كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثانية**

المادة : جسم صلب

المحاضرة : التاسعة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٨

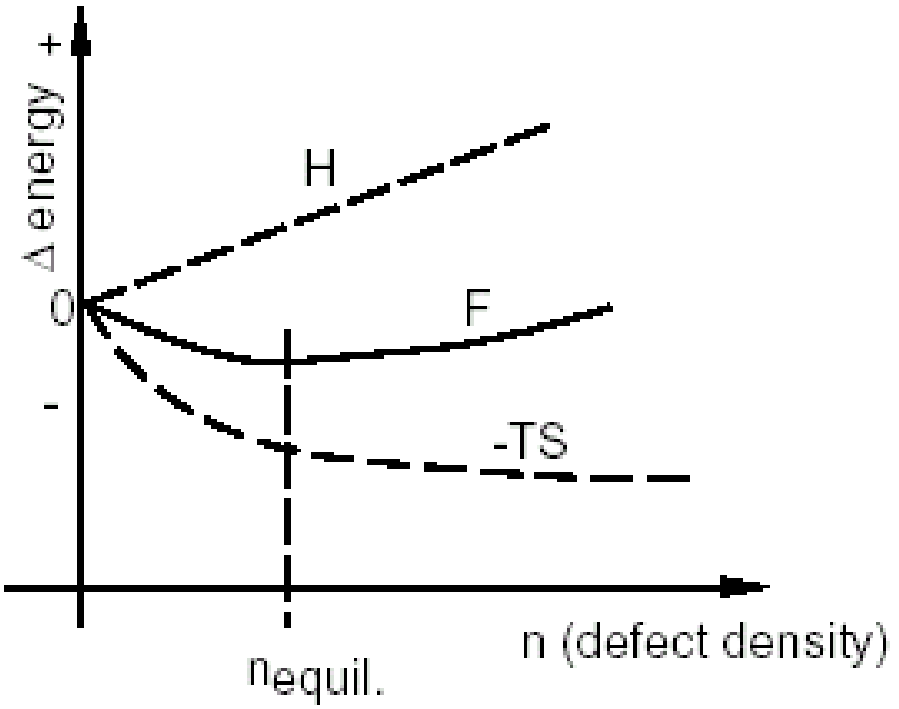
2025

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

enthalpy) و S هو الأنتروبيا أو الفوضى (entropy) و T هي درجة الحرارة المطلقة.

إذا حدث التفاعل عند درجة الحرارة T، يحدث تغير في قيمة F مقداره ΔF طبقا للتغير في ΔH ويكون التغير المحتمل في الأنتروبيا هو $T\Delta S$. هذه هي الحالة التي تصف تكون العيوب في الجسم الصلب التام. طبقا لتوزيع الطاقة (ماكسويل–بولتزمان) فإنه يعتقد أن عددا من الذرات الفردية يمكن أن تكتسب طاقة حرارية تكون كافية لإزاحتها عن موضع الاتزان في الشبيكة إلى مكان بيني وتعتبر بمثابة عيب نقطي. تحتاج عملية تكوين العيب النقطي هذه إلى طاقة وتؤدى إلى تكون إجهاد في الشبيكة و بالتالي إلى زيادة في المحتوى الحراري للنظام (ΔH تكون موجبة وتزداد خطيا مع عدد العيوب المتكونة). يؤدى الانحراف عن الكمال بتوليد العيوب النقطية إلى زيادة العشوائية أو الفوضى (ΔS موجبة). يكون مقدار الفوضى المتولدة (ΔS) كبيرا جدا خلال الخطوة الأولى من الكمال (التركيب المثالى) فى الاتجاه إلى إفساد ترتيب النظام، ولكن يتناقص (مع تكون عدد معين من العيوب) كلما ازدادت الفوضى الكلية في النظام. وبناء على ذلك فإن الحد $T\Delta S$ يتناقص بسرعة عند البداية ثم يميل إلى الثبات. يبين الشكل 4–20 النتيجة النهائية، حيث تظهر الطاقة الحرة قيمة صغرى عند تكون عدد معين من العيوب في الجسم الصلب. تكون كثافة العيوب (n) عند الاتزان دالة في درجة الحرارة. وتخبرنا النهاية الصغرى للطاقة الحرة F أن التحول من الكمال إلى التركيب ذي العيوب (أي في اتجاه الفوضى) عند الاتزان يحدث تلقائيا، أي بشكل طبيعي. تعتبر عملية تكون الفراغات الذرية في

المواد الصلبة غير واضحة ومازالت ميكانيكية التكوين هدفا للأبحاث المكثفة.



الشكل 4–20 ديناميكية تكون العيوب النقطية فى الجسم الصلب.

أظهرت حسابات الطاقة الحرارية المصاحبة للذرات في الشبيكة أن متوسط طاقة اهتزاز ذرات الشبيكة تكون أقل بكثير من 1 eV (أقل كمية من الطاقة تلزم لتكون فراغ) عند درجة حرارة الغرفة. ولهذا، فإن ذرة الشبيكة ستحتاج فقط إلى طاقة ΔH_d، وهى الطاقة اللازمة لتكون العيب (أثناء حدوث تأرجح كبير في الطاقة). الاحتمال النسبي لأن يكون لذرة ما مقدار طاقة ΔH_d أعلى من طاقة المستوى الأرضي لها هو $\Delta H_d kT$، وحيث أنه يمكن تكوين فراغ عندما تكون طاقة الذرة مساوية لطاقة تكوين الفراغ، فإن احتمال تكون فراغ مكان الذرة هو نفس الاحتمال السابق.

لكي نستنتج تركيز الفراغات فى البلورة، نعتبر بلورة مولارية تحتوى على عدد N

من الذرات. يكون عدد مواقع الفراغات المتكونة هو n_d ويكون عدد الطرق الممكنة التي تتوزع بها الفراغات هي،

$$\frac{N!}{(N-n_d)!\,n!}$$

تدل انتروبيا النظام على احتمال الحصول أي توزيع من التوزيعات السابقة، بمعنى أن ΔS تمثل الفوضى (الأنتروبيا) فى النظام نتيجة تكون فراغ واحد (عيب) وبالتالي يكون الاحتمال هو

$$p = k\,\ln\left(\frac{N!}{(N-n_d)!\,n_d!}\right) \qquad 2-4$$

وإذا كان تركيز الفراغات فى الشبيكة هو $c=\frac{n_d}{N}$ وباستخدام تقريب سترلنج (الملحق 3 فى أخر الكتاب) $\ln\,(N!) = N\ln(N)-N$ نحصل من المعادلة 4–2 على

$$p = N[c\ln c-(1-c)\ln(1-c)]$$

وتكون الزيادة فى الأنتروبيا الذاتية نتيجة إدخال عدد n_d هي $n_d\ \Delta S$ وبالتالي يكون التغير الكلى فى الأنتروبيا بإدخال هذا العدد من الفراغات هو

$$n_d\ \Delta S = Nk[c\ln c-(1-c)\ln(1-c)]$$

وحيث أن الطاقة الحرة تعطى بالعلاقة $(F = H - TS)$ فإن التغير فى الطاقة الحرة يساوى الطاقة الحرة للفراغات المتكونة ويكون على الصورة،

$$n_d\Delta H_d = T[n_d\Delta S - Nk(c\ln c-(1-c)\ln(1-c))]$$

بمفاضلة المقدار السابق بالنسبة لعدد الفراغات n_d ومساواة الناتج بالصفر نحصل على حالة الاتزان الديناميكي الحرارى كالأتي،

$$\therefore \Delta H_d - T\Delta S + T\,k \ln \frac{c}{1-c} = 0$$

$$\therefore \frac{c}{1-c} = e^{-\left(\frac{\Delta H_d - T\Delta S}{kT}\right)}$$

وإذا كان التركيز c صغير فإن 1=c-1 وتصبح المعادلة السابقة على الصورة الآتية،

$$\therefore c = e^{\frac{\Delta S}{k}}\ e^{-\left(\frac{\Delta H_d}{kT}\right)} \qquad 3-4$$

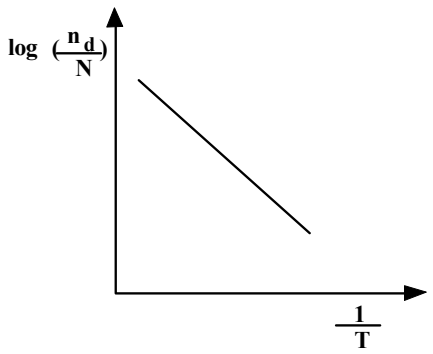
ويمكن كتابة عدد الفراغات على الصورة التالية

$$n_d = Ne^{-\Delta H_d / kT} \qquad 4-4$$

حيث n_d هو عدد الفراغات أو العيوب (عند الاتزان عند T)، و N هو العدد الكلى للمواقع الذرية لكل مول، و ΔH_d هي الطاقة اللازمة لتكون العيب (الفراغ) و T هي درجة الحرارة المطلقة.

يكون عدد الفراغات المتكونة صغيراً عند درجات الحرارة المنخفضة حيث $kT << \Delta H_d$ ويزداد هذا العدد بسرعة مع زيادة درجة الحرارة. فعلى سبيل المثال، بفرض أن $N = 10^{29}$ atom/m^3 يكون عدد الفراغات $n_d = 10^{12}$ vacany/m^3 عند $T = 300\ ^{o}\mathrm{K}$ بينما يكون عدد الفراغات $n_d = 10^{22}$ vacany/m^3 عند $T = 900\,\mathrm{K}$.

طبقا للمعادلة السابقة يمكن رسم العلاقة بين $\log\left(\frac{n_d}{N}\right)$ و $\left(\frac{1}{T}\right)$، كما هو مبين بالشكل 4-21، ونحصل على خط مستقيم ميله يساوى $-\frac{\Delta H_d}{k}$ وبذلك، يمكن حساب طاقة التنشيط لتكوين الفراغ ، ΔH_d.



الشكل 4–21 اعتماد عدد الفراغات على درجة الحرارة.

4–8 تعيين طاقة تكون الفراغ عمليا

DETERMINATION OF VACANCY FORMATION ENERGY EXPERIMENTALLY

توجد العديد من الطرق العملية لتعيين عدد الفراغات وكل هذه الطرق تعتمد على أن وجود الفراغات فى عينة من المادة الصلبة المتبلورة يؤدى إلى تغير فى إحدى الخصائص الفيزيائية للعينة وبقياس التغير فى الخاصية الفيزيائية يمكن الحصول على كثافة الفراغات فى العينة. فعلى سبيل المثال، يسبب وجود الفراغات زيادة فى حجم العينة ومن ثم يمكن قياس التغير فى الحجم ومعرفة كثافة الفراغات فى العينة. كذلك، يؤدى وجود الفراغات إلى تغير المقاومة النوعية الكهربية وقد وجد أن،

$$\Delta\rho = Ae^{-\Delta H_d / kT} \qquad 5–4$$

حيث A ثابت. في مثل هذه التجارب يتم استخدام عينات مبردة تبريدا فجائيا، حيث أن التبريد الفجائي يعمل على المحافظة على الفراغات المتكونة عند درجات الحرارة العالية. وعند تغيير درجة التبريد الفجائي باستمرار وقياس المقاومة النوعية في كل حالة يمكن تحديد كيفية تغير عدد الفراغات مع درجة الحرارة ومن ثم حساب طاقة التنشيط

لتكوين الفراغات.

مثال 4-1

بينت الدراسات المعملية أن النسبة بين كثافة الفراغات فى المولبديوم (Mo) عند درجات الحرارة 500 °C و 900 °C هي 2×10^{-3}، فما قيمة طاقة تكوين فراغ فى هذا النظام.

الحل

بما أن عدد الفراغات المتكونة فى البلورة عند درجة الحرارة (T K) هو n_d يعطى بالعلاقة

$$n_d = Ne^{-\Delta H_d / kT}$$

حيث n_d هو عدد العيوب (عند الاتزان عند T)، و N هو العدد الكلى للمواقع الذرية لكل مول، و ΔH_d هي الطاقة اللازمة لتكون العيب (الفراغ) و T هي درجة الحرارة المطلقة. وحيث أن نسبة الفراغات المتكونة عند 500 °C إلى الفراغات المتكونة عند 900 °C هي 2×10^{-3}، فإنه باستخدام العلاقة السابقة والتعويض عن النسبة ودرجات الحرارة (بالكلفن)، نحصل على

$$\left(\frac{n_d(500\ ^oC)}{n_d(900\ ^oC)}\right) = 2x10^{-3} = \frac{Ne^{-\Delta H_d / k(500+273)}}{Ne^{-\Delta H_d / k(900+273)}}$$

$$= \frac{e^{-\Delta H_d / k(500+273)}}{e^{-\Delta H_d / k(900+273)}} = \frac{e^{-\Delta H_d / k(773)}}{e^{-\Delta H_d / k(1173)}}$$

$$\therefore \frac{e^{-\Delta H_d / k(773)}}{e^{-\Delta H_d / k(1173)}} = 2 \times 10^{-3}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين فى المعادلة السابقة نحصل على

$$\therefore \frac{-\Delta H_d}{773k} - \frac{-\Delta H_d}{1173k} = \frac{-\Delta H_d}{773k} + \frac{\Delta H_d}{1173k} = \ln(2 \times 10^{-3})$$

$$\frac{-400\Delta H_d}{1173x773k} = -6.214608$$

بالتعويض عن ثابت بولتزمان، $k=1.38x10^{-23}$ J/ ºK نحصل على

$$\Delta H_d = \frac{6.214608 \times 1173 \times 773 \times 1.38 \times 10^{-23}}{400}$$

$$= 19440.63 \times 10^{-23} = 1.944 \times 10^{-19} \text{ Joule}$$

$$\therefore \Delta H_d = 1.944 \times 10^{-19} \text{ (Joule)} \times 6.242 \times 10^{18} = 1.21 \text{eV}$$

مثال 4–2

فى الحديد (Fe)، إذا كان مقدار الطاقة المصاحبة لتوليد فراغ هو 1.05 eV، عند أي درجة حرارة (T) بالدرجات المئوية سوف يتكون فراغ واحد لكل 10^5 ذرة.

الحل

يعطى عدد الفراغات المتكونة فى البلورة كدالة فى درجة الحرارة المطلقة (T) بالعلاقة،

$$n_d = Ne^{-\Delta H_d / kT}$$ ،

حيث n_d هو عدد العيوب (عند الاتزان عند T)، و N هو العدد الكلى للمواقع الذرية لكل

مول، و ΔH_d هي الطاقة اللازمة لتكون العيب (الفراغ) و T هي درجة الحرارة المطلقة.

وحيث أن عدد الفراغات هو $n_d = 1$ وعدد الذرات هو $N = 10^5$ وطاقة التكوين هي $\Delta H_d = \frac{1.05 \text{ eV}}{6.242 \times 10^{18}} = 1.6822 \times 10^{-19}$ Joule بالتعويض عن طاقة التنشيط وثابت بولتزمان $(k = 1.38 \times 10 - 23 \text{ J/K})$ في المعادلة السابقة نحصل على،

$$1 = 10^5 \times e^{-\frac{1.6822 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} T}}$$

$$1 \times 10^{-5} = e^{-\frac{1.6822 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} T}}$$

بأخذ لوغاريتم طرفي المعادلة نجد أن

$$\frac{-1.6822 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} T} = \ln(10^{-5}) = -11.52925$$

وتكون درجة الحرارة هي

$$\therefore T = \frac{1.6822 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 11.52925} = 1058 \text{ K}$$

$$= (1058 - 273)^{\circ}\text{C} = 785^{\circ}\text{C}$$

مثال 4-3

نظرياً، تمّ استنتاج أن طاقة التنشيط اللازمة لتكوين ذرة تخلليه واحدة من النحاس هي 4 eV تقريبا. بفرض أن هذه القيمة صحيحة، عين تركيز هذه العيوب (فراغ/سم^3) عند الاتزان عند 1350K.

الحل

يعرف تركيز الفراغات بالعلاقة

$$c = \frac{n_{\mathrm{d}}}{\mathrm{N}} = e^{-\Delta H_{\mathrm{d}}/kT}$$

حيث n_{d} هو عدد العيوب (عند الاتزان عند T)، و N هو العدد الكلى للمواقع الذرية لكل مول، و ΔH_{d} هي الطاقة اللازمة لتكون العيب (الفراغ) و T هي درجة الحرارة المطلقة.

تكون طاقة تكوين الفراغ هي $\Delta \mathrm{H_d} = \frac{4\ \mathrm{eV}}{6.242\times10^{18}} = 0.64102\times10^{-18}\ Joule$، وبالتعويض عن طاقة التكوين ودرجة الحرارة (1350 K) و ثابت بولتزمان ($k=1.38x10^{-23}$ J/K) نحصل على

$$c = \frac{n_d}{N} = e^{-0.64102\times10^{-18}/1.38\times10^{-23}\times1350} = 1.18\times10^{-5}$$ فراغ/سم^3

ملخص الباب

- يوجد نوعين من العيوب النقطية تكون متأصلة فى المادة، هما الفراغ والذرة المتخللة.
- تحتل الذرة المتخللة مكان بين الذرات الأصلية، وإذا كانت هذه الذرة أصلية يسمى العيب فى هذه الحالة تخلل ذاتي و إذا كانت الذرة غريبة فإنها تسمى شائبة، وعندما تحتل الذرة مكانا بين الذرات الأصلية فإنّها تكون عيباً نقطياً وتسمى بالشائبة المتخللة.
- تكون ذرات الشوائب المتخللة عبارة عن ذرات ذات حجم صغير يمكنها من شغل مكان بين المستويات الذرية للبلورة حيث أن الفراغ بين المستويات يكون صغيرا.
- عندما تحل الذرة الغريبة محل ذرة أصلية فى الترتيب البلوري يسمى العيب، فى هذه الحالة، بشائبة تعويضية.
- يكون تركيز الفراغات فى المواد النقية صغيراً جداً ويزداد التركيز بارتفاع درجة الحرارة.
- يوجد نوعان من العيوب الفراغية فى البلورات الأيونية هما عيب شوتكى وعيب فرنكل.
- ينشأ عيب شوتكى عندما تترك الذرة مكانها وتنتقل إلى سطح البلورة تاركة خلفها مكانا شاغرا، ويتكون زوج من فراغات الأيونات إحداهما سالب الشحنة والأخر موجب الشحنة.

- يوجد نوعان من عيوب فرنكل تحدث فى نفس الوقت هما: عيب الأيون المزاح وزوج الفراغ الأيوني.
- الإنخلاع هو عبارة عن خط منتظم من الذرات التى تركت مكانها ويمتد هذا الخط مسافة كبيرة داخل الشبيكة.
- يمكن تقسيم الإنخلاع على نوعين رئيسيين هما: إنخلاع الحافة و الإنخلاع اللولبي.
- يكون إنخلاع الحافة عبارة عن جزء من مستوى زائد أو محشور بين المستويات داخل البلورة.
- الإنخلاع اللولبي هو عبارة عن إزاحة للذرات أثناء حركتها على امتداد خط الإنخلاع ويكون متجه الانزلاق موازيا لخط الإنخلاع.
- يمكن وصف الإنخلاع بواسطة منحنى مغلق يحيط بخط الإنخلاع يسمى دائرة بيرجر.
- يختلف ترتيب الذرات على السطح الحر عن الذرات الموجودة فى عمق البناء وذلك لاختلاف البيئة المحيطة.
- تفصل حدود الحبيبة بين المناطق ذات التوجيه البلوري المختلف.
- لحدود الحبيبة طاقة سطح بيني بسبب الاضطراب الذي يحدث فى الدورية الذرية للمنطقة المجاورة للحد.
- تكون طبيعة السطح البيني الذي يفصل بين الأطوار المختلفة شبيهه إلى حد كبير بسطح الحبيبة.

- عند درجات الحرارة المنخفضة يكون تركيز الفراغات فى البلورة صـــغيراً ويـــزداد بسرعة مع زيادة درجة الحرارة (علاقة أسية).
- توجد العديد من الطرق العملية لتعيين عدد الفراغات وكلها مبنية على تغير بعض
- الخصائص الفيزيائية مع تكون العيوب (الفراغات).

أسئلة وتمارين

1. عرف عيوب فرنكل وماذا تعتقد، هل تتكون عيوب فرنكل في بلورة KCl أم في بلورة AgI ولماذا.

2. أذكر أربعة أنواع من العيوب المختلفة التى يمكن أن تتكون فى بلورات المواد الصلبة، وما هي العلامات التى تدل على الوجود الفعلي لهذه العيوب.

3. أثبت أن عدد عيوب فرنكل n الموجودة داخل بلورة متزنة حرارية هو $n = n_o e^{-E/kT}$، حيث n_o هو تركيز الذرات و k هو ثابت بولتزمان و T درجة الحرارة المطلقة و E هي طاقة التنشيط لتكوين فراغ فرنكل.

4. إذا كانت الطاقة اللازمة لتكوين فراغ في الالومنيوم هي 0.72 eV، أحسب عدد الفراغات الموجودة عند درجة حرارة الغرفة $25\ ^{\circ}C$ وعند $550\ ^{\circ}C$.

5. في مادة معينة وجد أن عدد الفراغات الموجود هو فراغ واحد لكل 10^{11} ذرة عند درجة حرارة $750\ ^{o}C$ ، وفراغ واحد لكل 10^{10} ذرة عند $850\ ^{o}C$. عند أي درجة حرارة يمكن أن يوجد فراغ لكل 10^{8}.

6. إذا كانت الطاقة اللازمة لتكوين فراغ في مادة معينة هي $\Delta H_d = 1.05$ eV، أحسب كثافة الفراغات (n/cm^3) المتكونة عند $500\ ^{\circ}C$.

7. عرف ثلاثة أنواع من العيوب البلورية فى المواد الصلبة وأقترح لكل نوع من هذه

العيوب خاصية من خصائص المواد التى يمكن أن تتحسن بوجود العيب وأخرى التى يمكن أن تسوء معها فى وجود العيب.

8. وضح بالرسم تكوين وخصائص عيوب شوتكى فى :- (1) معدن عبوة متراصة، (2) بلورة أيونية و (3) مادة شبه موصلة.

9. إذا كان الشغل اللازم لتحضير واحد مول من الفراغات فى النحاس (Cu) 20000 سعر، عين تركيز الفراغات المتكونة (فراغ/سم^3) عند 1350 K.

10. إذا كانت طاقة تنشيط تكوّن عيب شوتكى فى النحاس هي 0.89 eV، أحسب التغير فى الكثافة نتيجة تكوّن عيب شوتكى خلال تسخين النحاس من 300 K إلى 1200 K.

11. وجد عمليا أن التغير فى الكثافة هو % 6.45 - ، حاول أن تحسب أي فرق بين القيم المعينة عملياً والمتوقعة نظرياً.

12. بفرض أن طاقة التنشيط التى تكون فراغ فى النحاس هي 1.2 eV، عين النسبة المئوية للتغير فى الحجم الذي يحدث عندما يتم تسخين البلورة إلى نقطة الانصهار. (اعتبر فقط التمدد نتيجة "امتصاص" الفراغات).

13. إذا وجدت أن نسبة كثافة الفراغات (n/cm^3) عند 500K و 800K تساوى 10^{-3}، فما قيمة طاقة تكون فراغ (ΔH_d) بوحدات الإلكترون فولت لكل فراغ.

14. عند 800 °C وجد فى بلورة ما تكون فراغ لكل 10^{10} ذرة. أحسب طاقة تكوين

الفراغ فى هذه المادة إذا كان عدد الفراغات فى هذه المادة عند 900 °C هو فراغ واحد لكل 3×10^{9} ذرة.

15. فى مادة معينة إذا كانت قيمة تركيز الفراغات عند الاتزان الحرارى الديناميكي عند 300 °C هي 3×10^{17} atom/cm^3، احسب طاقة تكوين الفراغ فى هذا المعدن بوحدات الإلكترون فولت لكل فراغ.

16. إذا كانت الطاقة اللازمة لتكوين فراغ في النيكل هي 1.12 eV، عين عدد ذرات النيكل المسكونة لكل فراغ متكون عند الاتزان عند 820 °C.

17. إذا كانت الطاقة اللازمة لتكوين فراغ في الكروم هي 1.08 eV، فما عدد ذرات الكروم المتكونة لكل فراغ واحد عند الاتزان عند 950 °C.

View publication stats