

به نام خدا

مرکز اطلاعات و مدارک علمی (مجله چکیده پایان نامه های ایران)

فرم اطلاعات علمی پایان نامه های فارغ التحصیلان دانشگاه یاسوج

مقطع : کارشناسی ارشد

نام و نام خانوادگی صاحب پایان نامه : مرضیه رنجبر

گرایش: حالت جامد

رشته : فیزیک

گروه آموزشی: فیزیک

دانشکده: علوم پایه

تاریخ دفاع میلادی: 16/01/2011

تاریخ دفاع شمسی: ۱۳۸۹/۱۰/۲۶

عنوان فارسی پایان نامه :

تاثیر توابع همبسته و پتانسیل های مولکولی بر خواص ترمودینامیکی شاردها

عنوان انگلیسی پایان نامه:

Effect of correlation functions and molecular potentials on thermodynamic properties of fluid

نام استادراهنما: دکتر رضا خرداد

کلید واژه های پایان نامه (واژه هایی که بیانگر موضوع پایان نامه است)

واژه های فارسی:

توابع همبسته - پتانسیل های مولکولی - خواص ترمودینامیکی - شاردها

واژه های انگلیسی:

Correlation functions- Molecular potentials- Thermodynamic properties- Fluids

تصویر چکیده فارسی وانگلیسی ضمیمه شود

نام: مرضیه

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

استادراهنما: دکتر رضا خرداد

نام خانوادگی: رنجبر

رشته و گرایش: فیزیک حالت جامد

تاریخ دفاع: ۱۳۸۹/۱۰/۲۶

تأثیر توابع همبسته و پتانسیل‌های مولکولی بر خواص ترمودینامیکی شاره‌ها

در این پایان‌نامه ابتدا توضیحی در مورد فیزیک نظری بیان کرده و به طور مختصر علم ترمودینامیک را مرور می‌کنیم و تاریخچه‌ی ترمودینامیک را به طور مختصر شرح می‌دهیم. در گام بعد انواع پتانسیل‌های بین مولکولی را مرور کرده و آن‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهیم و پتانسیل جدیدی را پیشنهاد می‌دهیم. سپس ضریب ویریال در حد کلاسیکی را بیان کرده و ضریب دوم ویریال چند پتانسیل را بیان می‌کنیم. سپس با کمک نظریه رسانندگی گرمایی وسوویک-ویکهام، رسانندگی گرمایی چند مخلوط سرمازا را محاسبه می‌کنیم. در آخر چسبندگی چند شاره را با کمک تابع همبسته سه‌تایی بدست آورده و با نتایج آزمایشگاهی مقایسه می‌کنیم. مطابق با نتایج بدست آمده چسبندگی محاسبه شده با تابع همبسته سه‌تایی توافق خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۱ - ۱	۱ - فیزیک نظری.....
۲ - ۱	۲ - ترمودینامیک.....
۳ - ۱	۳ - تاریخچه ترمودینامیک.....
۴ - ۱	۴ - سیستم ترمودینامیکی.....
۵ - ۱	۵ - دسته‌بندی ترمودینامیک.....
۶ - ۱	۶ - ۱ - ۵ - ۱ - ترمودینامیک کلاسیک.....
۶ - ۱	۶ - ۱ - ۵ - ۱ - دیدگاه میکروسکوپی ترمودینامیک کلاسیک.....
۷ - ۱	۷ - ۱ - ۵ - ۱ - دیدگاه ماکروسکوپی ترمودینامیک کلاسیک.....
۷ - ۱	۷ - ۲ - ۵ - ۱ - ترمودینامیک آماری.....
۸ - ۱	۸ - ۶ - ۱ - حالت ماده.....
۸ - ۱	۸ - ۶ - ۱ - جامد.....
۸ - ۱	۸ - ۶ - ۲ - مایع.....
۹ - ۱	۹ - ۶ - ۳ - گاز.....
۹ - ۱	۹ - ۶ - ۴ - پلاسما.....
۱۰ - ۱	۱۰ - ۷ - انرژی.....
۱۱ - ۱	۱۱ - ۸ - فشار.....
۱۲ - ۱	۱۲ - ۹ - روش‌های مطالعه شاره‌ها.....

۱۲	۱ - ۹ - ۱ - شیوه معادلات انتگرالی
۱۲	۱ - ۹ - ۲ - نظریه تابعی چگالی
۱۵	۱ - ۹ - ۳ - شبیه سازی کامپیوتری
۱۵	۱ - ۹ - ۳ - ۱ - روش مونت کارلو
۱۵	۱ - ۹ - ۳ - ۲ - روش دینامیک مولکولی
۱۷	۱ - ۱۰ - خلاصه فصل های آینده

فصل دوم: پتانسیل های بین مولکولی

۱۸	۲ - ۱ - مقدمه
۱۹	۲ - ۲ - انرژی پتانسیل
۱۹	۲ - ۳ - مدل پتانسیل گاز ایده آل
۲۰	۲ - ۴ - مدل پتانسیل کره سخت
۲۱	۲ - ۵ - مدل پتانسیل کره نرم
۲۲	۲ - ۶ - مدل پتانسیل ساترلند
۲۳	۲ - ۷ - مدل پتانسیل جاذبه یوکاوا
۲۳	۲ - ۸ - مدل پتانسیل چاه مربعی
۲۴	۲ - ۹ - مدل پتانسیل مثلثی
۲۵	۲ - ۱۰ - مدل پتانسیل مای
۲۶	۲ - ۱۱ - مدل پتانسیل لنارد-جونز
۲۹	۲ - ۱۲ - مدل پتانسیل گی - برن اصلاح شده
۳۴	۲ - ۱۳ - مدل پتانسیل کره صلب دوقطبی - دوقطبی
۳۴	۲ - ۱۴ - مدل پتانسیل استوک مایر
۳۵	۲ - ۱۵ - مدل پتانسیل Exp-6
۳۶	۲ - ۱۶ - مدل پتانسیل کیهارا

- ۳۷..... ۱۷ - ۲ - مدل بار نقطه‌ای.....
- ۳۸..... ۱۸ - ۲ - مدل اتم - اتم.....
- ۳۸..... ۱۹ - ۲ - مدل چهار مکانی گوشه‌ای.....
- ۳۸..... ۲۰ - ۲ - مدل همپوشانی گاوسی.....
- ۳۹..... ۲۱ - ۲ - مدل پتانسیل m-6-8.....
- ۴۰..... ۲۲ - ۲ - مدل پتانسیل چاه دوزنقه‌ای.....
- ۴۱..... ۲۳ - ۲ - مدل پتانسیل چاه مربعی همراه با پتانسیل ساترلند.....
- ۴۱..... ۲۴ - ۲ - مدل پتانسیل پیشنهادی.....

فصل سوم: معادله حالت و ضریب دوم ویریال

- ۴۳..... ۱ - ۳ - مقدمه.....
- ۴۴..... ۲ - ۳ - معادله حالت.....
- ۴۴..... ۳ - ۳ - انواع معادلات حالت.....
- ۴۴..... ۳ - ۳ - ۱ - معادله حالت گاز کامل.....
- ۴۶..... ۳ - ۳ - ۲ - معادله حالت بتی - بریجمن.....
- ۴۶..... ۳ - ۳ - ۳ - معادله حالت واندروالس.....
- ۴۷..... ۳ - ۳ - ۴ - معادله حالت ویریال.....
- ۴۷..... ۳ - ۳ - ۱ - معادله حالت ویریال از تابع توزیع بزرگ.....
- ۵۲..... ۳ - ۴ - ضرایب ویریال در حد کلاسیکی.....
- ۵۴..... ۳ - ۵ - ضریب دوم ویریال.....
- ۵۵..... ۳ - ۵ - ۱ - گاز ایده‌آل.....
- ۵۵..... ۳ - ۵ - ۲ - پتانسیل کره سخت.....
- ۵۵..... ۳ - ۵ - ۳ - پتانسیل ساترلند.....
- ۵۶..... ۳ - ۵ - ۴ - پتانسیل چاه مربعی.....

۵۶..... ۳- ۵- ۵- پتانسیل لنارد- جونز.....

۵۷..... ۳- ۵- ۶- پتانسیل پیشنهادی.....

فصل چهارم: خواص ترابری

۵۸..... ۴- ۱- مقدمه.....

۵۹..... ۴- ۲- پتانسیل استوک مایر.....

۶۰..... ۴- ۳- حل معادلات انتگرالی.....

۶۵..... ۴- ۴- خواص گرما فیزیکی.....

۶۶..... ۴- ۴- ۱- چسبندگی.....

۶۸..... ۴- ۴- ۲- نظریه رسانندگی گرمایی وسوویک- ویکهام.....

فصل پنجم: نقش توابع همبسته در خواص ترابری

۷۷..... ۵- ۱- مقدمه.....

۷۸..... ۵- ۲- توابع توزیع.....

۷۹..... ۵- ۳- توابع همبسته.....

۸۱..... ۵- ۴- روش محاسبه تابع توزیع شعاعی.....

۸۳..... ۵- ۵- معادله انتگرالی اورنستین- زرنیک.....

۸۴..... ۵- ۵- ۱- بستر HNC.....

۸۵..... ۵- ۵- ۲- بستر پرکس- یویک.....

۸۵..... ۵- ۵- ۳- بستر تقریب میانگین کروی با مغز نرم.....

۸۶..... ۵- ۵- ۴- بستر رزا- هانسن.....

۸۷..... ۵- ۶- تابع همبسته در سطح سه‌تایی.....

فصل ششم: نتایج، بحث و پیشنهادات

نتیجه‌گیری..... ۹۹

مراجع..... ۱۰۱

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
	فصل پنجم:
	شکل (۱-۵) چسبندگی بر حسب چگالی برای مخلوط $N_2 - CH_4$ در $T=100K$ و کسر مولی $x_{N_2} = 0.286$ ۹۳
۹۴	شکل (۲-۵) : مشابه شکل (۱-۵) اما برای $x_{N_2} = 0.501$ ۹۴
۹۴	شکل (۳-۵) : مشابه شکل (۱-۵) اما برای $x_{N_2} = 0.683$ ۹۴
	شکل (۴-۵) چسبندگی بر حسب چگالی برای مخلوط $N_2 - CH_4$ در $T=170K$ و کسر مولی $x_{N_2} = 0.501$ ۹۵
	شکل (۵-۵) چسبندگی بر حسب چگالی برای مخلوط $CH_4 - C_3H_8$ در $T=377K$ و کسر مولی $x_{CH_4} = 0.2207$ ۹۶
۹۷	شکل (۶-۵) : مشابه شکل (۵-۵) اما برای $x_{CH_4} = 0.6139$ ۹۷
۹۷	شکل (۷-۵) : مشابه شکل (۵-۵) اما برای $x_{CH_4} = 0.7910$ ۹۷

فهرست جدول‌ها

صفحه

عنوان

فصل سوم:

جدول شماره ۱: مقایسه ضریب دوم ویريال پتانسیل پیشنهادی با ضریب دوم ویريال پتانسیل لنارد-
جونز..... ۵۷

فصل چهارم:

جدول شماره ۱: پارامترهای مولکولی برای چندین ماده HFC و HCFC ۷۲
جدول شماره ۲: رسانندگی گرمایی برای مخلوط دوتایی R125+R134a کسر مولی یکسان..... ۷۳
جدول شماره ۳: مشابه جدول شماره ۲ اما برای مخلوط دوتایی R125+ R32 کسر مولی یکسان..... ۷۴
جدول شماره ۴: مشابه جدول شماره ۲ اما برای مخلوط دوتایی R125+ R125a کسر مولی یکسان..... ۷۴
جدول شماره ۵: مشابه جدول شماره ۲ اما برای مخلوط دوتایی R134a+ R32 کسر مولی یکسان..... ۷۵
جدول شماره ۶: مشابه جدول شماره ۲ اما برای مخلوط دوتایی R134a+ R134a کسر مولی یکسان..... ۷۵
جدول شماره ۷: مشابه جدول شماره ۲ اما برای مخلوط دوتایی R125a+ R32 کسر مولی یکسان..... ۷۶

فصل اول

مقدمه

۱-۱- فیزیک نظری

واژه فیزیک از یک ریشه یونانی به معنی طبیعت^۱ گرفته شده است. فیزیک یکی از اساسی‌ترین و بنیادی‌ترین علوم است که تاثیر شگرفی بر توسعه علوم دیگر داشته و علمی است که برای مطالعه پدیده‌های طبیعی استخدام شده است. آنچه از فیزیک در اوایل قرن نوزدهم استنتاج می‌شد، درک حالت کلی آن بود که "فلسفه طبیعی"^۲ نامیده می‌شد. فلسفه طبیعی بیان مرجعی است که اکثر علوم جدید از آن برخاسته است. در طی قرن نوزدهم و حتی تا چندی پیش، فیزیک تنها برای مطالعه-ی گروه اندکی از پدیده‌ها به نام پدیده‌های فیزیکی^۳ کاربرد داشت این تعریف پیش پا افتاده به تدریج کنار گذاشته شد و تعریفی وسیع‌تر با مفاهیم اساسی‌تر از قبل بیان شد. بنابراین می‌توانیم بگوییم فیزیک علمی است که موضوع آن مطالعه‌ی اجزای ماده و برهمکنش متقابل آنهاست. دانشمندان بر حسب این برهمکنش‌ها خواص کلی مواد و همچنین پدیده‌های طبیعی دیگری که مشاهده می‌شود را توضیح می‌دهند. علوم طبیعی ما را به سمت مباحثی خردمندانه و نظام‌مند از پدیده‌های طبیعی هدایت می‌کند تا بتوان پیش‌آمدهای آینده را از راه مطالعه‌ی تجربه‌های گذشته پیشگویی کرد. نظریه، مبنای رسمی چنین مباحثی است. نظریه نیازی ندارد که ریاضی‌وار باشد اما ریاضیات عمومی‌ترین و توانمند-ترین روش استدلالی است که در اختیار ماست. بنابراین کوشش ما بر این است که تا حد ممکن داده‌ها را به شیوه‌ای طبقه‌بندی و نگهداری کنیم که بتوان به صورت ریاضی با آنها کار کرد. بدین ترتیب دو نتیجه‌ی سریع برای نظریه‌ها در فیزیک وجود دارد. اول اینکه اساس کل فیزیک و فیزیک نظری، یافته‌های تجربی است که به ناچار باید در قالبی کمی گنجانده شوند. بزرگترین دستاوردهای فیزیک

¹ Nature

² Natural Philosophy

³ Physical Phenomena

نظری به‌طور محکم بر پایه‌ی یافته‌های فیزیک تجربی بنا شده است و تنها آزمایش است که به نظریه‌های فیزیکی بها می‌دهد. بنابراین هر نظریه‌پرداز نه تنها برای آزمودن نظریه‌ی خود، بلکه برای اینکه با پیشنهاد آزمایش‌های واقعی نظریه‌ی خود را در بین نظریه‌های دیگر ممتاز کند باید ادراک و اطلاعات فراگیری در مورد روش‌های تجربی فیزیک داشته باشد. دوم، وجود ابزارهای ریاضی مناسب است که با آن بتوان به حل مساله مبادرت کرد. از نظر تاریخی، ریاضیات و آزمایش همیشه در یک سطح در کنار هم نبوده‌اند. گاهی ریاضیات مورد نیاز در دسترس است، اما راهکار آزمایش نامعلوم است؛ در موارد دیگر، عکس این موضوع درست بوده یعنی ابزارهای جدید ریاضی برای ارائه‌ی نظریه لازم بوده است. ریاضیات نقشی اساسی در استدلال‌های فیزیک نظری ایفا می‌کند اما نباید آن را به عنوان کل محتوای نظریه به شمار آورد [۱].

۱-۲- ترمودینامیک

واژه ترمودینامیک^۴ ریشه یونانی دارد و از دو بخش ترمو^۵ به معنای گرما و دینامیک^۶ به معنای حرکت تشکیل شده است. از به هم پیوستن و ترکیب این دو کلمه نیروی گرما حاصل می‌شود. در واقع می‌توان گفت که گرما یعنی انرژی در حال گذار (انتقال) و دینامیک مفهومی است که با حرکت ارتباط دارد. بنابراین ترمودینامیک حرکت انرژی و چگونگی انتقال انرژی در حرکت را بررسی می‌کند. ترمودینامیک شاخه‌ای از فیزیک و شیمی است. این علم بدون توجه به ساختار اتمی سیستم، به مطالعه انتقال انرژی در شکل‌های مختلف و رابطه آن با متغیرهای ماکروسکوپی^۷ مانند دما، فشار و حجم می‌پردازد [۲]. ترمودینامیک علم انرژی و آنتروپی^۸ می‌باشد. علمی است که با حرارت، کار و آن دسته از خواصی که با کار و حرارت سر و کار دارند مرتبط است؛ همانند تمام علوم، بنیان ترمودینامیک مشاهدات تجربی است [۳].

⁴ Thermodynamics

⁵ Thermo

⁶ Dynamics

⁷ Macroscopic

⁸ Entropy

۱-۳- تاریخچه ترمودینامیک:

شروع ترمودینامیک از ساخت اولین پمپ خلاء در سال ۱۶۵۰ میلادی، توسط اتو ون گیریک^۹ شروع شد، وی ثابت کرد که نظریه ارسطو مبنی بر اینکه طبیعت از خلاء متنفر است، اشتباه است. مدتی بعد فیزیکدان و شیمیدان ایرلندی رابرت بویل^{۱۰} طرز کار دستگاه گیریک را آموخت، وی در سال ۱۶۵۶ با همکاری فیزیکدان انگلیسی رابرت هوک^{۱۱} اولین پمپ هوا را ساخت. آنها توانستند بین حجم و فشار رابطه‌ای تعریف کنند که امروزه به قانون بویل مشهور است. سپس در سال ۱۶۷۹، همکار بویل به نام دنیس پاپین^{۱۲} اولین دیگ محکم^{۱۳}، یک ظرف در بسته با دری محکم که در آن بخار با فشار بالا تولید می‌شد، را ساخت [۴]. در سال ۱۷۹۸ کنت رامفورد (بنجامین تامسون)^{۱۴} مطالعه تبدیل کار به گرما را طی آزمایش مشهور مته و تخته آغاز نمود و نشان داد که گرما از راه اصطکاک نیز تولید می‌شود. سپس در سال ۱۷۹۹ سرهامفری دیوی تبدیل کار به حرارت را با آزمایش سابیدن یخ مطالعه نمود. فوریه^{۱۵} در سال ۱۸۲۲ مقاله‌ای تحت عنوان نظریه تحلیلی گرما^{۱۶} منتشر کرد که از جمله مقاله‌هایی بود که سهم عمده‌ای در پیشبرد مطلب به شکل ریاضی داشت. فوریه نظریه ریاضی مربوط به انتقال حرارت را به شکل معادله‌های دیفرانسیل در آورد بطوری که این معادله‌ها به ساختن الگویی ویژه برای ماهیت فیزیکی گرما نیازی نداشت. روش‌های فوریه مبتنی بر روش سنتی فرانسوی‌ها در مکانیک بود این روش‌ها بدون توجه به علل گرما، توانایی بیان ریاضی اثرهای گرما را داشت [۵]. در سال ۱۸۲۴ سعدی کارنوت^{۱۷}، پدر علم ترمودینامیک، نظریه مشهور خود، «بازتاب‌هایی بر نیروی محرکه‌ی آتش»^{۱۸} را منتشر نمود؛ او که فرزند ارشد لازار کارنوت^{۱۹} بود در این مقاله به مساله بازده بیشینه موتورهای حرارتی پرداخت. دیدگاه وی در این مقاله بیشتر از کارها و آثار پدرش در زمینه‌ی موتورهای بخار متأثر بود؛ آثار اولیه پدرش در زمینه امکان‌ناپذیری حرکت دائمی در ماشین‌های بخار، راهگشای وی در پی‌ریزی نظریه‌ای فراگیر برای موتورهای گرمایی بود. او در نظریه خود به بیان اصل جدیدی درباره تعریف چرخه و اصلی که توصیف‌کننده آن بود پرداخت. وی بیان کرد که بازده چرخه بازگشت‌پذیر بین دو منبع حرارتی تنها به دمای منابع بستگی دارد نه به مواد کاری. سعدی در کتاب خود نظریه‌ی کالریک گرما و همچنین پایستگی کالریک را در کارکرد چرخه‌ای موتورهای گرمایی پذیرفت. او بیان کرد که ریشه‌ی انجام کار در موتورهای گرمایی، انتقال کالریک از جسم گرم‌تر به جسم سردتر است. جریان کالریک، همانند جاری شدن سیالی است که از یک گرادیان پتانسیل در یک چرخ دوار می‌تواند کار انجام دهد. در سال ۱۸۳۴ امیل کلاپیرون^{۲۰} بحث‌های کارنو را دوباره به صورت تحلیلی پیکربندی

⁹ *Otto Van Guericke*

¹⁰ *Robert Boyle*

¹¹ *Robert Hooke*

¹² *Denis Papin*

¹³ *Bone Digester*

¹⁴ *Count Rumford (Benjamin Thompson)*

¹⁵ *Fourier*

¹⁶ *Analytical Theory of Heat*

¹⁷ *Sadi Carnot*

¹⁸ *Reflections on the Motive Power of Fire*

¹⁹ *Lazare Carnot*

²⁰ *Emile Clapeyron*

کرد و موتور ایده‌آل کارنو را با نمودار شاخص فشار-حجم مرتبط ساخت. مایر^{۲۱} در سال ۱۸۴۲ تعویض‌پذیری کار و گرما را پیشنهاد کرد و از راه انبساط بی‌دررو^{۲۲} گازها، عددی به عنوان معادل مکانیکی گرما به دست آورد و قانون پایستگی انرژی را ارائه نمود. در سال ۱۸۴۷ هلمهولتز^{۲۳} قانون پایستگی انرژی را به صورت مستقل از مایر، فرمول‌بندی نمود. او نخستین کسی بود که قوانین پایستگی را با زبان ریاضی بیان کرد، به گونه‌ای که پدیده‌های مکانیکی و الکتریکی کار و گرما را نیز با هم آمیخت. او بوضوح بیان کرد که نه تنها گرما و انرژی مکانیکی، بلکه تمام شکل‌های انرژی هم‌ارزند و مقدار معینی از یک شکل انرژی از بین نمی‌رود مگر آنکه همان مقدار در یکی از شکل‌های دیگر انرژی ظاهر شود. در سال ۱۸۴۳-۱۸۴۸ جیمز پریسکات ژول^{۲۴} با آزمایش نشان داد که هرگاه مقدار معینی از انرژی مکانیکی به گرما تبدیل شود، مقدار گرمای حاصل همیشه یکسان است. بنابراین، هم-ارزی گرما و کار مکانیکی به عنوان دو شکل انرژی، کاملاً محرز شد. او علم ترمودینامیک را بر پایه تجربه استواری قرار داد و با ترتیب دادن آزمایش‌هایی، چهارچوب تجربی قانون اول ترمودینامیک را بنیان نهاد. توانایی وی در اندازه‌گیری دقیق تغییرات کوچک دما مهم‌ترین جنبه‌ی کارهای او بود. امروزه به پاس این دانشمند بزرگ حرف J برای نمایش معادل مکانیکی کار استفاده می‌شود. در سال ۱۸۴۸ لرد کلونین (ویلیام تامسون)^{۲۵} فیزیکدان اسکاتلندی، کسی که در مدرسه ریاضی فیزیک آموزش دیده بود و مطالعات فوریه تاثیر بسزایی روی او داشت، اهمیت بنیادی آزمایش‌های ژول را دریافت و آنها را مبنای موضوعی قرار داد که ما امروزه آن را ترمودینامیک می‌نامیم. این نام نیز به وسیله‌ی خود تامسون ارائه شد. وی واحد درجه حرارت مطلق را بر مبنای چرخه کارنو تعریف نمود. مساله همخوان کردن نظریه‌ی کارنو که در آن پایستگی کالریک^{۲۶} مطرح شده بود با نظریه‌ی ژول که نشان‌دهنده تبدیل‌پذیری متقابل کار و گرما بود، بزرگترین مشکلی بود که برای تامسون و دیگران وجود داشت که رادولف کلاوسیوس^{۲۷} آن را حل کرد. او نشان داد که قضیه‌ی کارنو درباره‌ی بیشینه‌ی بازده موتورهای گرمایی درست بوده اما فرض نبود برگشت‌پذیری نادرست است. در حقیقت در چرخه کارنو، نوعی تبدیل گرما به کار وجود دارد. در سال ۱۸۵۰ کلاوسیوس به وجود دو قانون اساسی ترمودینامیک، قانون اول و دوم پی برد. او در سال ۱۸۶۵ به صورت قانونمند قوانین اول و دوم ترمودینامیک را در دو خط بیان نمود:

۱- انرژی جهان دارای مقدار ثابتی است.

۲- آنتروپی جهان تمایل به بیشینه شدن دارد.

جوزیا ویلیارد گیبس^{۲۸} در سال ۱۸۷۵ گزارش سرنوشت‌ساز خود «در برابری مواد ناهمگن» را که ترمودینامیک را به سیستم‌های ناهمگن و واکنش‌های شیمیایی بسط می‌داد، منتشر نمود. این گزارش،

²¹ Mayer

²² adialoatic

²³ Helmholtz

²⁴ James Perscott Joule

²⁵ Lord Kelvin (William Thomson)

²⁶ Caloric

²⁷ Rudolf Clausius

²⁸ Gibbs

اصل مهم پتانسیل شیمیایی را توصیف می‌نمود. ماکس پلانک^{۲۹} در سال ۱۸۹۷ قانون دوم ترمودینامیک را به صورت زیر بیان نمود: «غیرممکن است بتوان موتوری ساخت که در یک چرخه کامل کار نموده و اثر دیگری غیر از بالا بردن وزنه و خنک نمودن یک منبع حرارتی نداشته باشد». در سال ۱۹۰۹ کاراتئودوری ساختار جدیدی از ترمودینامیک را بر مبنای جدیدی که کاملاً فرم ریاضی داشت منتشر نمود [۱].

۱-۴- سیستم ترمودینامیکی

سیستم ترمودینامیکی وسیله یا ترکیبی از وسایل است که شامل ماده مورد بررسی می‌باشد. همه چیز در دنیا به جز سیستم به عنوان محیط شناخته می‌شود. یک سیستم به طور قراردادی یک حجم محدود را معین می‌کند و از مابقی دنیا به وسیله یک مرز که ممکن است موهومی باشد یا نباشد جدا می‌شود. تبادل کار، گرما یا ماده بین سیستم و محیط از طریق مرز صورت می‌گیرد که این مرزها به چهار نوع تقسیم می‌شوند که عبارتند از: ساده، قابل حرکت، حقیقی و موهومی. هر چیزی که از مرز عبور کند و یک تغییر در انرژی درونی ایجاد کند، لازم است که در معادله موازنه انرژی به حساب آید. آن چیز می‌تواند ناحیه حجمی احاطه کننده انرژی تشدید یک تک اتم باشد مانند آنچه پلانک در سال ۱۹۰۰ تعریف کرد و همچنین می‌تواند یک حجم از بخار یا هوا در یک موتور بخار باشد مانند آنچه سعدی کارنو در سال ۱۸۲۴ تعریف کرد. همچنین می‌تواند یک جسم از یک گردباد گرمسیری مانند چیزی که کری ایمونوئل^{۳۰} در سال ۱۹۸۶ در زمینه ترمودینامیک جوی نظریه پردازی کرد، باشد یا می‌تواند فقط یک هستک (یعنی یک سیستم از کوآرک‌ها) مانند آنچه که در حال حاضر در ترمودینامیک کوانتومی نظریه پردازی می‌شود باشد.

چند نوع از سیستم‌ها عبارتند از:

- ۱- سیستم‌های ایزوله^{۳۱}: ماده و انرژی از مرز عبور نمی‌کنند.
- ۲- سیستم بی‌دررو^{۳۲}: گرما نباید از مرز عبور کند.
- ۳- سیستم هادی^{۳۳}: گرما ممکن است از مرز عبور کند.
- ۴- سیستم بسته^{۳۴}: ماده از مرز عبور نمی‌کند.
- ۵- سیستم باز^{۳۵}: گرما، کار و ماده می‌توانند از مرز عبور کنند. (گاهی در این حالت حجم قابل کنترل است.)

²⁹ M. Planck

³⁰ Imonoel

³¹ Isolated System

³² Adiabatic System

³³ Thermal Conductor System

³⁴ Closed System

³⁵ Open System

با گذشت زمان در یک سیستم منزوی، اختلاف‌های درونی در سیستم از بین می‌روند و فشار و دما به سمت برابر شدن می‌روند. یک سیستم زمانی که همه مراحل برابر شدنش به طور عملی به سوی کامل شدن پیش می‌رود، به عنوان یک حالت تعادل ترمودینامیکی در نظر گرفته می‌شود. در تعادل ترمودینامیکی ویژگی‌های یک سیستم با زمان تغییر نمی‌کند؛ به بیانی دیگر تعادل ترمودینامیکی در سیستم‌های ترمودینامیکی به حالتی گفته می‌شود که در آن سیستم در حالت تعادل مکانیکی، تعادل شیمیایی و تعادل گرمایی باشد؛ تحت این شرایط هیچ‌گونه تمایلی برای تغییر حالت در سیستم و در محیط آن وجود ندارد.

۵-۱-۵- دسته‌بندی ترمودینامیک:

۱-۵-۱- ترمودینامیک کلاسیک

ترمودینامیک کلاسیک را می‌توان به عنوان یک دگرگونی در علم ترمودینامیک در اوایل دهه ۱۸۰۰ دانست و آن را از دو دیدگاه میکروسکوپی و ماکروسکوپی بررسی نمود.

۱-۵-۱-۱- دیدگاه میکروسکوپی ترمودینامیک کلاسیک

در دیدگاه میکروسکوپی، کمیت‌هایی مانند سرعت، انرژی، جرم و اندازه حرکت زاویه‌ای در نظر گرفته می‌شوند که اتم‌ها و مولکول‌های تشکیل دهنده سیستم را توصیف می‌کنند. همچنین خواص میکروسکوپی را نمی‌توان به‌طور مستقیم با حواس درک کرد. دیدگاه میکروسکوپی را با بیان یک مثال بررسی می‌کنیم: اگر سیستمی متشکل از یک مکعب به اضلاع ۲۵ میلیمتر که حاوی گاز تک اتمی است در درجه حرارت و فشار یک اتمسفر قرار گیرد، در یک مول اتم گازی آن $10^{23} \times 6/0$ اتم وجود دارد. برای بیان موقعیت هر اتم، سه نقطه‌ی مختصات فضایی باید مشخص شود و برای سرعت هر اتم، باید سه مؤلفه سرعت را بدانیم. بنابراین برای تشریح کامل رفتار این سیستم از دیدگاه میکروسکوپی با $36/132 \times 10^{23}$ معادله جفت شده سر و کار خواهیم داشت. انجام چنین محاسباتی حتی با یک کامپیوتر بزرگ، بسیار وقت‌گیر است. در نتیجه این دیدگاه در ترمودینامیک کلاسیک کاربرد چندانی ندارد. دو روش برای کاهش تعداد معادلات و متغیرها وجود دارد: روش اول، استفاده از دیدگاه ماکروسکوپی ترمودینامیک کلاسیک است و روش دوم، روش آماری است که در آن از نظریه جنبشی و مکانیک آماری استفاده می‌شود [۳].

۱-۵-۲- دیدگاه ماکروسکوپی ترمودینامیک کلاسیک

همان گونه که از کلمه ماکروسکوپی استنباط می‌شود، اثرات کلی و قابل توجه تعداد زیادی از مولکول‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد که این اثرات را می‌توان با حواس درک کرد و در آزمایشگاه با ابزار اندازه‌گیری نمود. به عنوان مثال: زمانی که ما فشار وارد بر جداره‌های ظرف حاوی گازی را اندازه می‌گیریم، در واقع ما فشار حاصل از تغییر اندازه حرکت مولکول‌ها در نتیجه برخورد آن‌ها با جداره را در نظر می‌گیریم. در این کار ما مولکول‌ها را به طور منفرد در نظر نمی‌گیریم بلکه متوسط زمانی نیروی وارد بر یک سطح مشخص را در نظر می‌گیریم، که می‌توان آن را با فشارسنج اندازه‌گیری کرد. در واقع از دیدگاه ماکروسکوپی ما همواره با حجم‌هایی سر و کار داریم که در مقایسه با ابعاد مولکولی بسیار بزرگ هستند و لذا سیستم دارای تعداد بسیار زیادی مولکول می‌باشد. در این جا ما رفتار مولکول‌ها را تک تک و به صورت منفرد در نظر نمی‌گیریم بلکه آن‌ها را بدون توجه به عملکرد تک تک مولکول‌ها پیوسته در نظر می‌گیریم. مفهوم پیوستگی تنها یک فرض است که در صورت افزایش مسیر پویا آزاد مولکول‌ها تا حد ابعاد ظرف، اعتبار خود را از دست می‌دهد. در این دیدگاه هیچگونه فرض خاصی درباره ساختار ماده ارائه نمی‌شود [۳].

۱-۵-۲- ترمودینامیک آماری

ایده‌های اولیه مربوط به نظریه‌ی جنبشی گازها به اواسط دهه هجدهم میلادی و به انتشار رساله "هیدرودینامیکا" در سال ۱۷۳۸ توسط ریاضی‌دان و فیزیکدان سوئیس برنولی باز می‌گردد. او مطرح نمود که گازها از تعداد زیادی ذرات بسیار ریز تشکیل شده‌اند که به هر سو در حال حرکت و رفت و آمدند. ضربه‌ی^{۳۶} برخورد این ذرات بر یک سطح است که به صورت فشار ظاهر می‌شود، و دمای حاصله، ناشی از انرژی سینتیک آن ذرات است. با توسعه نظریه‌های اتمی و مولکولی در اواخر دهه ۱۸۰۰ و اوایل دهه ۱۹۰۰، به ترمودینامیک یک تعبیر مولکولی داده شد. به این تعبیر از علم ترمودینامیک، ترمودینامیک آماری گفته می‌شود، که می‌تواند بین خصوصیات ماکروسکوپی و میکروسکوپی ارتباط برقرار کند. این دو خصوصیت از دو راه مختلف وضعیت یکسانی را توصیف می‌کنند، اگر کمیت‌های ماکروسکوپی بر حسب کمیت‌های میکروسکوپی تعریف شود، می‌توان قوانین ترمودینامیکی را به طور کمی به زبان مکانیک آماری بیان کرد. چنانچه به گفته‌ی آرسی. تولمان: توضیح علم ترمودینامیک به کمک علم انتزاعی‌تر مکانیک آماری، یکی از بزرگترین دستاوردهای فیزیک است. علاوه بر این، بنیادی‌ترین نکات مکانیک آماری، به ما این امکان را می‌دهد که اصول عادی ترمودینامیک را تا حد قابل توجهی تکمیل کنیم. در هم آمیختن دیدگاه‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی از ویژگی‌های فیزیک نوین است [۲]. در ترمودینامیک آماری، بر اساس نظریه‌های آمار و احتمال، مقادیر متوسط را برای همه ذرات سیستم در نظر می‌گیریم. این عمل معمولاً در ارتباط با مدلی از اتم مورد نظر انجام می‌شود. در این روش همه خصوصیات ماکروسکوپی مانند دما، حجم، فشار، انرژی، آنترپی و غیره از خصوصیات مربوط به ذرات سازنده‌ی در حال حرکت و برهم کنش‌های

³⁶ Impact

بین آنها (شامل پدیده‌های کوانتومی) و محیط به دست می‌آید. این علم بسیار موفق بوده و به طور معمول مورد استفاده می‌باشد.

۱-۶- حالات ماده

یونانیان باستان، عالم را متشکل از چهار عنصر آتش، خاک، آب و هوا می‌دانستند، امروزه دانشمندان به کمک این عناصر تمام اجزای تشکیل دهنده‌ی جهان را آنطور که هست توضیح می‌دهند. آتش بیانگر انرژی بوده و سه عنصر دیگر نشان دهنده سه حالت از ماده جامد، مایع و گاز می‌باشند. مایعات و گازها شاره نامیده می‌شوند، یعنی جریان می‌یابند. این سه حالت از چهار حالت ماده، به آسانی با بررسی مخلوطها و مواد خالص مشخص می‌شوند. اما پلاسما، حالت چهارم ماده، حالت معمول مواد موجود در زندگی روزمره ما نیست، ولی متداولترین حالت ماده در جهان است. توضیح حالات مواد به شرح زیر می‌باشد:

۱-۶-۱- جامد:

در حالت جامد، نیروهای جاذبه بین مولکولی بقدری قویتر از انرژی جنبشی آنهاست که باعث سخت شدن جسم شده و از جاری شدن آن جلوگیری می‌کند. جامدات شکل و حجم معینی دارند. همچنین فاصله‌ی مولکولها در جامدات مانند فاصله‌ی آنها در مایع است، اما جامدات نمی‌توانند مانند وضعیتی که حالات مایع و گاز دارند، آزادانه به اطراف حرکت کنند بلکه در جامد، مولکولها در مکانهای خاصی قرار می‌گیرند و فقط می‌توانند در اطراف این مکانها حرکت نوسانی رفت و برگشتی بسیار کوچک انجام دهند. این حرکت نوسانی، بخصوص در جامدات بلورین، کاربردهای صنعتی و علمی زیادی را برای این دسته از مواد به دنبال دارد.

۱-۶-۲- مایع:

در حالت مایع، مولکولها بهم نزدیکتر بوده، بطوریکه نیروهای بین آنها قویتر از انرژی جنبشی آنها می‌باشد. از طرف دیگر، نیروها آنقدر قوی نیستند که قادر به ممانعت از حرکت مولکولها گردند. از این روست که جریان مایع از ظرفی به ظرف دیگر امکان‌پذیر است. اما نسبت سرعت جاری شدن آب در مقایسه با مایعات دیگر از قبیل روغن‌ها و گلیسرین بسیار متفاوت است که این تفاوت در سرعت جاری شدن، میزان مقاومت یک مایع در مقابل جاری شدن، چسبندگی^{۳۷} نامیده می‌شود که خود

³⁷ Viscosity

تابعی از شکل، اندازه‌ی مولکولی، درجه حرارت و فشار می‌باشد. بنابراین مایعات حجم معین و شکل نامعینی دارند. فاصله مولکول‌ها در مایعات در مقایسه با گازها بسیار کم است. در مایعات، مولکول‌ها به اطراف خود حرکت می‌کنند و به سهولت روی هم می‌لغزند و راحت جریان (شارش) پیدا می‌کنند. مواد مایع با قابلیت شکل‌پذیری و جریان یافتن در محیط متخلخل، کاربردهای زیادی در صنعت پیدا کرده‌اند.

۱-۶-۳- گاز:

حالت فیزیکی مواد در شرایط فشار و درجه حرارت طبیعی، به اندازه مولکول و نیروهای بین مولکولی بستگی دارد. اگر مقدار کمی از یک گاز در یک ظرف نسبتاً بزرگ قرار گیرد مولکول‌های آن به سرعت در سرتاسر ظرف پخش می‌شوند؛ پخش سریع مولکول‌های گاز دلالت بر آن می‌کند که نیروهای بین مولکولی به مراتب از انرژی جنبشی آن‌ها ضعیفتر است. شکل و حجم گازها به ظرفی که در آن قرار دارند بستگی دارد. در حالت گازی، مولکول‌ها آزادانه به اطراف حرکت کرده و با یکدیگر و نیز با دیواره‌ی ظرف برخورد می‌کنند بنابراین فاصله‌ی مولکول‌ها در حالت گازی چندین برابر فاصله‌ی آنها در حالت مایع و جامد است.

۱-۶-۴- پلاسما:

پلاسما حالت چهارمی از ماده است که دانش امروزی نتوانسته آن را جزو سه حالت قبلی بپندارد و مجبور شده آنرا حالت مستقلی به حساب آورد. این ماده با ماهیت محیط یونیزه، ترکیبی از یون‌های مثبت و الکترون با غلظت معین می‌باشد که مقدار الکترون‌ها و یون‌های مثبت در یک محیط پلاسما تقریباً برابر است و حالت پلاسمای مواد، تقریباً حالت شبه خنثایی دارد. پدیده‌های طبیعی زیادی از جمله آتش، خورشید، ستارگان و غیره در رده حالت پلاسمایی ماده قرار می‌گیرد. پلاسما شبیه به گاز است، ولی مرکب از ذرات باردار متحرکی به نام یون است. یون‌ها بشدت تحت تاثیر نیروهای الکتریکی و مغناطیسی قرار می‌گیرند. مواد طبیعی در حالت پلاسما عبارتند از انواع شعله، بخش خارجی جو زمین، اتمسفر ستارگان، بسیاری از مواد موجود در فضای سحابی و بخشی از دم ستاره دنباله‌دار و شفق‌های قطبی شمالی، نمایش خیره کننده از حالت پلاسمایی ماده است که در میدان مغناطیسی جریان می‌یابد. دانش امروزی حالات دیگری از جمله برهمکنش ضعیف و قوی هسته‌ای را نیز در دسته‌بندی‌ها بعنوان حالات پنجم و ششم ماده به حساب می‌آورد که از این حالات در توجیه خواص نوکلئون‌های هسته، نیروهای هسته‌ای، واکنش‌های هسته‌ای و در کل فیزیک ذرات بنیادی استفاده می‌شود.

۱-۷- انرژی

یکی از مهمترین مفاهیم در مطالعه ترمودینامیک مفهوم انرژی است. انرژی یک مفهوم بنیادی است، نظیر جرم یا نیرو و به عنوان قابلیت ایجاد یک اثر تعریف می‌شود. انرژی را می‌توان در یک سیستم ذخیره کرد و یا آن را از یک سیستم به سیستم دیگر منتقل کرد. از نقطه نظر مولکولی سه شکل انرژی را شناسایی کرده‌اند:

- ۱- انرژی پتانسیل بین مولکولی که همراه با نیروی بین مولکولی است.
- ۲- انرژی جنبشی مولکولی که توأم با سرعت انتقال مولکول‌های منفرد است.
- ۳- انرژی درون مولکولی (در مولکول‌های منفرد وجود دارد) که ناشی از ساختمان مولکولی و اتمی و نیروهای مرتبط با آن‌هاست.

نوع اول انرژی، یعنی انرژی پتانسیل بین مولکولی بستگی به مقدار نیروهای بین مولکولی و موقعیت مولکول‌ها نسبت به یکدیگر در هر لحظه از زمان دارد. تعیین دقیق این مقدار انرژی مشکل است. زیرا نیازمند اطلاع از شکل و جهت مولکول‌ها در هر لحظه یا تابع دقیق پتانسیل بین مولکولی است. حالت اول مربوط به چگالی‌های کم یا متوسط است که در این حالت مولکول‌ها نسبتاً از یکدیگر دورند، به طوری که دو مولکول یا سه مولکول بریکدیگر اثر متقابل می‌گذارند که باعث ایجاد انرژی پتانسیل می‌شود. در چگالی‌های کم و متوسط روشهایی برای تخمین انرژی پتانسیل برای سیستم‌هایی متشکل از مولکول‌های نسبتاً ساده وجود دارد.

حالت دوم مربوط به چگالی‌های خیلی کم است که در آن شرایط فاصله متوسط بین مولکولی آن قدر زیاد است که می‌توان انرژی پتانسیل را صفر فرض کرد. در این حالت سیستمی از ذرات مستقل داریم (گاز ایده‌آل) که انرژی انتقالی آن بستگی به جرم و سرعت مولکول‌ها دارد و با استفاده از معادلات مکانیک کوانتوم یا کلاسیک تعیین می‌شود. تعیین و مطالعه انرژی بین مولکولی، دشوار است، زیرا به چند عامل بستگی دارد. مثلاً در مورد گاز تک اتمی هلیوم، هر مولکول شامل یک اتم هلیوم است. چنین اتمی دارای انرژی الکترونیکی است که ناشی از اندازه حرکت زاویه‌ای اوربیتال‌های الکترون‌ها در اطراف هسته و اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین الکترون‌ها می‌باشد. انرژی الکترونیکی در مقایسه با انرژی‌های انتقالی بسیار کوچک است (اتم‌ها دارای انرژی هسته‌ای نیز هستند که به جز در واکنش‌های هسته‌ای، ثابت است).

زمانی که مولکول‌های تشکیل شده از دو یا سه اتم، را مورد بررسی قرار می‌دهیم علاوه بر انرژی الکترونیکی، مولکول می‌تواند حول مرکز ثقل خود بچرخد، لذا دارای انرژی چرخشی می‌باشد. همچنین ممکن است اتم‌ها نسبت به یکدیگر ارتعاش داشته باشند. در برخی از موارد ممکن است بین مدهای چرخشی و ارتعاشی انرژی، نیز اثر متقابل وجود داشته باشد [۳].