاصله تعادلی در کنار یکدیگر قرار گیرند و دور کردن و یا جدا کردن آنها از هم مستلزم غلبه بر انرژی مذکور است. در این صورت گفته می‌شود که بین دو اتم پیوند اتمی برقرار شده است. در شکل ۳ برآیند نیروهای جاذبه و دافعه بر حسب فاصله بین اتمی نشان داده شده است.



شکل ۳: برآیند نیروهای جاذبه و دافعه بر حسب فاصله بین اتمی

دقت کنید که به دلیل ماهیت متفاوت نیروهای جاذبه و دافعه، شکل نمودار متقارن نیست. ماهیت نیروهای جاذبه و دافعه بین اتم‌ها خود می‌تواند تعیین‌کننده برخی از خواص مواد باشد که از آن جمله عبارت‌اند از:

- نقطه ذوب: هرچه شیب چاه بیشتر باشد انرژی پیوند قوی‌تر بوده و دمای ذوب بالاتر است.
- مدول الاستیسیته: هرچه شیب چاه بیشتر باشد انرژی پیوند قوی‌تر بوده و مدول الاستیسیته بالاتر است. این ویژگی صرفاً به همین ساختار اتمی بستگی دارد و از هندسه اتمی و ... مبراست.
- انبساط حرارتی: به دلیل نامتقارن بودن چاه انرژی

- ضریب انبساط حرارتی: هرچه شیب چاه تندتر باشد؛ کمتر است و مواد کمتر منبسط و منقبض می‌شوند.
- پیوندهای بین اتمی انواع مختلفی دارند: پیوندهای اولیه (فلزی، کوالانسی، یونی) و ثانویه (واندروالسی). البته در بیشتر موارد پیوند از یک نوع خالص نیست و ترکیبی از آنها است.

پیوند فلزی

عناصر فلزی اتم‌های الکتروپوزیتیو (متمایل به به‌دست آوردن الکترون) دارند و تعداد بسیار زیادی از این اتم‌ها، الکترون‌های خود را برای تشکیل دریای الکترون به اشتراک می‌گذارند. در این شرایط هسته‌های یونی با بار مثبت توسط جاذبه متقابل الکترونی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. پیوندهای فلزی جهت‌دار نیستند.

خواص ناشی از این پیوند:

- رسانایی الکتریکی به دلیل آزادی الکترون‌ها
 - انعطاف‌پذیری بالا به دلیل عدم جهت‌دار بودن پیوند
 - نقطه ذوب نسبتاً بالا به دلیل قدرت پیوند
 - انعکاس‌دهنده خوب تابش مرئی به دلیل الکترون‌های آزاد
 - تمایل شدید به اکسیداسیون به دلیل الکتروپوزیتیویته بالا
 - رسانایی گرمایی خوب به دلیل آزادی الکترون‌ها
- پیوند فلزی، همانگونه که از نامش پیداست؛ بیشتر در فلزات رخ می‌دهد و اغلب خواص یادشده در فلزات مشاهده می‌شود.

پیوند کوالانسی

این پیوند با اشتراک‌گذاری الکترون‌های ظرفیت بین دو یا چند اتم شکل می‌گیرد. به همین دلیل اجزاء کوچکی شکل می‌گیرند که از اتم بزرگ‌ترند و ما آنها را ملکول می‌نامیم. به عنوان مثال همانگونه که ذکر شد، آب از اتم‌های اکسیژن و هیدروژن تشکیل شده است. اما آنچه اکنون می‌توان به این مطلب اضافه کرد این است که هر اتم اکسیژن با دو اتم هیدروژن پیوند کوالانسی برقرار می‌سازد و ملکولی تشکیل می‌دهد که ما آن را به نام ملکول آب می‌شناسیم. در برخی موارد خود ملکول‌ها هم با پیوند کوالانسی به یکدیگر متصل می‌شوند. به عنوان مثال سنگ سیلیس متشکل از اتم‌های سیلیسیوم و اکسیژن است. هر ملکول سیلیس حاوی یک اتم سیلیسیوم و دو اتم اکسیژن می‌باشد ولی خود ملکول‌ها نیز توسط پیوندهای کوالانسی به یکدیگر متصل می‌شوند. اما در مورد آب موضوع این‌گونه نیست. ملکول‌های آب توسط پیوند ضعیف‌تر دیگری که در ادامه با آن آشنا می‌شوید به یکدیگر متصل می‌شوند. مرسوم است موادی را که مشابه آب هستند مواد ملکولی می‌نامند. پیوندهای کوالانسی جهت‌دار و بسیار محکم هستند.

خواص ناشی از این پیوند در موادی که ملکولی نیستند عبارتند از:

- استحکام و سختی بالا به دلیل استحکام پیوند
- نقطه ذوب خیلی بالا به دلیل استحکام پیوند
- انعطاف‌پذیری کم به دلیل جهت‌دار بودن پیوند
- رسانایی الکتریکی پایین به دلیل قفل بودن الکترون‌ها

پیوند یونی

این پیوند ضرورتاً بین دو یا چند اتم متفاوت شکل می‌گیرد. یک اتم الکترون از دست داده (کاتیون) و دیگری به دست می‌آورد (آنیون). یک مثال بارز از اینگونه مواد نمک طعام است. این ماده از اتم‌های سدیم و کلر تشکیل شده است. در اینجا نیز مفهوم ملکول معنا دارد. به عبارتی هر ملکول نمک حاوی یک اتم سدیم و یک اتم کلر است. پیوند بین ملکول‌های نمک نیز از نوع یونی است. پیوندهای یونی نیز جهت‌دار و مستحکم هستند.

خواص ناشی از این پیوند نیز تا حدودی مشابه پیوندهای کوالانسی است و عبارت‌اند از:

- استحکام و سختی بالا به دلیل استحکام پیوند
- نقطه ذوب خیلی بالا به دلیل استحکام پیوند
- انعطاف‌پذیری کم به دلیل جهت دار بودن پیوند
- عایق بودن از نظر هدایت الکتریکی و حرارتی در حالت جامد و رسانا بودن در حالت مذاب (در حالت مذاب یون‌ها نقش هدایت الکتریکی را به عهده دارند).

پیوند واندروالسی

ملکول‌ها و اتم‌هایی که در آنها گشتاور دوقطبی چه به صورت دائمی و چه موقتی وجود داشته باشد یکدیگر را جذب می‌کنند. نیروی حاصل که نیرویی به نسبت ضعیف است؛ نیروی واندروالس است. نیروی واندروالس بسته به دائمی یا موقت بودن دوقطبی به سه نوع طبقه‌بندی می‌شود.

- نیروی لاندن (بین دو دوقطبی موقت): تتراکلرید کربن
- نیروی کیسوم (بین دو دوقطبی دائمی): آب. این نوع پیوند از دو مورد دیگر قوی‌تر است و برای همین آب دمای جوش بالاتری نسبت به موادی با پیوند واندروالسی از نوع لاندن و دبای دارد.
- نیروی دبای (بین یک دوقطبی موقت و یک دوقطبی دائمی): نیروی بین آب و تتراکلرید کربن

همانگونه که اشاره شد پیوندهای کوالانسی و یونی معمولاً مستحکم‌تر از پیوندهای فلزی هستند و پیوندهای واندروالسی در مقایسه با پیوندهای دیگر بسیار ضعیف‌تراند. مقایسه انرژی پیوندهای مذکور در جدول ۲ این موضوع را بیان می‌دارد.

جدول ۲: انرژی پیوندهای اتمی

پیوند	انرژی پیوند (کیلوکالری بر مول)
فلزی	۲۵-۲۰۰
کوالانسی	۱۲۵-۳۰۰
یونی	۱۵۰-۳۷۰
واندروالسی	< ۱۰

گفتار چهارم: ساختار و رفتار مواد

مواد از تعداد بسیار زیادی اتم تشکیل شده‌اند. طریقه چیدمان این اتم‌ها و رفتار اتم‌ها در کنار یکدیگر در هر حالت با دیگری متفاوت است. ساده‌ترین ساختار متعلق به گازها است و اولین حالتی است که دانشمندان توانسته‌اند خواص آن را با قوانین ساده تشریح نمایند. در این درس، ساختار مواد در حالت گازی مورد بررسی قرار گرفته و ساختار مواد در حالت مایع و جامد در سایر دروس مورد بررسی کامل قرار می‌گیرند.

ساختار و رفتار مواد در حالت گازی

مواد در حالت گازی به صورت اتم‌ها و یا ملکول‌های منفرد و با فاصله‌ای نسبتاً زیاد از یکدیگر قرار دارند. حرکت اتم‌ها آزادانه است و به دلیل فاصله نسبتاً زیاد برهم‌کنش چندانی بر یکدیگر ندارند. پس اتم‌های تشکیل‌دهنده مواد در حالت گازی چیدمان معینی ندارند. به دلایل ذکر شده، مواد گازی شکل، می‌توانند در هر فضایی که در اختیارشان باشد پخش شوند و به عبارت دیگر حجم و شکل مشخصی ندارند.

خواص مواد در حالت گازی

- جرم: جرم مقدار معینی از ماده در حالت گازی با سایر حالات فرقی ندارد.
- حجم: گازها حجم معینی ندارند و حجم آنها معادل با حجم ظرفی است که در آن قرار گرفته‌اند.
- شکل: گازها شکل معینی نداشته و شکل ظرف محتوی را به خود می‌گیرند.
- دما: دمای گازها توسط دماسنج و معمولاً بر حسب مقیاس کلوین اندازه‌گیری می‌شود.
- فشار: فشار گاز عبارت است از فشاری که توسط گاز بر اجسام پیرامون وارد می‌شود.

تئوری جنبشی گازها

اصول تئوری جنبشی گازها را می‌توان در موارد زیر خلاصه کرد:

- فاصله ملکول‌ها در حالت گازی بیشتر از فاصله ملکول‌ها در حالت مایع و جامد است. همین امر سبب می‌شود که چگالی مواد در حالت گازی کمتر از حالات دیگر باشد. همچنین گازها بیشتر از مایعات و جامدات تراکم‌پذیر هستند. و ضمناً گازها سریع‌تر از مایعات و جامدات در یکدیگر نفوذ می‌کنند.
- حرکت ملکول‌های گاز در یکدیگر به صورت سریع، خطی، پیوسته و نامنظم (به اصطلاح به صورت حرکت براونی) است. انرژی جنبشی انتقالی گاز با جرم و سرعت حرکت آن ارتباط دارد: $K = \frac{1}{2}mv^2$
- ضمن حرکت ملکول‌ها با یکدیگر برخورد می‌کنند و جهت حرکت آنها تغییر می‌کند ولی انرژی آنها در اثر برخورد کاهش نمی‌یابد. به عبارتی برخورد ملکول‌ها کاملاً الاستیک است. در نتیجه با گذشت زمان از حرکت باز نمی‌ایستند. فشار یک گاز ناشی از برخورد ملکول‌های گاز با جداره ظرف است.
- ملکول‌ها در یک گاز با سرعت‌های متفاوتی حرکت می‌کنند و افزایش دما سرعت متوسط ملکول‌های گاز را افزایش می‌دهد. در رابطه زیر v سرعت بر حسب متر بر ثانیه، T دمای کلوین و M جرم ملکولی گاز است.

$$v = 158 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

قوانین گازها

مهمترین قوانین گازها عبارتند از:

- قانون بویل: در دمای ثابت، حجم مقدار معین گاز کامل با فشار آن رابطه معکوس دارد. $PV = cte$.
- قانون چالرز-گیلوساک: در فشار ثابت، حجم مقدار معین از هر گازی با دمای آن رابطه مستقیم دارد. $V = KT$.
- قانون آووگادرو: تعداد مولهای مساوی از گازهای مختلف که در دما و فشار مشابه هستند؛ حجم مساوی دارند.
- قانون دالتون: فشار جزئی گاز i توسط رابطه زیر بدست می‌آید: $P_i = P_t \cdot X_i$.
- قانون آماگات: حجم جزئی گاز i توسط رابطه زیر بدست می‌آید: $V_i = V_t \cdot X_i$.
- قانون تسهیم: جرم ملکولی مخلوطی از چند گاز از رابطه زیر بدست می‌آید: $M_{mix} = \sum_{i=1}^N M_i \cdot X_i$.
- قانون گراهام: سرعت فرار مولکولهای یک گاز متناسب با عکس جذر جرم مولکولی آن گاز است: $\frac{R_A}{R_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$.

انواع گازها

انواع گازها بر اساس نوع برهم‌کنش اتمها بر یکدیگر عبارتند از:

- گاز کامل (ایده‌آل): با فرض ناچیز بودن حجم اتمهای گازی در برابر حجم محفظه و فرض عدم برخورد اتمهای گازی به یکدیگر می‌توان یک گاز را ایده‌آل فرض کرد. در عمل هیچ‌گاه گازی صددرصد کامل نیست ولی هرچه گازی رقیق‌تر باشد به سمت ایده‌آل بودن میل می‌کند. بررسی‌ها و معادلات مربوط به گاز کامل ساده‌تر بوده و می‌توان پس از شناخت چنین گازهایی، گازهای حقیقی را بررسی نمود.
- گاز حقیقی (غیرایده‌آل)
 - گاز واندروالس: نوع خاصی از گازهای حقیقی است که در آن از حجم اتمها در برابر حجم محفظه صرف‌نظر نشده ولی همچنان فرض می‌شود که اتمهای گازی با یکدیگر برخوردی نداشته باشند.

معادله حالت گازها

معادله‌ای است که خواص گازها را به یکدیگر مرتبط می‌کند و در نتیجه به کمک این معادله می‌توان با در دست داشتن بخشی از اطلاعات مربوط به یک گاز، سایر ویژگی‌ها و رفتار آن را محاسبه و پیش‌بینی نمود.

- معادله حالت گاز کامل: $PV = nRT$. به عنوان مثال، به کمک این معادله مشخص می‌شود که حجم یک مول گاز کامل در شرایط STP (شرایط استاندارد شامل فشار ۱ اتمسفر و دمای صفر درجه سانتیگراد)، 22.4 lit و در شرایط $SATP$ (شرایط استاندارد شامل فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد)، 24.46 lit است.
- معادله حالت گاز حقیقی: در رابطه‌ی زیر که معادله حالت گازهای حقیقی را نشان می‌دهد؛ D, C, B و ... ضرایب ویریال نام داشته و تابع دما و نوع گاز است.

$$PV = RT + BP + CP^2 + DP^3 + \dots$$

ضریب تراکم (Z) ضریبی برای بیان انحراف گازها از رفتار ایده‌آل است. $Z = \frac{PV}{RT}$. طبیعتاً برای گازهای کامل $Z=1$. هرگاه گازی از دمای بالا سرد شود؛ در دمایی بحرانی و فشار و حجمی بحرانی به مایع تبدیل می‌شود.

• معادله حالت گاز واندروالس:

$$P = \frac{nRT}{V-nb} \quad \text{○ معادله حالت گاز واندروالس در دمای بالا:}$$

$$V^3 - V^2 \left(b + \frac{RT}{P} \right) + V \left(\frac{a}{P} \right) - \frac{ab}{P} = 0 \quad \text{○ معادله حالت گاز واندروالس در دمای پایین:}$$

ساختار و رفتار مواد در حالت مایع

مواد در حالت مایع به صورت اتم‌ها و یا ملکول‌هایی نزدیک به هم هستند که به دلیل نیروهای ضعیف بین اتم‌ها اجازه لغزیدن بر روی یکدیگر را خواهند داشت. اما چندان آزاد نیستند که فاصله بین خود را به آسانی تغییر دهند. پس مواد در حالت مایع چیدمان نسبتاً آزادی دارند. در نتیجه مایعات با اینکه حجم معینی دارند ولی شکل مشخصی نداشته و به شکل ظرف محتوی خود خواهند شد. بررسی ساختار و رفتار مواد در حالت مایع به طور مفصل معمولاً در درس انجماد ارائه خواهد شد.

ساختار و رفتار مواد در حالت جامد

مواد در حالت جامد به صورت اتم‌هایی با فاصله معین و ترتیب و چیدمان مشخص هستند که نیروهای بین‌اتمی قابل توجهی اتم‌ها را در جای خود ثابت نگاه می‌دارد. در نتیجه اتم‌ها در مواد جامد موقعیت تعیین‌شده‌ای نسبت به هم دارند. فاصله بین آنها تقریباً ثابت است و فضاهای خالی معینی بین آنها وجود دارد. چیدمان اتمی در مواد جامد می‌تواند اشکال گوناگونی داشته باشد که هر کدام بسته به نوع فاصله و زوایا و میزان فضاهای خالی، خواص معینی را به هر ماده مرتبط می‌کند. بر این اساس، ساختار مواد در حالت جامد را در دو دسته تقسیم‌بندی می‌کنند:

- آمورف (بی‌شکل): اگر ماده‌ای را از حالت مذاب به سرعت سرد کنیم و منجمد شود، اتم‌ها تقریباً به همان فرم مایع در جای خود منجمد می‌شوند که به این حالت ماده، آمورف (بی‌شکل) می‌گویند.
- کریستالی (بلوری): اما اگر اتم‌ها به هنگام انجماد فرصت کافی داشته باشند برای رسیدن به پایدارترین و کم‌انرژی‌ترین شکل خود جابه‌جا می‌شوند و در نهایت با نظمی خاص در کنار یکدیگر منجمد می‌شوند. به این گونه مواد، کریستالی (بلوری) گفته می‌شود. بسیاری از مواد تولید شده در صنعت، ساختار بلورین دارند. باید توجه داشت که مواد بلوری دارای شبکه‌های کریستالی بدون نقص نیستند و همواره در شبکه‌ها عیوبی وجود دارد که شامل عیوب نقطه‌ای (تهی‌جای، اتم جانشینی، اتم بین‌نشینی)، عیوب خطی (ناجایی‌ها)، عیوب سطحی (مرزدانه‌ها، مرزهای فرعی، مرز دوقلوئی، ناحیه نقص در چیده‌شدن، ...) و عیوب حجمی (حفره‌ها، آخال‌ها، ترک‌ها و ...) می‌شود.

بررسی ساختار و رفتار مواد در حالت جامد به طور مفصل معمولاً در دروس کریستالوگرافی، علم مواد، خواص فیزیکی مواد ارائه خواهد شد.

گفتار پنجم: ترمودینامیک

دانش ترمودینامیک را می‌توان بررسی تعامل یک سیستم با محیط یا با سیستم دیگر از نظر مقادیر گرما و کار دانست. پاسخ به پرسش‌های زیر در حوزه دانش ترمودینامیک است:

- چه نوع واکنش‌هایی می‌تواند به صورت خودبخود رخ دهد؟
- کدام یک از خصوصیات شیمیایی برای یک ترکیب خاص ممکن است؟
- یک واکنش تا چه اندازه می‌تواند پیش رود؟
- چه مقدار انرژی می‌تواند در موتور احتراق داخلی به کار تبدیل شود؟
- چه ارتباطی بین خواصی از جمله ضریب انبساط حرارتی و سرعت تغییر انتروپی با فشار یا دما وجود دارد؟

سیستم

اولین مفهوم مهمی که نیاز است برای بررسی‌های ترمودینامیکی شناخته شود؛ مفهوم سیستم و محیط است. در واقع شما به کمک این دسته‌بندی، بخشی از جهان را جهت مطالعه انتخاب کرده و سایر قسمت‌های جهان را نیز، به خاطر تأثیراتش بر قسمت مورد مطالعه، زیر نظر خواهید داشت.

قسمت مادی‌ای از جهان که مورد مطالعه قرار می‌گیرد؛ سیستم نام دارد. به عنوان مثال شما می‌توانید یک قطعه یک کیلوگرمی فولاد را به عنوان سیستم در نظر بگیرید. مثال‌های دیگر از انتخاب سیستم که بیشتر در رشته‌های مرتبط با مهندسی متالورژی و مواد مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ عبارتند از: آب داخل یک لیوان، گاز داخل یک سیلندر، قطعه‌ای از آلیاژ برنج، مقداری مذاب لحیم، ...

اجزاء سیستم (سازنده‌های سیستم)

تعداد ترکیبات سازنده یک سیستم را اجزاء سیستم می‌نامند. به عنوان مثال، با انتخاب هوا به عنوان یک سیستم، گازهای تشکیل‌دهنده هوا از جمله اکسیژن، نیتروژن، دی‌اکسید کربن، آرگون و ... هر کدام یک جزء از سیستم هوا محسوب می‌شوند. از این منظر سیستم‌ها را می‌توان در دسته‌بندی‌های زیر طبقه‌بندی کرد:

- یک‌جزئی: به عنوان مثال آب خالص داخل یک لیوان را می‌توان یک سیستم تک‌جزئی به حساب آورد.
- دوجزئی: به عنوان مثال فولاد ساده ساختمانی که صرفاً از دو عنصر آهن و کربن ساخته شده است را می‌توان به عنوان یک سیستم دوجزئی در نظر گرفت.
- چندجزئی: هرگاه تعداد اجزاء سیستم بیش از دو جزء باشد؛ به عنوان مثال سیستم‌های سه‌جزئی، چهارجزئی، ... باید دانست که بررسی سیستم‌های با تعداد اجزاء بالاتر مسلماً پیچیده‌تر بوده و نیاز به دانش بالاتر و معمولاً حل معادلاتی با تعداد مجهولات بیشتر دارد.

فاز

فاز را می‌توان بخشی از ماده در نظر گرفت که تمام خواص آن از نظر ترکیب شیمیایی و خواص فیزیکی، یکسان باشد. به عنوان مثال سیستم آب داخل یک لیوان در تمام نقاط دارای بو، طعم، چگالی، ضریب شکست و ... یکسانی است. در این

صورت گفته می‌شود که سیستم مذکور دارای یک فاز است. اما وقتی مخلوط آب و یخ به عنوان یک سیستم داخل لیوان انتخاب شود؛ به دلیل اختلاف خواص آب و یخ در تمام نقاط سیستم یکسان نخواهد بود که در این صورت گفته می‌شود؛ سیستم دوفازی است. بر این اساس، سیستم‌ها را از منظر یکنواختی اجزاء می‌توان به دو دسته‌ی همگن (تک‌فازی) و ناهمگن (چندفازی) تقسیم نمود.

محیط

تمامی جهان، به جز سیستم انتخابی، را محیط پیرامون آن سیستم می‌نامند. به عنوان مثال به هنگام انتخاب آب داخل لیوان به عنوان یک سیستم؛ دیواره‌ی لیوان، هوای اتاق، میز زیر لیوان، بخاری، هوای بیرون اتاق، درخت‌ها، خاک زمین، ساختمان‌های اطراف، خورشید، ماه، کهکشان‌های دور دست و شخص شما همه و همه محیط پیرامون سیستم انتخابی محسوب می‌شوند.

تأثیرپذیری محیط بر سیستم توسط دو عامل کنترل می‌شود:

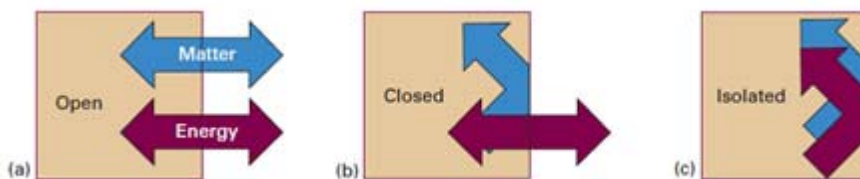
- قدرت عامل محیطی

- فاصله‌ی عامل محیطی تا سیستم

به عنوان مثال اگر آب داخل یک لیوان که روی میز اتاق شماست را به عنوان سیستم در نظر بگیریم؛ عامل محیطی خورشید، اگرچه بسیار دورتر از سیستم مورد بررسی ماست؛ ولی تأثیر شگرفی بر حالت و رفتار سیستم دارد. همچنین بین بخاری و لامپ موجود در اتاق، تأثیر بخاری به دلیل قدرت بیشتر نسبت به لامپ بسیار بیشتر از لامپ است. هرچند فاصله‌ی هر دو با سیستم مورد نظر تقریباً یکسان است.

مطابق با شکل ۴، سیستم‌ها را از منظر تبادل ماده و انرژی می‌توان در دسته‌بندی زیر طبقه‌بندی کرد:

- سیستم‌های باز: تبادل انرژی و جرم با محیط
- سیستم‌های بسته: عدم تبادل جرم با محیط و تبادل انرژی با محیط.
- سیستم‌های ایزوله: عدم تبادل جرم و انرژی با محیط.



شکل ۴: دسته‌بندی سیستم‌ها از منظر تبادل با محیط

سطح سیستم که با محیط به طور مستقیم در تماس است را مرز سیستم می‌نامند که می‌تواند ثابت یا متحرک باشد.

پارامترهای سیستمی و محیطی

پارامترهای سیستمی و محیطی به دو گروه ثابت و یا متغیر دسته‌بندی می‌شوند.

- ثوابت: به آن دسته پارامترها گفته می‌شود که در بررسی، مقدار آنها ثابت در نظر گرفته شود. به عنوان مثال در مطالعات مربوط به حرکت اجسام ماکروسکوپی در سطح زمین، شتاب جاذبه زمین مقداری ثابت برابر با 9.81 m/s^2 در نظر گرفته می‌شود.
- متغیرها: در بررسی هر سیستمی به آن دسته پارامترها اطلاق می‌شود که مقداری ثابت نداشته و می‌توانند تغییر کنند. به عنوان مثال در هنگام مطالعه‌ی یک لیوان آب در سطح زمین، دما پارامتری متغیر است.

متغیرهای مستقل و وابسته (تابع)

متغیرها به طور کلی به دو دسته مستقل و وابسته تقسیم می‌شوند. وجود هر رابطه‌ای بین دو یا چند متغیر، سبب می‌شود که یکی از آن متغیرها به سایرین وابسته شود. به عنوان مثال در بررسی حرکت اجسام ماکروسکوپی در سطح زمین، رابطه $W = mg$ سبب می‌شود که یکی از دو متغیر وزن و جرم به دیگری وابسته باشد. فراموش نکنید که در این رابطه g شتاب جاذبه زمین و ثابت است. معمولاً در چنین مواقعی متغیری چون وزن را وابسته به متغیری چون جرم در نظر می‌گیرند. اما گاهی نمی‌توان به طور قطعی متغیری را مستقل و دیگری را وابسته در نظر گرفت. اما آنچه مسلم است این است که وجود یک رابطه منجر به این شده است که از میان دو متغیر وزن و جرم تنها یکی مستقل باشد.

متغیرهای فراگیر و متمرکز

همچنین متغیرها را می‌توان به دو گروه مقداری (فراگیر) و غیرمقداری (متمرکز) تقسیم نمود. کمیات فراگیر با تغییر جرم سیستم تغییر می‌کنند (به عبارتی به جرم سیستم وابسته هستند) و کمیات متمرکز با تغییر جرم سیستم تغییر نمی‌کنند. دما، فشار، چگالی، نقطه ذوب، نقطه جوش، رنگ، غلظت، پتانسیل شیمیایی، ضریب هدایت حرارتی، نیروی کشش سطحی و ... نمونه‌هایی از متغیرهای متمرکز به شمار می‌آیند. همچنین مقدار مول ماده، حجم، انتالپی، انتروپی، انرژی، ظرفیت حرارتی، و ... را می‌توان به عنوان متغیرهای فراگیر نام برد.

از آنجا که ترجیح داده می‌شود که اطلاعاتی که درباره سیستم به دست می‌آید وابسته به مقدار سیستم نباشد تا همواره بتوان از آنها استفاده نمود؛ معمولاً با تقسیم مقدار کمیت‌های مقداری به جرم یا مقدار مول سیستم می‌توان کمیت‌های معادلی تعریف نمود که متمرکز باشند! مثلاً حجم کمیتی مقداری است اما حجم مولی کمیتی متمرکز است.

متغیرهای مستقل ترمودینامیکی

در حوزه دانش ترمودینامیک مهندسی مواد به طور معمول، برای بررسی سیستم‌های بسته، متغیرهای دما، فشار و ترکیب شیمیایی به عنوان متغیر مستقل در نظر گرفته می‌شوند.

در سیستم‌های بسته‌ی تک‌جزئی یکی از سه متغیر اصلی ترمودینامیکی یعنی ترکیب شیمیایی پارامتری ثابت است و صرفاً دو پارامتر دما و فشار به عنوان متغیرهای مستقل در نظر گرفته می‌شوند و به همین دلیل بررسی این‌گونه سیستم‌ها به مراتب آسان‌تر است.

- دما: هم برای سیستم تعریف می‌شود و هم برای محیط. دمای سیستم، میزان انرژی درونی سیستم را نشان می‌دهد. یکای بین‌المللی دما، کلونین (K) است؛ ولی یکاهای دیگری مانند سلسیوس و فارنهایت نیز برای

اندازه‌گیری دما به کار می‌روند. دمای سیستم و محیط و اختلاف آن دو، جهت جریان مبادله گرما بین سیستم و محیط را مشخص می‌کند.

- فشار: هم برای سیستم (فشار داخلی) تعریف می‌شود و هم برای محیط (فشار خارجی). واحد بین‌المللی فشار، پاسکال است. هرچند که واحدهای دیگری همچون اتمسفر، میلی‌لیتر جیوه، بار و ... نیز کاربرد دارند. بسیاری از سیستم‌هایی که بر روی سطح زمین وجود دارند؛ دارای فشار خارجی ثابت ۱ اتمسفر و در صورت تعادل مکانیکی با محیط دارای فشار داخلی ۱ اتمسفر هستند.
- ترکیب شیمیایی: درصد عناصر تشکیل‌دهنده سیستم‌های چندجزئی را نشان می‌دهد. به عنوان مثال یک سیستم فولادی، به عنوان یک سیستم دوجزئی، می‌تواند دارای ترکیب شیمیایی ۹۹٪ آهن و ۱٪ کربن باشد.

حالت سیستم

هنگامی که تمامی اطلاعات یک سیستم اعم از جرم، حجم، فشار، سرعت، موقعیت، ... مشخص شود؛ اصطلاحاً گفته می‌شود که حالت سیستم مشخص شده است. به عبارت دیگر برای تعیین حالت سیستم لازم است تمامی متغیرهای سیستم تعیین شوند.

حالت سیستم را می‌توان در دو دسته‌بندی قرار داد:

- حالت میکروسکوپی: هنگامی که تمامی پارامترهای میکروسکوپی نظیر سرعت، موقعیت، روش‌های حرکتی، توزیع سطوح انرژی و ... ذرات سازنده سیستم مشخص شود. معمولاً دست‌یابی به چنین اطلاعاتی برای یک سیستم بسیار دشوار خواهد بود.
 - حالت ماکروسکوپی: اگر تمامی پارامترهای ماکروسکوپی نظیر دما، فشار، انتالپی و ... یک سیستم مشخص شود. باید توجه داشت که به دلیل وابسته بودن پارامترها به یکدیگر، نیازی به تعیین تک‌تک پارامترها نیست و همان‌طور که قبلاً ذکر شد تعیین سه پارامتر دما، فشار و ترکیب شیمیایی به عنوان پارامترهای مستقل منجر به تعیین سایر پارامترهای ماکروسکوپی سیستم‌ها و در نتیجه تعیین حالت سیستم‌ها خواهد شد.
- رابطه و معادله‌های بین متغیرهای یک سیستم، معادله‌های حالت نامیده می‌شوند. به عنوان مثال برای یک سیستم گازی با مقدار مشخص و حجم غیرثابت، متغیر حجم به پارامترهای دما و فشار وابسته خواهد بود و می‌توان معادله حالت این سیستم را به صورت کلی زیر در نظر گرفت: $V = f(T, P)$. تعیین نوع معادله حالت (به عبارتی تعیین نوع f) برای هر سیستمی، یکی از توان‌مندی‌های دانش ترمودینامیک است.

تعادل و تحول

هر سیستمی که در نظر بگیرید؛ در یکی از دو فرم زیر است:

- در همان حالتی که هست باقی می‌ماند (تعادل)
- از حالتی که هست به حالت دیگر تغییر می‌کند (تحول، فرآیند)

تعادل

تعادل در سیستم به معنای عدم تحول است. در حوزه دانش ترمودینامیک، تعادل را به دسته‌بندی زیر طبقه‌بندی می‌کنند:

- تعادل گرمایی: به منزله عدم انتقال حرارت در سیستم است. معیار بررسی تعادل گرمایی دما است. به عبارت دیگر اگر دمای دو قسمت سیستمی برابر نباشد؛ چنین سیستمی در تعادل گرمایی نبوده و انتقال حرارت صورت می‌گیرد. به عنوان مثال اگر سیستم متشکل از دو ماده‌ی A و B باشد؛ محاسبه دمای تعادل (T_e)، برای n مول جسم A با دمای T_1 و m مول جسم B با دمای T_2 درون محفظه بی‌دررو (آدیاباتیک) عبارت است از:

$$n \int_{T_1}^{T_e} C_P(A) + m \int_{T_2}^{T_e} C_P(B) = 0$$

تحت شرایط خاصی از مسئله فوق، هرگاه تعداد مول و ظرفیت حرارتی دو جسم A و B با هم برابر باشد:

$$T_e = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

- تعادل مکانیکی: به منزله عدم انتقال جرم در سیستم است. معیار بررسی تعادل مکانیکی فشار است. به عبارت دیگر اگر فشار دو قسمت سیستمی برابر نباشد؛ چنین سیستمی در تعادل مکانیکی نبوده و انتقال جرم صورت می‌گیرد.
- تعادل شیمیایی: به منزله عدم تغییر ترکیب شیمیایی در سیستم است. معیار بررسی تعادل شیمیایی، پتانسیل شیمیایی است. به عبارت دیگر اگر پتانسیل شیمیایی دو قسمت سیستمی برابر نباشد؛ چنین سیستمی در تعادل شیمیایی نبوده و انتقال اجزاء سازنده سیستم و در نتیجه تغییر ترکیب شیمیایی صورت می‌گیرد. هرگاه در دما و فشار ثابت T و P چند فاز در تعادل باشند؛ پتانسیل شیمیایی تک‌تک اجزاء در این فازها با هم برابر است.
- تعادل ترمودینامیکی: اگر در سیستمی تمامی تعادل‌های یادشده برقرار باشد. در هنگام برقراری تعادل ترمودینامیکی، سیستم با گذشت زمان در یک حالت، پابرجا خواهد بود. معیار بررسی تعادل ترمودینامیکی، انتروپی و توابع انرژی آزاد است.

تحول (فرآیند یا واکنش)

تحول یا فرآیند را می‌توان تغییر حالت سیستم از یک حالت (مثلاً حالت A) به حالتی دیگر (مثلاً حالت B) نامید. تحولات را می‌توان به دو دسته زیر تقسیم نمود:

- فرآیندهای ساکن: تحولاتی که برای سیستم‌های ایزوله و بسته رخ می‌دهد.
- فرآیندهای جاری: تحولاتی که برای سیستم‌های باز رخ می‌دهد و ضمن تحول جرم نیز بین سیستم و محیط مبادله می‌شود.

همچنین تحولات را می‌توان از منظر میزان نزدیکی به تعادل به دو گروه طبقه‌بندی کرد:

- برگشت‌پذیر (تعادلی، آرمانی): اگر بتوان تحولی را به قدری نزدیک به حالت تعادل پیش برد که با کوچک‌ترین مخالفتی جهت تحول برعکس شود؛ تحول را برگشت‌پذیر می‌نامند. به عبارتی، تحول برگشت‌پذیر، حد تحول است وقتی که به تعادل بسیار نزدیک باشد.
- برگشت‌ناپذیر (غیرتعادلی، غیرآرمانی): هر سیستمی که در حالت تعادل نباشد به صورت خودبه‌خود و طبیعی به سمت تعادل متحول می‌شود. چنین تحولی بدون دخالت عامل خارجی نمی‌تواند در جهت عکس پیش رود. پس برگشت‌ناپذیر است. مثلاً مخلوط شدن دو گاز که در مجاورت یکدیگر قرار داده شده‌اند یا متعادل شدن دمای دو جسم گرم و سرد که در تماس با یکدیگر قرار گرفته‌اند. هرگاه سیستمی در فرآیندی خودبه‌خودی متحول شود؛ با

ادامه پیدا کردن تحول به تعادل نزدیک‌تر شده و قابلیت سیستم برای ادامه تحول کاهش می‌یابد. هرچه سیستمی از حالت تعادل دورتر باشد، میزان برگشت‌ناپذیری آن نیز بیشتر است.

مسیر تحول

هر تحولی همان‌گونه که ذکر شد به معنای تغییر حالت سیستم از A به B است. این تغییر لزوماً از مسیری رخ خواهد داد که آن را مسیر تحول می‌نامند. مسیرهای متنوعی برای هر تحولی می‌توان متصور شد. اینکه هر تحولی خاص از کدام مسیر و چرا رخ می‌دهد؛ موضوع درسی به نام سینتیک است. در بحث دانش ترمودینامیک، مهم‌ترین و ساده‌ترین مسیرها عبارتند از:

- مسیر حجم ثابت (ایزوکور): در طی تحول در این مسیر، حجم سیستم همواره ثابت و بدون تغییر خواهد ماند.
- مسیر فشار ثابت (ایزوبار): در طی تحول در این مسیر، فشار سیستم همواره ثابت و بدون تغییر خواهد ماند.
- مسیر دما ثابت (ایزوترم): در طی تحول در این مسیر، دمای سیستم همواره ثابت و بدون تغییر خواهد ماند.
- مسیر آدیاباتیک (بی‌دررو): در طی تحول در این مسیر، سیستم با محیط تبادل گرمایی نخواهد داشت. چنین تحولاتی را می‌توان در محفظه‌های ایزوله متصور شد.
- مسیر انبساط آزاد: در طی تحول در این مسیر، فشاری خارجی بر سیستم وجود ندارد و سیستم به صورت آزاد دچار افزایش حجم می‌شود.
- چرخه (سیکل): در طی تحول در این مسیر، سیستم پس از تحول به حالت اولیه‌اش باز می‌گردد.

دسته‌بندی انرژی

انرژی: به طور سنتی، به عنوان توانایی انجام کار تعریف می‌شود. انرژی جرم ندارد و صرفاً از طریق تأثیراتش بر محیط برای ما قابل درک است. نور، حرارت آتش، انرژی الکتریکی و ... همه و همه نمونه‌هایی از صور مختلف انرژی هستند. واحد انرژی در سیستم بین‌المللی یکاها «ژول» نام دارد.

از منظرهای گوناگون تقسیم‌بندی‌های متعددی برای انرژی وجود دارد. اما از منظر دانش ترمودینامیک، می‌توان تقسیم‌بندی زیر را برای انواع انرژی به کار برد:

- انرژی درون سیستمی
 - انرژی جنبشی (انرژی سینتیکی): مربوط به حرکت ماکروسکوپی سیستم است. انرژی جنبشی به آن دسته انرژی‌ها گفته می‌شود که در ماده در حال حرکت وجود دارد. به عنوان مثال توده هوا به هنگام حرکت که ما آن را به نام باد می‌شناسیم؛ انرژی جنبشی دارد. انرژی جنبشی به جرم و سرعت ماده در حال حرکت بستگی دارد.
 - انرژی نهفته (انرژی پتانسیل): موقعیت مکانی ماکروسکوپی سیستم است. انرژی پتانسیل به انرژی نهفته در درون مواد که می‌تواند به انرژی جنبشی تبدیل شود؛ گفته می‌شود. انرژی هسته‌ای، انرژی شیمیایی، انرژی گرانشی، انرژی الکتریکی و انرژی مغناطیسی نمونه‌هایی از این نوع انرژی هستند. به عنوان مثال در بحث افتادن سیب از درخت، تا هنگامی که سیب روی درخت قرار دارد دارای انرژی پتانسیل گرانشی است و هنگامی که در حال حرکت به سمت سطح زمین است انرژی پتانسیل گرانشی آن به انرژی جنبشی تبدیل شده است. به هنگام برخورد با سطح زمین انرژی جنبشی منجر به وارد آمدن

نیرو بر سطح زمین می‌گردد و اگر سبب تغییر در سبب یا سطح زمین گردد (به عنوان مثال منجر به فرورفتگی در سبب شود) کار انجام شده است.

○ انرژی درونی: مربوط به وضعیت میکروسکوپی (اتم‌ها و ملکول‌های سازنده) سیستم است. انرژی نهفته در درون سیستم و ذرات سازنده سیستم است. مقدار انرژی داخلی سیستم‌های گوناگون را به دشواری می‌توان تعیین کرد؛ اما تغییرات انرژی داخلی سیستم‌ها طی تحولات را می‌توان با روش‌های ترمودینامیکی تعیین نمود. انرژی داخلی تابع حالت بوده و میزان تغییرات آن، به مسیر انجام تحول بستگی ندارد و به نقاط ابتدا و انتهای فرآیند وابسته است. به سادگی می‌توان نتیجه گرفت که، در یک سیکل، تغییر انرژی داخلی صفر است.

• انرژی بین سیستم و محیط (انرژی تبادل)

○ گرما

○ کار

توابع ترمودینامیکی

تمامی متغیرهای ترمودینامیکی که وابسته به پارامترهای دیگر ترمودینامیکی باشند؛ تابع ترمودینامیکی نام دارند. شناسایی توابع ترمودینامیکی و اندازه‌گیری مقادیر آنها می‌تواند راه‌گشای بسیار مناسبی برای تشخیص وضعیت تعادل و تغییر در سیستم‌ها باشد. توابع ترمودینامیکی بسته به وابستگی مقدار آنها به مسیر تحول، به دو دسته تقسیم می‌شوند:

• توابع حالت: اگر مقدار تابع در مسیرهای گوناگون با یکدیگر فرقی نداشته باشد و به عبارتی مقدار آن صرفاً تابع حالت اولیه و نهایی سیستم باشد؛ تابع را تابع حالت می‌نامند.

• توابع مسیر اگر مقدار تابع در مسیرهای گوناگون با یکدیگر فرق داشته باشد؛ آن را تابع مسیر می‌نامند.

مهمترین توابع ترمودینامیکی عبارتند از: کار، گرما، ظرفیت حرارتی، انتالپی، انتروپی، توابع انرژی‌های آزاد

کار

کار، انرژی انتقالی بین سیستم و محیط، ناشی از حرکت توده‌ای و هم‌جهت ذرات، است. به عبارتی هیچ‌گاه نمی‌توان اظهار داشت که سیستمی دارای کار است! بلکه باید گفت: «سیستم بر روی محیط کار انجام می‌دهد» و یا اینکه «محیط بر روی سیستم کار انجام داده است». طبق قرارداد، علامت کار، اگر سیستم کار انجام دهد؛ مثبت و اگر بر روی سیستم کار انجام شود؛ منفی است. واحد کار با توجه به ماهیت انرژی آن، ژول است. انواع مختلفی از کار را می‌توان تعریف نمود که از مهم‌ترین آنها عبارتند از: کار مکانیکی، کار شیمیایی، کار الکتریکی، کار مغناطیسی و ...

کار تابع مسیر است. به عبارت دیگر وقتی مسیر تحول سیستمی تغییر کند؛ مقدار کار انجام‌شده توسط سیستم تغییر می‌کند. به عنوان مثال مقدار کار در مسیر آدیباتیک کمتر از مقدار کار در مسیر هم‌دما است. چون در مسیر آدیباتیک، سیستم مقدار انرژی برای انجام کار را از انرژی درونی خود تأمین کرده در حالیکه در مسیر هم‌دما این انرژی را از محیط دریافت می‌کند. مقدار کار در تحولات برگشت‌پذیر بیشینه است. به عبارت دیگر، حداکثر کار در یک تحول زمانی به دست می‌آید که تحول از مسیر برگشت‌پذیر انجام شود. پس هرچه تحول برگشت‌ناپذیرتر باشد؛ مقدار کاری که می‌تواند انجام دهد کمتر است. در هر صورت، عاقبت وقتی سیستم به تعادل رسید؛ توانایی انجام کار آن نیز صفر خواهد شد.

از نظر تاریخی، بررسی‌های ترمودینامیکی ابتدا بر روی سیستم‌های موتورهای احتراقی انجام می‌شد و به همین دلیل کار قابل انجام توسط این‌گونه سیستم‌های گازی که به کار انبساطی معروف بود، به طور سنتی در نوشتن معادلات ترمودینامیکی وارد گشته است. به دلیل اهمیت شناخت این‌گونه کار در ادامه به بررسی کار انبساطی پرداخته خواهد شد.

کار انبساطی

اساساً با تغییرات حجم معنا دارد و در نتیجه در سیستم‌های گازی (تراکم‌پذیر) کاربردی است! چرا که در سیستم‌های تراکم‌ناپذیر (مایعات و جامدات)، به دلیل تغییرات ناچیز حجم، ضمن فرآیند، مقدار کار انبساطی نیز ناچیز است. در سیستم‌های گازی که به عنوان مثال در موتورهای احتراقی کار انجام می‌دهند؛ فشار خارجی بر روی پیستون (P_{ext}) وجود دارد و حجم گاز داخل سیلندر از V_1 به V_2 تغییر می‌کند. تحت این شرایط مقدار کار انبساطی انجام شده در این فرآیند عبارت است از: $W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$. بر طبق این رابطه، سطح زیر منحنی $P-V$ نشان‌دهنده مقدار کار انبساطی انجام شده است.

محاسبه مقدار کار انبساطی در مسیرهای مختلف:

- مقدار کار در مسیر انبساط آزاد: در این مسیر فشار خارجی صفر است و در نتیجه: $W=0$.
- مقدار کار در فشار ثابت: مقدار فشار ثابت بوده و از زیر انتگرال بیرون می‌آید: $W = P_{ext} \Delta V$.
- مقدار کار در مسیر مستقیم‌الخط در منحنی $P-V$: $W = \frac{P_1 + P_2}{2} \Delta V = P_m \Delta V$.
- مقدار کار در مسیر چرخه: برابر با فضای محصور بین خطوط چرخه، در نمودار $P-V$ است. اگر جهت تحول در سیکل در جهت عقربه ساعت باشد؛ علامت کار انبساطی مثبت و در غیر این صورت؛ منفی است.

گرما

گرما، انرژی انتقالی بین سیستم و محیط، ناشی از حرکت تصادفی و غیرهم‌جهت ذرات، است. تفاوت گرما با کار در این است که کار انرژی انتقال یافته‌ای است که چون در یک جهت اعمال می‌شود؛ می‌توان از آن به عنوان انرژی مفید استفاده کرد. ولی گرما انرژی انتقال یافته‌ای است که در تمام جهات بین سیستم و محیط منتقل شده و در نتیجه صرفاً منجر به تغییر دمای سیستم می‌گردد. پس، انتقال گرما، یکی از راه‌های جابجایی انرژی است که در آن کاری صورت نمی‌گیرد. مشابه مفهوم کار، هیچ‌گاه نمی‌توان اظهار داشت که سیستمی دارای گرما است! بلکه باید گفت: «از سیستم به محیط گرما منتقل شده است» و یا اینکه «از محیط به سیستم گرما منتقل شده است». طبق قرارداد، گرمای ورودی به سیستم را مثبت و گرمای خروجی از سیستم را منفی در نظر می‌گیرند. واحد گرما با توجه به ماهیت انرژی آن، ژول است. گرما تابع مسیر است. یعنی اگر مسیر تحول سیستمی تغییر کند؛ مقدار گرمای تبادل یافته بین سیستم و محیط تغییر می‌کند. مقدار گرمای تبادل یافته در تحولات برگشت‌پذیر بیشینه است. پس هرچه تحول برگشت‌ناپذیرتر باشد؛ مقدار گرمایی که با محیط تبادل خواهد نمود؛ کمتر است. در هر صورت، عاقبت وقتی سیستم به تعادل رسید؛ میزان تبادل گرمایی نیز صفر خواهد شد.

مقدار گرمای تبدالی در مسیرهای مختلف را می‌توان به صورت زیر محاسبه نمود:

- مقدار گرما در مسیر حجم ثابت: $Q_V = \Delta U = nC_V dT$.
- مقدار گرما در مسیر فشار ثابت: $Q_P = nC_P dT$.
- مقدار گرما در مسیر آدیاباتیک: صفر است.

اثر جذب و دفع گرما بر سیستم

گرمای تبادل یافته بین محیط و سیستم می‌تواند منجر به دو رخداد شود:

- تغییر دمای سیستم
- تغییر فاز سیستم

بررسی گرمای تبادل یافته به هنگام تغییرات دمایی سیستم: ظرفیت حرارتی

بین مقدار گرمای تبادل یافته و مقدار تغییرات دمایی سیستم رابطه $Q = nC\Delta T$ برقرار است. که در این رابطه ΔT تغییرات دمایی سیستم، n مقدار سیستم بر حسب مول و C ظرفیت حرارتی سیستم بر حسب ژول بر کلین مول است. ظرفیت حرارتی به تعبیری نشان دهنده قدرت هر سیستمی در تبادل گرما با محیط پیرامونش است. هرچه ظرفیت گرمایی سیستمی بیشتر باشد؛ به ازای تغییرات دمایی معین، گرمای بیشتری با محیط مبادله خواهد نمود.

ظرفیت حرارتی تابعی وابسته به مسیر است و به طور سنتی، در مباحث متالورژیکی ظرفیت حرارتی در دو مسیر حجم ثابت (C_V) یا در فشار ثابت (C_P) تعریف می‌شود. در بحث‌های متالورژیکی استفاده از C_P بسیار متداول تر و کاربردی تر است.

- مقدار ظرفیت گرمایی در حجم ثابت: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
 - مقدار ظرفیت گرمایی در فشار ثابت: $C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
- C_P خود تابعی از دماست و توسط روش‌های تجربی و محاسباتی برای بیشتر مواد اندازه‌گیری شده است.

بررسی گرمای تبادل یافته به هنگام تغییرات فازی سیستم: گرمای نهان

گرمایی است که ماده در هنگام تبدیل از حالتی به حالت دیگر از دست داده یا جذب می‌کند. به عنوان مثال، گرمای جذب شده توسط یک جامد در هنگام مایع شدن در نقطه ذوب را گرمای نهان ذوب؛ و گرمای سانس شده توسط یک مایع در هنگام منجمد شدن در نقطه ذوب را گرمای نهان انجماد می‌نامند. گرمای نهان ذوب سیستم از جامد به مایع، گرماگیر و طبق قرارداد، مثبت و تغییر فاز از مایع به جامد، گرماده و طبق قرارداد، منفی است. مقدار گرمای مبادله شده به هنگام تغییرات فازی در سیستم عبارت است از: $Q = nL$. که در این رابطه n مقدار سیستم بر حسب مول و L گرمای نهان ویژه مولی بر حسب ژول بر مول است. L برای هر تغییر فازی در هر سیستمی مقدار مشخصی دارد. فراموش نکنید، مفهوم ظرفیت گرمایی فقط در مواردی به کار می‌رود که مبادله گرما با سیستم تنها باعث تغییر دمای سیستم شود و در مواردی که تغییر فاز ایجاد می‌شود؛ به کار نمی‌رود.

انبساط گرمایی

تمایل ماده به تغییر در حجم در مقابل تغییر در دما است. وقتی به یک جسم گرما می‌دهیم افزایش انرژی جنبشی ذرات سازنده باعث جنب و جوش مولکول‌ها و درخواست برای فضای بیشتر و در نهایت افزایش حجم یا انبساط می‌شود. برای بررسی مفهوم انبساط گرمایی ضرایب زیر تعریف می‌شوند:

- ضریب انبساط خطی: $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)$
- ضریب انبساط حجمی: $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$
- ضریب تراکم: $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

انتالپی

انتالپی را می‌توان جایگزینی برای انرژی درونی سیستم دانست. به گونه‌ای که محتوای گرمایی سیستم را نشان خواهد داد. رابطه بین تابع انتالپی و انرژی درونی سیستم عبارت است از: $H = U + PV$. در مسیر فشار ثابت، تغییرات انتالپی سیستم با گرمای انتقال یافته بین سیستم و محیط، از نظر مقداری برابر است. در سایر مسیرها مقدار انتالپی تغییر نمی‌کند ولی مقدار گرمای تبادل یافته متفاوت خواهد بود. پس انتالپی می‌تواند جایگزین مناسبی برای بررسی گرمای انتقال یافته بین سیستم و محیط باشد با این مزیت که تابع حالت بوده و وابسته به مسیر تحول نیست. با تغییر متغیرهای مستقل سیستم (دما، فشار و ترکیب شیمیایی)، انتالپی سیستم تغییر می‌کند که بر اساس روابط زیر قابل محاسبه است:

- محاسبه تغییرات انتالپی بر حسب تغییرات دما: $\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$. اگر سیستم مورد نظر، ضمن افزایش دما از T_1 تا T_2 دچار تغییر حالت فیزیکی نیز شود (مثلاً در دمای T_m ذوب شود) در این صورت معادله فوق به صورت $\Delta H = n \int_{T_1}^{T_m} C_{p_s} dT + nL_f + n \int_{T_m}^{T_2} C_{p_l} dT$ گسترش می‌یابد.
- محاسبه تغییرات انتالپی بر حسب تغییرات فشار: $\Delta H = n \int_{P_1}^{P_2} V(1 - \alpha T) dP$.
- محاسبه تغییرات انتالپی بر حسب تغییرات ترکیب شیمیایی: در سیستم‌های تک‌جزئی بی‌معناست ولی در سیستم‌های دوجزئی قابل محاسبه و بررسی است که در درس ترمودینامیک و در فصل مربوط به ترمودینامیک فرآیند انحلال بررسی می‌شود.

باید توجه داشت که تأثیر فشار بر انتالپی بسیار کمتر از تأثیر دماست و خصوصاً در حوزه‌ی کاربردی متالورژی که فشار نهایتاً بین صفر تا یک اتمسفر تغییر می‌کند؛ می‌توان به راحتی از بررسی تأثیرات تغییر فشار بر انتالپی چشم‌پوشی کرد. به عنوان مثال برای تغییر انتالپی یک مول آهن به میزان ۷۱ ژول، باید فشار سیستم را از فشار ۱ atm به فشار ۱۰۰ atm برد! درحالی‌که همین میزان تغییر در انتالپی را می‌توان با تغییر ۳ درجه‌ای دما، از $25^\circ C$ به $28^\circ C$ ایجاد کرد! در نظر داشته باشید که مقدار مطلق انتالپی هیچ ماده‌ای قابل محاسبه نیست و ما قادر هستیم صرفاً تغییرات آن را حساب کنیم، به همین منظور قرارداد می‌کنیم که مقدار مطلق انتالپی عناصر خالص در دمای $25^\circ C$ ($298K$) و در پایدارترین شکل آنها، صفر باشد. در این حالت، انتالپی ترکیبات برابر می‌شود با انتالپی واکنش تشکیل آن ترکیب از عناصر سازنده. مقدار انتالپی مواد گوناگون در دمای $298K$ به همین روش اندازه‌گیری شده و در جداول ترمودینامیکی موجود است. اکنون شما قادر هستید به کمک این مبنای انتالپی هر ماده‌ای و هر واکنش را در هر دمایی محاسبه نمایید.

انتروپی

انتروپی تابع حالتی است که نشان‌دهنده میزان انرژی تحلیل‌رفته سیستم در اثر تحول است. هرچه تحول برگشت‌ناپذیرتر باشد؛ میزان انرژی تحلیل‌رفته سیستم، بیشتر است. پس انتروپی معیاری برای بررسی مقدار برگشت‌ناپذیری تحول است. اگر سیستمی ضمن فرآیندی از حالت A به حالت B تحول یابد:

- انتروپی سیستم: $(\Delta S_{sys} = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T})$ که در این رابطه δQ_{rev} گرمای تبادل یافته ضمن همان فرآیند است که به صورت برگشت‌پذیر انجام شده است. اگر دمای سیستم ضمن فرآیند ثابت باشد می‌توان نوشت: $\Delta S_{sys} = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

- انتروپی محیط: با فرض منطقی اینکه دمای محیط ضمن فرآیندی که بر روی سیستم رخ داده است؛ ثابت می‌ماند: $(\Delta S_{inv} = \frac{\delta Q}{T})$ که در این رابطه δQ گرمای تبادل یافته ضمن فرآیند بین سیستم و محیط است.
 - انتروپی جهان: که برآیند انتروپی سیستم و محیط است $(\Delta S_{total} = \Delta S_{Sys.} + \Delta S_{inv.})$
- به ازای تغییر پارامترهای مستقل همچون دما، فشار و ترکیب شیمیایی، تابع انتروپی سیستم تغییر می‌کند که بر اساس روابط زیر قابل محاسبه است:
- محاسبه تغییرات انتروپی در فشار ثابت و بر حسب تغییرات دما: $\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$. در اینجا نیز، مشابه بحث انتالپی، اگر ماده دچار تغییر فاز شود خواهیم داشت: $\Delta S = n \int_{T_1}^{T_m} \frac{C_P}{T} dT + n \frac{L_f}{T_m} + n \int_{T_m}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$
 - محاسبه تغییرات انتروپی در دمای ثابت و بر حسب تغییرات فشار: $\Delta S = -n \int_{P_1}^{P_2} \alpha V dP$
 - محاسبه تغییرات انتروپی بر حسب تغییرات ترکیب شیمیایی: در سیستم‌های تک‌جزئی بی‌معناست ولی در سیستم‌های دوجزئی قابل محاسبه و بررسی است که در درس ترمودینامیک مواد و در فصل مربوط به ترمودینامیک فرآیند انحلال بررسی می‌شود.
- تأثیر فشار بر انتروپی نیز، همچون انتالپی، بسیار کمتر از تأثیر دماست و خصوصاً در حوزه‌ی کاربردی متالورژی که فشار نهایتاً بین صفر تا یک تغییر می‌کند؛ می‌توان به راحتی از بررسی تأثیرات تغییر فشار بر انتروپی چشم‌پوشی کرد. در اینجا نیز مشابه بحث مربوط به انتالپی، مشتاقیم مبنایی برای انتروپی مطلق داشته باشیم. البته بر خلاف بحث انتالپی، مقدار انتروپی به صورت مطلق قابل تعیین است و نیازی به قرارداد نیست. انتروپی هر ماده هموزن در حالت تعادل داخلی کامل، در صفر مطلق (صفر کلونین) برابر با صفر است. $S_0 = 0$.
- بنابراین می‌توان انتروپی هر ماده‌ای را در هر دمایی به صورت زیر تعیین نمود:

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \quad \Rightarrow \quad S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

قوانین ترمودینامیکی

قانون صفرم

«دما نشان‌دهنده میزان انرژی درونی سیستم است و هرگاه دو سیستم دمای برابری داشته باشند؛ در تعادل گرمایی‌اند.»

قانون صفرم به تعبیری دما را به عنوان یک مفهوم مهم ترمودینامیکی تثبیت می‌کند. باید توجه کرد که این قانون را می‌توان بین سیستم و محیط نیز تعریف نمود: «هرگاه دمای سیستم با محیط پیرامونش برابر باشد؛ تعادل گرمایی برقرار خواهد شد.» ماکسول این قانون را به این تعبیر فیزیکی بیان می‌کند که: «تمام گرماها از یک نوع هستند.»

قانون صفرم ترمودینامیک بیانگر رابطه تعدی (رابطه ترایایی) در تعادل حرارتی بین سیستم‌ها است. به عبارت دیگر، «دو سیستم در تعادل حرارتی با یک سیستم، خود در تعادل حرارتی هستند.» تعریف قانون صفرم پس از قوانین اول و دوم صورت گرفته است و برای محاسبات ریاضی دانش ترمودینامیک ضروری است.

قانون یکم

«تغییرات انرژی داخلی سیستم برابر است با تفاضل بین انرژی‌های ورودی به سیستم و انرژی‌های خروجی از سیستم.»

تا پیش از سده نوزدهم، تصور می‌شد گرما از جنس انرژی و کار نیست. اما بررسی این واقعیت که ماشین بخار، با استفاده از گرمای ناشی از سوختن چوب یا زغال سنگ، کار مکانیکی انجام می‌دهد؛ تحولی در فهم ماهیت گرما ایجاد کرد. قانون یکم ترمودینامیک به نوعی بیانگر اصل پایداری انرژی است. در سیستم‌های بسته، بر اساس این قانون در هنگام تحول، انرژی داخلی سیستم به اندازه مجموع جبری کار و گرمای مبادله شده، تغییر خواهد کرد.

$$dU = (Q_{in} + W_{in}) - (Q_{out} + W_{out}) = (Q_{in} - Q_{out}) - (W_{out} - W_{in}) = \delta Q - \delta W$$

قانون دوم

«انترپوی یک سیستم ایزوله، در اثر تحول افزایش می‌یابد و در تعادل ثابت می‌ماند.»

بر اساس قانون دوم، می‌توان از انترپوی به عنوان معیاری برای تعیین حالت تعادل استفاده کرد. زیرا وقتی سیستمی ایزوله از حالتی به سمت حالت تعادل پیش می‌رود؛ انترپوی آن افزایش می‌یابد و در نتیجه، در نقطه تعادل، بیشترین مقدار انترپوی را خواهد داشت و پیشرفت بیش از این در فرآیند، منجر به کاهش انترپوی می‌شود و با توجه به قانون دوم ترمودینامیک این امر انجام‌ناپذیر است. پس سیستم در نقطه تعادل متوقف خواهد شد.

به کمک قانون فوق می‌توان درباره‌ی سیستم‌های ایزوله این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که انترپوی سیستمی که به صورت بی‌دررو نگهداری می‌شود؛ هرگز کاهش نمی‌یابد. بلکه در اثر تحول برگشت‌ناپذیر افزایش یافته و در اثر تحول برگشت‌پذیر (تحولی که به شدت به حالت تعادلی نزدیک است) ثابت باقی می‌ماند.

پس معیار تعادل در سیستم‌های ایزوله در انرژی داخلی ثابت، بیشینه شدن تغییرات انترپوی و در انترپوی ثابت، کمینه شدن تغییرات انرژی داخلی است.

همچنین باید توجه داشت که جهان را که از دید ترمودینامیکی متشکل از سیستم و محیط است؛ می‌توان به‌طور کلی یک سیستم ایزوله در نظر گرفت. پس قانون دوم درباره کل جهان نیز صدق می‌کند. به عبارتی، بیان دیگری از قانون دوم ترمودینامیک بدین صورت است که: «در تعادل هر سیستمی (حتی غیرایزوله)، مجموع انترپوی سیستم و محیط همواره ثابت است و به هنگام تحول در سیستم، مجموع انترپوی سیستم و محیط افزایش می‌یابد.» پس میزان انترپوی سیستم‌های غیرایزوله ضمن تعادل تغییر نمی‌کند و ضمن تحول می‌تواند افزایش یا کاهش یابد. ولی ضمن انجام تحول در یک سیستم غیرایزوله، انترپوی جهان همواره مثبت است. پس اگر ضمن فرآیندی، انترپوی سیستمی غیرایزوله کاهش یابد؛ حتماً انترپوی محیط، ضمن آن فرآیند، به قدری افزایش یافته که مجموع تغییرات انترپوی جهان (سیستم و محیط) مثبت باشد.

قانون سوم

«در صفر مطلق، انترپوی مواد همگن و در تعادل داخلی، صفر است.»

البته باید توجه داشت که در عمل دستیابی به ماده‌ای در تعادل کامل داخلی غیرممکن است. (به دلیل وجود نقص‌های شبکه‌ای و آرایش اتمی، ناخالصی‌ها، ایزوتوپ‌ها و ...)

بیان نرنست از قانون سوم عبارت است از: «با نزدیک شدن به صفر مطلق، تغییر انترپوی به صفر میل می‌کند. پس در صفر مطلق، انترپوی اجسام مختلف با هم برابر است.»

تلفیق قانون اول و دوم

با تلفیق قانون اول و دوم، برای یک سیستم بسته که صرفاً کار انبساطی انجام می‌دهد؛ می‌توان نوشت:

$$dU = TdS - PdV$$

به کمک این رابطه ثابت می‌شود که یک سیستم با دارا بودن دو فرض بالا، در صورت ثابت ماندن انتروپی و حجم، سعی می‌کند انرژی داخلی خود را به کمترین مقدار کاهش دهد و در آنجا از تحول باز می‌ایستد و به تعادل می‌رسد. اما از طرفی S و V متغیرهای مستقل مناسبی نیستند؛ زیرا اندازه‌گیری آنها (خصوصاً S) و ثابت نگاه داشتن آنها بسیار دشوار است. پس علیرغم اینکه معادله بدست‌آمده از تلفیق دو قانون، راهی برای تعیین تعادل فرآیندها پیش رو گذاشته است ولی روش مناسبی نیست. ضمناً دو فرض لحاظ شده است که آنها هم ممکن است تغییر کند. پس بهتر آن است که توابع دیگری تعریف شوند که مشکلات پیش رو از بین ببرد.

انرژی‌های آزاد

انرژی آزاد گیبس

ساده‌ترین متغیرهایی که می‌توان به عنوان متغیر مستقل انتخاب نمود و هم اندازه‌گیری و هم ثابت نگاه داشتن آنها کاری آسان است؛ T و P می‌باشد. به همین جهت تابع جدیدی به نام «انرژی آزاد گیبس» (*Gibbs Free Energy*) به صورت زیر

$$G = H - TS$$

تعریف شد:

دقت کنید که G از ترکیب چند تابع حالت تشکیل شده است، پس خود یک تابع حالت است. دیفرانسیل G به کمک علم حساب دیفرانسیل به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$dG = VdP - SdT$$

همانطور که مشاهده می‌کنید این بار برای بررسی G ، نیاز به بررسی تغییرات دمایی و تغییرات فشار است که اندازه‌گیری آنها در سیستم‌های متالورژیکی به مراتب آسان است.

به کمک محاسبات می‌توان ثابت کرد که هر تحولی فقط وقتی می‌تواند خودبه‌خود انجام شود که انرژی آزاد گیبس آن در اثر تحول کاهش یابد. پس اگر تغییرات انرژی آزاد ضمن انجام تحولی منفی باشد، یعنی آن تحول انجام‌پذیر است.

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0$$

اما اگر ΔG مثبت باشد یعنی تحول در جهت عکس انجام‌پذیر خواهد بود و هرگاه ΔG صفر شود به معنای این است که سیستم در وضعیت تعادل قرار دارد و تمایلی به جابجا شدن ندارد.

تغییرات انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده بیشینه کار غیر انبساطی است که می‌توان از سیستم گرفت. $\Delta G = -W'_r$.

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

محاسبه تغییرات انرژی آزاد گیبس بر حسب فشار در دمای ثابت:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

معادله گیبس-هلمهولتز: محاسبه تغییرات انرژی آزاد گیبس بر حسب دما در فشار ثابت:

انرژی آزاد هلمهولتز

به منظور بررسی‌های علمی خصوصاً حوزه‌ی مکانیک کوانتومی انتخاب V و T به عنوان متغیرهای مستقل ترجیح داده می‌شود و در این صورت از تابع دیگری به نام «انرژی آزاد هلمهولتز» (*HelmHoltz Free Energy*) استفاده می‌شود:

$$A = U - TS$$

$$dA = -SdT - PdV$$

همانطور که مشاهده می‌کنید بررسی انرژی آزاد هلمهولتز مستلزم بررسی دما و حجم است و همانطور که ذکر شد این تابع جهت محاسبات علمی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد ولی در محاسبات عملی، تابع انرژی آزاد گیبس (G) بسیار مهم‌تر و کاربردی‌تر است. (در واقع شما در حوزه‌ی دانشی خود از انرژی آزاد هلمهولتز استفاده نخواهید کرد.)

تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز نشان دهنده بیشینه کار انبساطی است که می توان از سیستم گرفت. $\Delta A = -W_r$. محاسبه تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز بر حسب دما در فشار ثابت: $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta A}{T} \right)_P = -\frac{\Delta U}{T^2}$. تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز هم، همانند انرژی آزاد گیبس، در تعادل صفر بوده و در تحولات خودبه خود منفی است.

پتانسیل شیمیایی

در حوزه‌ی متالورژی معمولاً سیستم‌ها بسته نیستند. یعنی تبادل جرم با محیط انجام می‌شود و خیلی اوقات کار تنها کار انبساطی نیست. به همین دلیل تابع دیگری نیز نیاز است که این مشکل را برطرف کند. بدین منظور تابع «پتانسیل شیمیایی» (Chemical Potential) تعریف می‌شود:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, \dots}$$

این تعریف به این معناست که در سیستم‌های باز علاوه بر تغییرات فشار و دما، تغییرات مول هر جزء (تغییر در ترکیب شیمیایی سیستم) نیز می‌تواند منجر به تغییر انرژی آزاد و در نتیجه تغییر در وضعیت سیستم شود. به عبارت دیگر برای یک سیستم باز که مثلاً دو جزء i و j به عنوان سازنده دارد:

$$dG = VdP - SdT + \mu_i dn_i + \mu_j dn_j$$

و برای سیستم‌های چندجزئی:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

عبارت $\mu_i dn_i$ از جنس کار است و در واقع آن را کار شیمیایی می‌نامند. به عبارت دیگر در سیستم‌های باز، سیستم علاوه بر کار انبساطی، کار شیمیایی نیز انجام می‌دهد.

پتانسیل شیمیایی را می‌توان به کمک سایر توابع انرژی نیز تعریف نمود:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}}$$

می‌توان کارهای الکتریکی، مغناطیسی و ... را نیز وارد معادلات کرد که به دلیل پیچیدگی از آن صرف نظر می‌شود.

روابط ترمودینامیکی

مهم‌ترین روابط بین کمیت‌های ترمودینامیکی:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

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

علاوه بر روابط گفته شده، یکی از مهم ترین روابط ترمودینامیکی که در کارهای عملی بسیار سودمند است؛ رابطه گیبس هلمهولتز است. این معادله در سیستمی که اولاً بسته باشد و ثانیاً در مسیر ایزوبار تحول کرده باشد؛ معتبر است:

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

این رابطه نشان می دهد که اگر تغییرات انرژی آزاد بر حسب دما به کمک روش های تجربی بدست آمده باشد، می توان به کمک این معادله، تغییرات انتالپی را نیز مشخص کرد و برعکس. (فراموش نکنید تمام هدف ما در ترمودینامیک شناسایی وضعیت سیستم و آگاهی از حالت سیستم است. پس دانستن رابطه ی توابع حالت سیستم بر حسب دما و ... بسیار مهم و کاربردی است)

ترمودینامیک آماری

با استفاده از ترمودینامیک آماری می توانیم کمیت های گوناگون ترمودینامیکی همچون کار، حرارت، و آنتروپی را در سطح و مقیاس مولکولی شرح و تفسیر نماییم.

در این مبحث، با استفاده از خاصیت های میکروسکوپی این ذرات مانند ساختار اتمی و برهمکنش بین آنها، اطلاعاتی در مورد خواص ماکروسکوپی سیستم مانند فشار، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس، از طریق محاسبات و روش های آماری به دست می آید. مثلاً معادله های حالت در ترمودینامیک توسط مدل های میکروسکوپی-آماری مشتق می شوند.

ترمودینامیک آماری شکوفایی خود را قبل از همه، مدیون دانشمندان کلاسیکی نظیر لودویگ بولتزمن، جوسایا ویلارد گیبز و جیمز کلرک ماکسول می باشد.

هدف ترمودینامیک آماری پیش گویی، درک پدیده های ماکروسکوپی و محاسبه خواص آنها از روی خواص مولکولهای منفرد سازنده آن سیستم است. در واقع این دانش، همانند پلی است که خواص ذره ای (نتایج مکانیک کوانتومی) را به خواص ماکروسکوپی سیستم (نتایج ترمودینامیک) مربوط می کند. پس ترمودینامیک قادر است بین بسیاری از خواص ارتباط برقرار نماید؛ ولی در رابطه با مقدار آن و علتها هیچ اطلاعاتی نمی دهد. برعکس، در ترمودینامیک آماری صحبت از علتها، چراها و اندازه گیری مقادیر است.

بررسی تابع آنتروپی از دیدگاه مکانیک آماری

بر اساس نظریه گیبس که برخواسته از مکانیک کوانتومی است؛ آنتروپی یک سیستم در حالت A را می توان نشانه ی میزان به هم ریختگی و یا بی نظمی در مقیاس اتمی دانست. به عبارت دیگر، هرچه تعداد حالات خرد یک سیستم در ازای یک حالت ماکروسکوپی A بیشتر باشد؛ آنتروپی سیستم بیشتر است. بولتزمن رابطه ی بین آنتروپی سیستم در حالت A با تعداد حالات خرد سیستم را به صورت $S = k \ln \omega$ به دست آورد. که در این رابطه ω تعداد حالات خرد سیستم و k ثابت بولتزمن نام دارد. ارتباط بین ثابت بولتزمن و ثابت جهانی گازها $k = \frac{R}{N_A}$ است که در این رابطه N_A عدد آووگادرو است. تنوع در حالات خرد سیستم می تواند ناشی از دو عامل باشد:

- تنوع در توزیع ذرات اتمی
- تنوع در سطوح انرژی

بر این اساس آنتروپی یک سیستم شامل دو جمله ی آنتروپی وضعیتی ($S_{conf.}$) و آنتروپی حرارتی ($S_{th.}$) است.

به عنوان مثال، برای محاسبه انتروپی وضعیتی، اگر سیستمی با N_A عدد ذره A و N_B عدد ذره B در نظر گرفته شود؛ تعداد حالات خرد سیستم $\omega = \frac{(N_A+N_B)!}{N_A!N_B!}$ است و به کمک تقریب استرلینگ (بر اساس تقریب استرلینگ: $\ln N! = N \ln N - N$) و در دما و فشار ثابت می‌توان نوشت:

$$\Delta S_{Conf.} = k \ln \omega = k \ln \left(\frac{(N_A+N_B)!}{N_A!N_B!} \right) = -R(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B)$$

بررسی ترمودینامیکی فرآیندهای مهم متالورژیکی

آنچه تاکنون در این جزوه فرا گرفته‌اید؛ مبانی و اصول دانش ترمودینامیک است. این تعاریف و قوانین و روابط، می‌توانند در بررسی هرگونه سیستم و هرگونه فرآیندی مورد استفاده قرار گیرند.

به عنوان مثال مهندسين مکانیک اغلب برای طراحی و ساخت موتورهای گرمایی (موتورهای بنزینی، موتورهای دیزلی، موتورهای جت و ...) و ماشین‌های برودتی (یخچال‌ها) نیاز به درک ترمودینامیک سیستم‌های گازی دارند.

یا به عنوان مثال دیگر، مهندسين شیمی، برای درک صحیح از وضعیت تعادل و چگونگی پیشرفت واکنش‌های شیمیایی، نیاز به آگاهی از دانش ترمودینامیک واکنش‌های شیمیایی که اغلب با عنوان ترموشیمی شناخته می‌شود؛ دارند.

با توجه به اینکه رشته جوشکاری از زیرشاخه‌های مهندسی مواد و متالورژی به شمار می‌آید؛ مهم‌ترین فرآیندهایی که در حوزه مهندسی مواد نیاز به دانش ترمودینامیک دارد؛ عبارتند از:

- ترمودینامیک واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمی (ترموشیمی)
- ترمودینامیک فازي: تک‌جزئی / دوجزئی / سه‌جزئی / چندجزئی
- ترمودینامیک محلول‌ها (ترمودینامیک فرآیند انحلال)

دانش ترمودینامیک قادر است در تمامی حوزه‌های یادشده و دیگر فرآیندها، وضعیت تعادلی سیستم، امکان ایجاد تحول و میزان تمایل به تحول را شناسایی و تحلیل کند. بررسی ترمودینامیک فرآیندهای مذکور در قالب درسی تحت عنوان ترمودینامیک در دوره کارشناسی رشته‌ی شما ارائه خواهد شد.

گفتار ششم: سینتیک

سینتیک ذره‌ای (بررسی حرکت ذرات در فرآیندها)

هنگامی که بررسی حرکت یک جسم در ابعاد ماکروسکوپی مد نظر است؛ شاخه‌ای از علم مکانیک تحت عنوان دینامیک مورد نظر قرار می‌گیرد. اما علم سینتیک دانشی است که به بررسی حرکت اتم‌ها و ملکول‌ها در ابعاد میکروسکوپی می‌پردازد. در واقع به کمک دانش سینتیک می‌توان مکانیزم و سرعت رخداد پدیده‌ها را مورد شناسایی قرار داد.

سوالات کلیدی در حوزه‌ی سینتیک عبارتند از:

- چگونگی وابستگی سرعت فرآیند به عوامل مؤثر نظیر دما، غلظت مواد اولیه، ...
- تعیین نحوه عملکرد کاتالیزورها و ممانعت‌کننده‌ها
- شرایط فرآیند برای بهینه سازی سرعت

مکانیزم و مراحل حرکت

اولین قدم در حوزه‌ی دانش سینتیک، تعیین مکانیزم رخداد یک فرآیند است. بدین معنی که بتوان به صورت دقیق مشخص کرد که فرآیند مذکور از چه مرحله‌ی تشکیل شده و این مراحل به صورت موازی هستند یا سری. هر فرآیندی (تغییر در هر پدیده‌ای) شامل رسیدن از نقطه‌ی آغازین i به نقطه‌ی نهایی f است. معمولاً فرآیندها تک‌مرحله‌ای نیستند و خود از چند مرحله‌ی ابتدایی به عنوان مثال از i به A و از A به B و از B به C و از C به f تشکیل شده‌اند.

وقتی پدیده‌ای از i به f تغییر می‌کند؛ لازم است که برای هر مرحله‌ی داخلی آن حداقل یک راه وجود داشته باشد. اما می‌تواند در هر مرحله‌ای به طور موازی بیش از یک راه موجود باشد.

مسیر رخداد اغلب فرآیندها، شامل یک یا چند حالت گذار است که به صورت مانعی در برابر رخداد فرآیند عمل می‌کند. عبور از این موانع نیازمند سطح انرژی بالاتری نسبت به انرژی مواد اولیه و محصولات فرآیند است. طبیعتاً هرچه سد انرژی بالاتر باشد؛ فرآیند کندتر رخ می‌دهد. هر مرحله می‌تواند حالت گذار داشته باشد.

به عنوان مثال فرآیند خوردگی الکتروشیمیایی فلز روی، توسط اسید سولفوریک را می‌توان شامل مراحل زیر دانست که به صورت سری رخ می‌دهند:

- اکسیداسیون اتم روی
- انتقال یون روی از سطح قطعه به محلول
- انتقال یون هیدروژن از محلول به سطح
- انتقال الکترون روی سطح از حوزه روی به حوزه هیدروژن
- احیای اتم هیدروژن
- واکنش تشکیل ملکول هیدروژن
- تجمع ملکول‌های هیدروژن و تشکیل حباب
- انتقال حباب از محلول به سطح

ضمن بررسی مراحل نام برده شده در این مثال و البته موارد دیگر مشخص می‌شود که در اغلب فرآیندهای مربوط به مواد، دو مرحله مهم بارها به چشم می‌خورند:

- انتقال جرم
- واکنش‌های ابتدایی

هر کدام از مراحل فوق می‌توانند انواع گوناگونی داشته باشند. به عنوان مثال انتقال جرم در مواد می‌تواند توسط روش‌های مختلفی از جمله جابجایی توده‌ای (کنوکسیون) و یا حرکت ذره‌ای مواد (نفوذ، نشت) صورت پذیرد. همچنین واکنش‌های شیمیایی ابتدایی شامل مواردی همچون یونیزاسیون، پیوستن و یا گسستن اتم بر روی سطح و ... است.

روش‌های حرکت ذره‌ای مواد (انتقال جرم)

- نشت (*Effusion*): حرکت اتم‌های گازی کوچک در ساختارهای اتمی نسبتاً بزرگ را نشت می‌نامند. به عنوان مثال حرکت اتم‌های هیدروژن در دیواره‌ی فولادی مخازن را نشت می‌نامند. به دلیل اختلاف اندازه اتمی بین اتم‌های نشت‌کننده با اتم‌های بدنه، فرآیند نشت با سرعت نسبتاً زیاد رخ می‌دهد و مهم‌ترین عامل مؤثر بر آن غلظت اتم‌های نشت‌کننده است. پدیده نشت عمدتاً در مورد حرکت اتم‌های گازی و یا مایع در ساختار جامد مطرح می‌گردد.
- نفوذ (*Diffusion*): حرکت اتم‌های جامد در ساختار جامد را عمدتاً نفوذ می‌نامند. به دلیل ساختار اتمی فشرده در جامد و هم‌اندازه بودن نسبی اتم‌های نفوذکننده با اتم‌های شبکه، پدیده نفوذ با دشواری‌هایی مواجه است. مهم‌ترین عوامل مؤثر بر پدیده نفوذ عبارتند از: دما، غلظت ماده نفوذکننده، شبکه کریستالی

سرعت حرکت

آگاهی از سرعت پدیده‌ها، کنترل آنها و پیش‌بینی فرجام آنها را میسر می‌سازد. به عنوان مثال با آگاهی از سرعت خورده شدن قطعه‌ی فولادی در محیط اسید سولفوریک در درجه‌ی اول می‌توان پی به فرجام این شرایط برد و در درجه دوم در صورت تمایل می‌توان سرعت خورده شدن را توسط موارد اثرگذار کم کرد. سرعت را می‌توان «نسبت تغییرات به زمان» معنی کرد.

مثال:

- سرعت خطی: نسبت تغییرات مکانی در راستای خط مستقیم به زمان
- سرعت زاویه‌ای: نسبت تغییرات مکانی در راستای منحنی به زمان
- سرعت واکنش شیمیایی: نسبت تغییرات در ماهیت شیمیایی ماده به زمان
- سرعت خوردگی: نسبت تغییرات در ماهیت شیمیایی خوردگی (ازمحلل ماده در اثر واکنش با محیط) و به عبارتی خورده شدن به زمان

مفهوم سرعت را گاهی معادل با مفهوم نرخ بیان می‌کنند. به عنوان مثال، منظور از «نرخ کرنش» همان سرعت کرنش کردن است.

فراموش نکنیم که سرعت هر پدیده می‌تواند در سرنوشت آن تأثیرگذار باشد. مثلاً اگر نرخ کرنش زیاد باشد شکست ترد قطعه محتمل‌تر است و اگر نرخ کرنش کم باشد، شکست نرم قطعه محتمل خواهد بود.

سرعت کلی فرآیند در مراحل سری، برابر با سرعت کندترین مرحله و سرعت کلی فرآیند در مراحل موازی، برابر با سرعت تندترین مرحله است.

عوامل مؤثر بر سرعت حرکت

- مقدار ماده: سرعت فرآیند با غلظت ماده یا موادی که در فرآیند شرکت دارند؛ متناسب است. (قانون عمل جرم) برای فرآیند $A \rightarrow B$ خواهیم داشت: $r = k(C_A)^n$ که در این رابطه r سرعت فرآیند، k ثابت سرعت، C_A مقدار یا غلظت ماده A و n درجه فرآیند نام دارد.
- دما: به شدت بر سرعت فرآیندها تأثیر دارد. رابطه مهم آرنیوس نوع ارتباط دما با سرعت فرآیند را نشان می‌دهد: $k = A_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$. که در این رابطه k ثابت سرعت، A_0 فاکتور فرکانسی، Q سد انرژی اکتیواسیون، T دما بر حسب کلون و R ثابت جهانی گازهاست.
- کاتالیزورها: کاتالیزور ماده‌ای است که اگر به مخلوط واکنشی افزوده شود، سرعت رسیدن ماده به حالت تعادل در سیستم را، بدون آنکه خود دستخوش تغییر شیمیایی پایدار شود، تغییر می‌دهد و معمولاً آن را افزایش می‌دهد. کاتالیزورها ممکن است همگن یا ناهمگن باشند ولی معیارهای زیر در تمامی آنها صدق می‌کند:
 - اگرچه کاتالیزور می‌تواند بر سرعت واکنش اثر گذارد، اما نمی‌تواند موقعیت تعادل را در یک واکنش برگشت‌پذیر تغییر دهد.
 - به طور نظری، کاتالیزور را می‌توان بدون آنکه دستخوش تغییر شیمیایی شود، در پایان واکنش بدست آورد؛ هرچند ممکن است از لحاظ فیزیکی تغییر کرده باشد.

منابع و مراجع

برای مطالعه بیشتر در حوزه این درس مراجع زیر پیشنهاد می‌شود:

- *Physical Chemistry. Atkinz. 9th edition*
- *Physical Chemistry. Levine. 6th edition*
- *Introduction to the Thermodynamics of Materials. Gaskell*
- *Thermodynamics of Materials. Ragone*
- *Chemical reaction Engineering. Levenspiel. 3th edition*
- فرآیندهای سینتیکی در مهندسی مواد و متالورژی. سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد