

الله أكبر

رساله‌ی حاضر، حاصل پژوهش‌های نگارنده در دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش  
حالت جامد است که در خرداد ماه سال ۱۳۹۲ در دانشکده‌ی علوم پایه دانشگاه یاسوج به  
راهنمایی جناب آقای دکتر سید فردین تقی زاده و مشاوره‌ی جناب آقای دکتر رضا خرداد از  
آن دفاع شده است و کلیه‌ی حقوق مادی و معنوی آن متعلق به دانشگاه یاسوج است.



دانشکده علوم پایه  
گروه فیزیک

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی فیزیک گرایش حالت جامد

مطالعه معادله حالت در شاره‌های قطبی و غیرقطبی

استاد راهنما:

دکتر سید فردین تقی زاده

استاد مشاور:

دکتر رضا خرداد

پژوهشگر:

فتانه مرادزاده

خرداد ماه ۱۳۹۲

## سپاسگزاری

هیچ راهی را به پایان نرساندم مگر به لطف و رحمتت و هیچ اندوخته‌ای ندارم مگر آنچه که تو به من عطا نمودی. اینک نیز می‌خواهم که همچنان همراهم باشی که از این پس مسئولیتی بس سنگین‌تر در انتظارم است و دینی که باید ادا کنم.

شایسته است که سپاسگزاری خود را تقدیم استاد بزرگوarm آقای دکتر سید فردین تقی زاده نمایم که با راهنمایی‌های دقیق و عالمانه‌اشان سبب پر بار شدن این پژوهش شدند و اخلاق و منش ایشان الگویی برایم در زندگی خواهد بود. خداوند منان را به خاطر این توفیق شاکرم و از درگاه او برای ایشان سلامتی و سعادت آرزومندم. بهترین مراتب سپاس خود را تقدیم به استاد مشاور گرامی ام آقای دکتر رضا خرداد به جهت کمک‌های بی‌پایان و راهنمایی‌های ارزنده‌شان می‌نمایم که با اندیشه‌ی نیک همراهی‌ام نمودند.

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم که حضورشان آرامش زندگی ام هست سپاسگزارم که اگر وجود کریشان نبود در اولین قدمهایم باز  
می ماندم اگر دعای خیرشان بدرقه راهم نبود نمی دانستم چگونه می توانم راه درست را باز یابم سپاس ویژه ام تقدیم به  
خواهر و برادر عزیزم غزال و رضا که همیشه دعاگوی کجک های بی دریغشان خواهیم بود.

در پایان از دوست عزیزم زهره سازشی که خاطرات بهترین دوران تحصیل را برایم رقم زد و خواهرانه لگم کرد کمال  
تشکر را می نمایم.

نام: فتانه

نام خانوادگی: مرادزاده

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته و گرایش: فیزیک حالت جامد

استاد راهنما: دکتر سید فردین تقی‌زاده تاریخ دفاع: ۹۲/۰۳/۲۶

### مطالعه معادله حالت در شارهای قطبی و غیر قطبی

چکیده

در این پایان‌نامه ابتدا توضیحی در مورد فیزیک نظری بیان کرده و به طور مختصر علم ترمودینامیک را مرور می‌کنیم و تاریخچه‌ی ترمودینامیک را شرح می‌دهیم. در گام بعد، انواع پتانسیل‌های بین مولکولی را مرور کرده و آن‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. سپس ضریب دوم ویریا را بیان کرده و ضریب دوم ویریا و ضریب دوم ویریا کاهش یافته چند مدل پتانسیل را بدست می‌آوریم. پس از آن ضریب دوم ویریا تعمیم یافته را برای چند مدل پتانسیل بدست آورده و ضریب دوم ویریا را با ضریب دوم ویریا تعمیم یافته مقایسه کرده‌ایم و با استفاده از این روش تعمیم یافته، خواص ترابری از قبیل چسبندگی، ضریب خودپخش و رسانندگی گرمایی در شارها را برای چند نمونه پتانسیل بدست آورده‌ایم و با مقادیر تجربی مقایسه کرده‌ایم.

---

واژه‌های کلیدی: ضریب دوم ویریا، خواص ترابری، چسبندگی، ضریب خودپخش و ضریب رسانندگی

گرمایی

## فهرست مطالب

| عنوان  | صفحه |
|--|------|
| <b>فصل اول : مقدمه</b>                             |      |
| ۱-۱- فیزیک نظری.....                               | ۱    |
| ۲-۱- ترمودینامیک.....                              | ۲    |
| ۱-۲-۱- قوانین ترمودینامیک.....                     | ۲    |
| ۱-۲-۱-۱- قانون اول ترمودینامیک.....                | ۲    |
| ۲-۱-۲-۱- قانون دوم ترمودینامیک.....                | ۳    |
| ۳-۱-۲-۱- قانون سوم ترمودینامیک.....                | ۳    |
| ۳-۱- تاریخچه‌ی ترمودینامیک.....                    | ۳    |
| ۴-۱- سیستم ترمودینامیکی.....                       | ۵    |
| ۵-۱- دسته بندی ترمودینامیک.....                    | ۶    |
| ۱-۵-۱- ترمودینامیک کلاسیک.....                     | ۶    |
| ۱-۵-۱-۱- دیدگاه میکروسکوپی ترمودینامیک کلاسیک..... | ۷    |
| ۲-۱-۵-۱- دیدگاه ماکروسکوپی ترمودینامیک کلاسیک..... | ۷    |
| ۲-۵-۱- ترمودینامیک آماری.....                      | ۷    |
| ۶-۱- حالات ماده.....                               | ۸    |
| ۱-۶-۱- جامد.....                                   | ۸    |
| ۲-۶-۱- مایع.....                                   | ۹    |
| ۳-۶-۱- گاز.....                                    | ۹    |
| ۴-۶-۱- پلاسما.....                                 | ۹    |
| ۷-۱- روش‌های مطالعه شاره‌ها.....                   | ۱۰   |
| ۱-۷-۱- شیوه معادلات انتگرالی.....                  | ۱۰   |
| ۲-۷-۱- نظریه‌ی تابعی چگال.....                     | ۱۱   |
| ۳-۷-۱- شبیه سازی کامپیوتری.....                    | ۱۳   |
| ۱-۳-۷-۱- روش مونت کارلو.....                       | ۱۳   |
| ۲-۳-۷-۱- روش دینامیک مولکولی.....                  | ۱۳   |
| ۸-۱- خلاصه فصل‌های آینده.....                      | ۱۴   |
| <b>فصل دوم : پتانسیل‌های بین مولکولی</b>           |      |
| ۱-۲- مقدمه.....                                    | ۱۵   |
| ۲-۲- انرژی پتانسیل.....                            | ۱۵   |
| ۳-۲- مدل پتانسیل گاز ایده‌آل.....                  | ۱۶   |
| ۴-۲- مدل پتانسیل کره سخت.....                      | ۱۶   |

|    |  |
|----|--|
| ۱۸ | ۵-۲-مدل پتانسیل کره نرم                |
| ۱۹ | ۶-۲-مدل پتانسیل ساترلند                |
| ۲۰ | ۷-۲-مدل پتانسیل یوکاوا                 |
| ۲۰ | ۸-۲-مدل پتانسیل چاه مربعی              |
| ۲۱ | ۹-۲-مدل پتانسیل چاه مثلثی              |
| ۲۲ | ۱۰-۲-مدل پتانسیل چاه ذوزنقه‌ای         |
| ۲۳ | ۱۱-۲-مدل پتانسیل مای                   |
| ۲۳ | ۱۲-۲-مدل پتانسیل لنارد-جونز            |
| ۲۵ | ۱۳-۲-مدل پتانسیل کره صلب دوقطبی-دوقطبی |
| ۲۸ | ۱۴-۲-مدل پتانسیل استوک مایر            |
| ۳۰ | ۱۵-۲-مدل پتانسیل اتم-اتم               |
| ۳۱ | ۱۶-۲-مدل پتانسیل بار نقطه‌ای           |
| ۳۱ | ۱۷-۲-مدل پتانسیل شبه اتمی              |
| ۳۱ | ۱۸-۲-مدل پتانسیل چهار مکانی گوشه‌ای    |
| ۳۲ | ۱۹-۲-مدل پتانسیل همپوشانی گاوسی        |
| ۳۲ | ۲۰-۲-مدل پتانسیل کیهارا                |

#### فصل سوم : معادله حالت و ضریب دوم ویریا

|    |   |
|----|---|
| ۳۴ | ۱-۳-مقدمه                                       |
| ۳۴ | ۲-۳-معادله حالت                                 |
| ۳۵ | ۳-۳-انواع معادلات حالت                          |
| ۳۵ | ۱-۳-۳-معادله حالت گاز کامل                      |
| ۳۶ | ۲-۳-۳-معادله حالت بتی بریجمن                    |
| ۳۷ | ۳-۳-۳-معادله حالت واندروالس                     |
| ۳۷ | ۴-۳-۳-معادله حالت ویریا                         |
| ۳۸ | ۵-۳-۳-معادله حالت ردلیش-کونگ                    |
| ۳۹ | ۶-۳-۳-معادله حالت ساوا-ردلیش-کونگ               |
| ۴۰ | ۷-۳-۳-معادله حالت پنگ-رابینسون                  |
| ۴۱ | ۴-۳-ضریب دوم ویریا                              |
| ۴۱ | ۱-۴-۳-پتانسیل گاز ایده‌آل                       |
| ۴۱ | ۲-۴-۳-پتانسیل کره سخت                           |
| ۴۱ | ۳-۴-۳-پتانسیل ساترلند                           |
| ۴۱ | ۴-۴-۳-پتانسیل چاه مربعی                         |
| ۴۲ | ۵-۳-ضریب دوم ویریا کاهش یافته چند نمونه پتانسیل |
| ۴۲ | ۱-۵-۳-پتانسیل کره نرم                           |
| ۴۲ | ۲-۵-۳-پتانسیل چاه مربعی                         |
| ۴۲ | ۳-۵-۳-پتانسیل چاه مثلثی                         |
| ۴۲ | ۴-۵-۳-پتانسیل چاه ذوزنقه‌ای                     |
| ۴۳ | ۵-۵-۳-پتانسیل ساترلند                           |
| ۴۳ | ۶-۵-۳-پتانسیل لنارد-جونز                        |



|    |   |
|----|---|
| ۴۴ | ۶-۳- شاره‌های قطبی  |
| ۴۵ | ۱-۶-۳- مطالعه‌ی شاره‌های قطبی                             |
| ۴۵ | ۱-۱-۶-۳- روش پتانسیل دوتایی میانگین مؤثر                  |
| ۴۶ | ۲-۱-۶-۳- روش نظریه اختلال                                 |
| ۴۶ | ۳-۱-۶-۳- روش تابعی چگال                                   |
| ۴۶ | ۴-۱-۶-۳- روش معادلات انتگرالی                             |
| ۴۷ | ۲-۶-۳- بررسی شاره‌ی قطبی R22                              |
| ۴۷ | ۳-۶-۳- بررسی شاره‌ی قطبی R23                              |
| ۴۸ | ۴-۶-۳- بررسی شاره‌ی قطبی R32                              |
| ۴۸ | ۵-۶-۳- بررسی شاره‌ی غیرقطبی از جمله گازهای نجیب           |
| ۴۹ | ۱-۵-۶-۳- خواص و ترکیبات گازهای نجیب                       |
| ۴۹ | ۲-۵-۶-۳- روش تهیه گازهای نجیب                             |
| ۴۹ | ۷-۳- ضریب دوم ویریل برخی از شاره‌های قطبی                 |
| ۵۰ | ۸-۳- ضریب دوم ویریل برخی از شاره‌های غیرقطبی              |
| ۵۱ | ۹-۳- ضریب دوم ویریل تعمیم یافته                           |
| ۵۲ | ۱-۹-۳- ضریب دوم ویریل تعمیم یافته‌ی پتانسیل چاه مثلثی     |
| ۵۵ | ۲-۹-۳- ضریب دوم ویریل تعمیم یافته‌ی پتانسیل چاه دوزنقه‌ای |

#### فصل چهارم : خواص ترابری شاره‌ها

|    |  |
|----|--|
| ۵۸ | ۱-۴- مقدمه                             |
| ۵۹ | ۲-۴- خواص ترابری                       |
| ۶۰ | ۳-۴- چسبندگی در شاره‌ها                |
| ۶۰ | ۱-۳-۴- نظریه‌های چسبندگی               |
| ۶۱ | ۱-۱-۳-۴- نظریه‌ی جذب فیزیکی            |
| ۶۱ | ۲-۱-۳-۴- نظریه‌ی جذب شیمیایی           |
| ۶۱ | ۳-۱-۳-۴- نظریه‌ی نفوذ                  |
| ۶۱ | ۴-۱-۳-۴- نظریه‌ی الکتروستاتیک          |
| ۶۱ | ۵-۱-۳-۴- نظریه‌ی پیوند درونی مکانیکی   |
| ۶۱ | ۶-۱-۳-۴- نظریه‌ی لایه مرزی ضعیف        |
| ۶۲ | ۴-۴- محاسبه چسبندگی در شاره‌ها         |
| ۶۶ | ۵-۴- ضریب خودپخش در شاره‌ها            |
| ۶۶ | ۱-۵-۴- پخش درونی ایزوتوپ‌ها            |
| ۶۶ | ۲-۵-۴- پخش درونی فرم‌های اورتو و پارا  |
| ۶۷ | ۶-۴- محاسبه ضریب خودپخش در شاره‌ها     |
| ۶۹ | ۷-۴- رسانندگی گرمایی در شاره‌ها        |
| ۷۰ | ۸-۴- محاسبه رسانندگی گرمایی در شاره‌ها |

#### فصل پنجم : بحث و نتیجه‌گیری

|    |            |
|----|------------|
| ۷۳ | ۱-۵- مقدمه |
|----|------------|

|         |                      |
|---------|----------------------|
| ۷۳..... | ۲-۵- نتیجه گیری..... |
| ۷۵..... | مراجع.....           |

## فهرست نگاره‌ها

|    | عنوان   | صفحه  |
|----|---|-------|
| ۱۶ | نگاره (۱-۲) : پتانسیل گاز ایده‌آل   | ..... |
| ۱۷ | نگاره (۲-۲) : پتانسیل کره سخت   | ..... |
| ۱۸ | نگاره (۳-۲) : پتانسیل کره نرم   | ..... |
| ۱۹ | نگاره (۴-۲) : پتانسیل ساترلند   | ..... |
| ۲۰ | نگاره (۵-۲) : پتانسیل یوکاوا  | ..... |
| ۲۱ | نگاره (۶-۲) : پتانسیل چاه مربعی   | ..... |
| ۲۲ | نگاره (۷-۲) : پتانسیل چاه مثلثی   | ..... |
| ۲۲ | نگاره (۸-۲) : پتانسیل چاه دوزنقه‌ای   | ..... |
| ۲۴ | نگاره (۹-۲) : پتانسیل لnard-جونز  | ..... |
| ۴۷ | نگاره (۱-۳) : مولکول قطبی $CHClF_2$ یا دی‌فلوئوروکلرومتان   | ..... |
| ۴۸ | نگاره (۲-۳) : مولکول قطبی $CHF_3$ یا تری‌فلوئورومتان  | ..... |
| ۴۸ | نگاره (۳-۳) : مولکول قطبی $CH_2F_2$ یا دی‌فلوئورومتان   | ..... |
| ۵۳ | نگاره (۴-۳) : نمودار تغییرات ضریب دوم ویریال چاه پتانسیل مربعی نسبت به دما  | ..... |
| ۵۴ | نگاره (۵-۳) : نمودار تغییرات ضریب دوم ویریال چاه پتانسیل مثلثی تعمیم یافته نسبت به دما در $10^5$                            | ..... |
| ۵۴ | نگاره (۶-۳) : نمودار مقایسه‌ی تغییرات ضریب دوم ویریال چاه پتانسیل مربعی و چاه پتانسیل مربعی تعمیم یافته نسبت به دما         | ..... |
| ۵۵ | نگاره (۷-۳) : نمودار تغییرات ضریب دوم ویریال چاه پتانسیل دوزنقه‌ای تعمیم یافته نسبت به دما                                  | ..... |
| ۵۶ | نگاره (۸-۳) : نمودار تغییرات ضریب دوم ویریال چاه پتانسیل دوزنقه‌ای تعمیم یافته نسبت به دما                                  | ..... |
| ۵۷ | نگاره (۹-۳) : نمودار مقایسه‌ی تغییرات ضریب دوم ویریال چاه پتانسیل دوزنقه‌ای و چاه پتانسیل دوزنقه‌ای تعمیم یافته نسبت به دما | ..... |
| ۶۴ | نگاره (۱-۴) : نمودار تغییرات چسبندگی چاه پتانسیل مثلثی تعمیم یافته نسبت به دما  | ..... |
| ۶۵ | نگاره (۲-۴) : نمودار مقایسه‌ی تغییرات چسبندگی چاه پتانسیل مثلثی تعمیم یافته با مقادیر تجربی نسبت به دما                     | ..... |
| ۶۵ | نگاره (۳-۴) : نمودار تغییرات چسبندگی چاه پتانسیل دوزنقه‌ای تعمیم یافته نسبت به دما  | ..... |
| ۶۶ | نگاره (۴-۴) : نمودار مقایسه‌ی تغییرات چسبندگی چاه پتانسیل دوزنقه‌ای تعمیم یافته با مقادیر تجربی نسبت به دما                 | ..... |
| ۶۷ | نگاره (۵-۴) : نمودار تغییرات ضریب خودپخش چاه پتانسیل مثلثی تعمیم یافته نسبت به دما  | ..... |
| ۶۸ | نگاره (۶-۴) : نمودار مقایسه‌ی تغییرات ضریب خودپخش چاه پتانسیل مثلثی تعمیم یافته با مقادیر تجربی نسبت به دما                 | ..... |
| ۶۸ | نگاره (۷-۴) : نمودار تغییرات ضریب خودپخش چاه پتانسیل دوزنقه‌ای تعمیم یافته نسبت به دما                                      | ..... |
| ۶۸ | نگاره (۸-۴) : نمودار مقایسه‌ی تغییرات ضریب خودپخش چاه پتانسیل دوزنقه‌ای تعمیم یافته با مقادیر تجربی نسبت به دما             | ..... |
| ۶۹ | دما   | ..... |
| ۷۱ | نگاره (۹-۴) : نمودار تغییرات ضریب رسانندگی گرمایی چاه پتانسیل مثلثی تعمیم یافته نسبت به دما                                 | ..... |
| ۷۱ | نگاره (۱۰-۴) : نمودار مقایسه‌ی تغییرات ضریب رسانندگی گرمایی چاه پتانسیل مثلثی تعمیم یافته با مقادیر تجربی نسبت به دما       | ..... |

نگاره (۴-۱۱) : نمودار تغییرات ضریب رسانندگی گرمایی چاه پتانسیل دوزنقه‌ای تعمیم یافته نسبت به دما .....۷۲

نگاره (۴-۱۲) : نمودار مقایسه‌ی تغییرات ضریب رسانندگی گرمایی چاه پتانسیل دوزنقه‌ای تعمیم یافته با مقادیر تجربی نسبت به دما .....۷۲

## فهرست جدول‌ها

عنوان

صفحه

|   |
|---|
| جدول (۱-۳): مقایسه تغییرات ضریب دوم ویريال مدل‌های پتانسیل چاه مربعی SW پتانسیل لنارد-چونز LJ، پتانسیل ساترلند ST، پتانسیل مثلثی TW، پتانسیل ذوزنقه‌ای TrW، پتانسیل کره‌ی نرم SC، پتانسیل می‌Mie در دمای کاهش یافته‌ی T* ..... ۴۴ |
| جدول (۲-۳): ضریب دوم ویريال مدل‌های پتانسیل چاه مربعی SW، پتانسیل مثلثی TW، پتانسیل ذوزنقه‌ای TrW، پتانسیل کره‌ی نرم SC، پتانسیل ساترلند ST در دمای ۵۰۰ کلوین برای برخی از گازهای نجیب ..... ۵۰                                   |

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- فیزیک نظری

واژه‌ی فیزیک از یک ریشه‌ی یونانی به معنی طبیعت<sup>۱</sup> گرفته شده است. فیزیک یکی از اساسی‌ترین و بنیادی‌ترین علوم است که تاثیر شگرفی بر توسعه‌ی علوم دیگر داشته و علمی است که برای مطالعه‌ی پدیده‌های طبیعی استخدام شده است. آنچه از فیزیک در اوایل قرن نوزدهم استنتاج می‌شد، درک حالت کلی آن بود که «فلسفه طبیعی<sup>۲</sup>» نامیده می‌شد. فلسفه طبیعی بیان مرجعی است که اکثر علوم جدید از آن برخاسته‌اند. در طی قرن نوزدهم و حتی تا چندی پیش، فیزیک تنها برای مطالعه‌ی گروه اندکی از پدیده‌ها به نام پدیده‌های فیزیکی<sup>۳</sup> کاربرد داشت. این تعریف پیش پا افتاده به تدریج کنار گذاشته شد و تعریفی وسیع‌تر با مفاهیم اساسی‌تر از قبل بیان شد. بنابراین می‌توان گفت فیزیک علمی است که موضوع آن مطالعه‌ی اجزاء ماده و برهمکنش متقابل آنهاست. دانشمندان بر حسب این بر همکنش‌ها، خواص کلی مواد و همچنین پدیده‌های طبیعی دیگری که مشاهده می‌شود را توضیح می‌دهند. علوم طبیعی ما را به سوی مباحثی خردمندانه و نظاممند از پدیده‌های طبیعی هدایت می‌کند تا بتوان پیشامدهای آینده را از راه مطالعه‌ی تجربه‌های گذشته پیشگویی کرد. نظریه، مبنای رسمی چنین مباحثی است و نیازی ندارد که ریاضی‌وار باشد اما ریاضیات عمومی‌ترین و توانمندترین 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 در فیزیک دو نتیجه‌ی سریع برای نظریه‌ها وجود دارد. اول اینکه، اساس کل فیزیک و فیزیک نظری، یافته‌های تجربی است که به ناچار باید در قالب کمی گنجانده شوند. بزرگترین دستاوردهای فیزیک نظری به طور 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

---

<sup>1</sup>Nature

<sup>2</sup>Natural Philosophy

<sup>3</sup>Physical Phenomena

آن بتوان به حل مساله مبادرت کرد. از نظر تاریخی، ریاضیات و آزمایش همیشه در یک سطح در کنار هم نبوده اند. گاهی ریاضیات مورد نیاز در دسترس است اما راهکار آزمایش نامعلوم است. در موارد دیگر، عکس این موضوع درست می باشد؛ 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

واژه‌ی ترمودینامیک<sup>۱</sup> ریشه‌ی یونانی دارد و از دو بخش ترمو<sup>۲</sup> به معنای گرما و دینامیک<sup>۳</sup> 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 گذر (انتقال) و دینامیک، مفهومی است که با حرکت ارتباط دارد. بنابراین ترمودینامیک انرژی حرکت 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 مطالعه‌ی انتقال انرژی در شکل‌های مختلف و رابطه‌ی آن با متغیرهای ماکروسکوپی<sup>۴</sup> مانند دما، فشار و حجم می‌پردازد [۲].

### ۱-۲-۱- قوانین ترمودینامیک

ترمودینامیک علم انرژی و آنتروپی<sup>۵</sup> می‌باشد. ترمودینامیک علمی است که با حرارت، کار و آن دسته از خواصی که با کار و حرارت سروکار دارند مرتبط است. همانند تمام علوم، بنیان ترمودینامیک مشاهدات تجربی است [۳]. آزمایش‌های انجام شده توسط کارنو<sup>۶</sup>، ژول<sup>۷</sup>، کلاسیوس<sup>۸</sup>، کلین<sup>۹</sup> و بررسی بررسی و مطالعه رفتار ماکروسکوپی<sup>۴</sup> سیستم‌های فیزیکی، کمک شایانی به پیشرفت علم ترمودینامیک کرد.

### ۱-۲-۱-۱- قانون اول ترمودینامیک

اگر سیستمی فقط به طریقه بی‌درو<sup>۱۰</sup> از یک حالت اولیه به یک حالت نهایی برده شود، کار انجام شده برای تمام مسیرهای بی‌درو که این دو حالت را به یکدیگر مربوط می‌کنند یکسان است.

### ۱-۲-۱-۲- قانون دوم ترمودینامیک

<sup>1</sup>Thermodynamics

<sup>2</sup>Thermo

<sup>3</sup>Dynamics

<sup>4</sup>Macroscopic

<sup>5</sup>Entropy

<sup>6</sup>Carnot

<sup>7</sup>Joule

<sup>8</sup>Clausius

<sup>9</sup>Kelvin

<sup>10</sup>Adiabatic

برای بیان قانون دوم ترمودینامیک، شیوه‌های مختلفی وجود دارد که چند نمونه از آن‌ها را بیان می‌کنیم. بیان اولیه کلویین این است که بتوان توسط یک عامل بی‌جان مادی، با سرد کردن قسمتی از ماده تا دمایی کمتر از سردترین اجسام مجاور آن، اثر مکانیکی به دست آورد. بیان پلانک<sup>۱</sup>: غیر ممکن است بتوان ماشینی ساخت که در حین پیمودن یک چرخه کامل هیچ تأثیری تأثیری جز بلند کردن یک وزنه و سرد کردن یک منبع گرمایی ایجاد نکند. می‌توان دو بیان بالا را در قالب یک بیان معادل، که به آن قانون دوم به بیان کلویین-پلانک می‌گویند بیان کرد: هیچ فرآیندی که تنها نتیجه‌ی آن جذب گرما از یک منبع به کار باشد امکان‌پذیر نیست.

### ۱-۲-۳- قانون سوم ترمودینامیک

بیان اول که به اصل غیرقابل دسترس بودن صفر مطلق یا بیان غیرقابل دسترس بودن قانون سوم ترمودینامیک معروف است به این صورت تعریف می‌شود که: ممکن نیست از طریق یک سلسله فرآیند متناهی به صفر مطلق دست یافت. قانون دوم معروف به بیان نرنست-سایمون<sup>۲</sup>: با نزدیک شدن دما به صفر، تغییر آنترروپی وابسته به تمام فرآیندهای برگشت‌پذیر همدمای یک سیستم چگال، به صفر نزدیک می‌شود.

بیان سوم، اگر آنترروپی سیستم در صفر مطلق، آنترروپی نقطه صفر<sup>۳</sup> نامیده شود که البته ممکن نیست بتوان با یک سلسله فرآیند متناهی آنترروپی یک سیستم را به نقطه صفر آن رساند.

### ۱-۳- تاریخچه‌ی ترمودینامیک

شروع ترمودینامیک از ساخت اولین پمپ خلا<sup>۴</sup> در سال ۱۶۵۰ میلادی، توسط اتو ون گریک<sup>۴</sup> آغاز شد. وی ثابت کرد که نظریه‌ی ارسطو مبنی بر اینکه طبیعت از خلا متنفر است، اشتباه است. مدتی بعد، فیزیکدان و شیمیدان ایرلندی، رابرت بویل<sup>۵</sup>، طرز کار دستگاه گریک را آموخت. وی در سال ۱۶۵۶، با همکاری فیزیکدان انگلیسی، رابرت هوک<sup>۶</sup>، 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<sup>۷</sup>، اولین دیگ محکم<sup>۸</sup> - یک ظرف در بسته با دری محکم که در آن بخار با فشار بالا تولید می‌شد- را ساخت [۵]. در سال ۱۷۹۸، کنت رامفورد (بنجامین تامسون)<sup>۹</sup>، مطالعه‌ی تبدیل کار به گرما را طی آزمایش مشهور مته و تخته آغاز نمود و نشان داد که گرما از راه اصطکاک نیز تولید می‌شود.

<sup>1</sup>Plank

<sup>2</sup> Nernst-Seymon

<sup>3</sup> Zero Point

<sup>4</sup> Otto Van Guericke

<sup>5</sup> Robert Boyle

<sup>6</sup> Robert Hooke

<sup>7</sup> Denis Papin

<sup>8</sup> Bone Digester

<sup>9</sup> Count Rumford (Benjamin Thompson)



شود. سپس در سال ۱۷۹۹، سیر هامفری دیوی<sup>۱</sup> تبدیل کار به حرارت را با آزمایش ساییدن یخ مطالعه نمود. فوریه<sup>۲</sup> در سال ۱۸۲۲، مقاله‌ای تحت عنوان نظریه تحلیلی گرما منتشر کرد که از جمله مقاله‌هایی بود که سهم عمده‌ای در پیشبرد مطلب به شکل ریاضی داشت. فوریه نظریه‌ی مربوط به انتقال حرارت را به شکل معادله‌های دیفرانسیل درآورد به طوری که این معادله‌ها به ساختن الگویی ویژه برای ماهیت فیزیکی 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 [۶]. در سال ۱۸۲۴، سعدی کارنوت<sup>۳</sup>، پدر علم ترمودینامیک، نظریه مشهور خود تحت عنوان "بازتابهایی بر نیروی محرکه‌ی آتش"<sup>۴</sup> را منتشر نمود؛ او که فرزند ارشد لازار کارنوت<sup>۵</sup> بود، در این مقاله به مساله‌ی بازده بیشینه موتورهای حرارتی پرداخت. دیدگاه وی در این مقاله بیشتر از کارها و آثار پدرش در زمینه‌ی موتورهای بخار متأثر بود؛ آثار اولیه‌ی پدرش در زمینه‌ی امکان ناپذیری حرکت دائمی در ماشین‌های بخار، راهگشای وی در پی‌ریزی نظریه‌ی فراگیر برای موتورهای گرمایی بود. او در نظریه‌ی خود به بیان اصل جدیدی درباره‌ی تعریف چرخه و اصلی که توصیف‌کننده‌ی آن بود پرداخت. وی بیان کرد که بازدهی چرخه‌ی 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 چرخه‌ی موتور 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 گرادیان پتانسیل در یک چرخ دوار می‌تواند کار انجام دهد. در سال ۱۸۳۴، امیل کراپیرون<sup>۶</sup>، بحث‌های کارنو را دوباره به صورت تحلیلی پیکربندی کرد و موتور ایده‌آل کارنو را با نمودار شاخص فشار-حجم مرتبط ساخت. مایر<sup>۸</sup> در سال ۱۸۴۲، تعویض‌پذیری کار و گرما را پیشنهاد کرد و از راه انبساط بی‌دررو<sup>۹</sup> گازها، عددی به عنوان معدل مکانیکی گرما به دست آورد و قانون پایستگی انرژی را ارائه نمود. در سال ۱۸۴۷، هلمهولتز<sup>۱۰</sup>، قانون پایستگی انرژی را به صورت مستقل از مایر فرمول بندی کرد. او نخستین کسی بود که قوانین پایستگی را به زبان ریاضی بیان کرد؛ به گونه‌ای که پدیده‌های مکانیکی و الکترونیکی کار و گرما را نیز با هم آمیخت. وی به وضوح بیان کرد که نه تنها گرما و انرژی مکانیکی بلکه تمام شکل‌های انرژی هم ارزند و مقدار معینی از یک شکل انرژی از بین نمی‌رود مگر آنکه همان مقدار در یکی از شکل‌های دیگر انرژی ظاهر شود. در سال ۱۸۴۳-۱۸۴۴، جیمز پریسکات ژول<sup>۱۱</sup>، 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 پایه‌ی

<sup>1</sup> Sir Hamfrie deivy

<sup>2</sup> Fourier

<sup>3</sup> Analytical Theory of Heat

<sup>4</sup> Sadi Carnot

<sup>5</sup> Reflections on the Motive Power of Fire

<sup>6</sup> Lazare Carnot

<sup>7</sup> Emile Clapeyron

<sup>8</sup> Mayer

<sup>9</sup> adialoatic

<sup>10</sup> Helmholtz

<sup>11</sup> James Perscott joule

تجربه‌ی استواری قرار داد و با ترتیب دادن آزمایش‌هایی، چارچوب تجربی قانون اول ترمودینامیک را بنیان نهاد. توانایی وی در اندازه‌گیری دقیق تغییرات کوچک دما از مهمترین جنبه‌ی کارهای او بود. امروزه به پاس این دانشمند بزرگ، حرف  $\Delta$  برای نمایش معادل مکانیکی کار استفاده می‌شود. در سال ۱۸۴۸، لرد کلونین (ویلیام تامسون)<sup>۱</sup>، 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 درجه‌ی حرارت مطلق را بر مبنای چرخه‌ی کارنو تعریف نمود. مساله‌ی همخوان کردن نظریه‌ی کارنو که در آن پایستگی کالریک<sup>۲</sup> مطرح شده بود با نظریه‌ی ژول که نشان دهنده‌ی تبدیل‌پذیری متقابل کار و گرما بود، بزرگترین مشکلی بود که برای تامسون و دیگران وجود داشت که رادولف کلاوسیوس<sup>۳</sup> 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 چرخه‌ی 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<sup>۴</sup> در سال ۱۸۷۵، گزارش سرنوشت ساز خود «در برابری مواد ناهمگن» را که ترمودینامیک را به سیستم‌های ناهمگن و واکنش‌های شیمیایی بسط می‌داد منتشر نمود. این گزارش، اصل مهم پتانسیل شیمیایی را توصیف می‌نمود. ماکس پلانک<sup>۵</sup> در سال ۱۸۹۷ قانون دوم ترمودینامیک ترمودینامیک را به صورت زیر بیان نمود: «غیر ممکن است بتوان موتور 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<sup>۶</sup> ساختار جدیدی از ترمودینامیک را بر مبنای جدیدی که کاملاً فرم ریاضی ریاضی داشت منتشر نمود [۱].

## ۱-۴- سیستم ترمودینامیکی

سیستم ترمودینامیکی وسیله یا ترکیبی از وسایل‌هایی 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

<sup>1</sup>Lord Kelvin (William Thomson)

<sup>2</sup>Caloric

<sup>3</sup>Rudolf Clausius

<sup>4</sup>Gibbs

<sup>5</sup>M. Planck

<sup>6</sup>Karatoudorie

چهار نوع تقسیم می شوند 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 می تواند ناحیه حجمی احاطه کننده انرژی تشدید یک تک اتم باشد مانند آنچه پلانک در سال ۱۹۰۰ تعریف کرد و همچنین می تواند یک حجم از بخار یا هوا در یک موتور بخار باشد مانند آنچه سعدی کارنو در سال ۱۸۲۴ تعریف کرد. همچنین می تواند یک جسم از یک گردباد گرمسیری مانند چیزی که کری ایمونوئل<sup>۱</sup> در سال ۱۹۸۶ در زمینه ترمودینامیک جوی نظریه پردازی کرد، باشد یا می تواند فقط یک هستک (یعنی یک سیستم از کوارکها) مانند آنچه که در حال حاضر در ترمودینامیک کوانتومی نظریه پردازی می شود باشد

چند نوع از سیستمها عبارتند از:

- ۱- سیستم های ایزوله<sup>۲</sup>: ماده و انرژی از مرز عبور نمی کنند.
- ۲- سیستم بی دررو<sup>۳</sup>: گرما نباید از مرز عبور کند.
- ۳- سیستم هادی<sup>۴</sup>: گرما ممکن است از مرز عبور کند.
- ۴- سیستم بسته<sup>۵</sup>: ماده از مرز عبور نمی کند.
- ۵- سیستم باز<sup>۶</sup>: گرما، کار و ماده می توانند از مرز عبور کنند. (گاهی در این حالت حجم قابل کنترل است.)

با گذشت زمان در یک سیستم منزوی، اختلاف های درونی در سیستم از بین می روند و فشار و دما به سمت برابر شدن می روند. یک سیستم زمانی که همه مراحل برابر شدنش به طور عملی به سوی کامل شدن پیش می رود، به عنوان یک حالت تعادل ترمودینامیکی در نظر گرفته می شود. در تعادل ترمودینامیکی ویژگی های یک سیستم با زمان تغییر نمی کند؛ به بیانی دیگر تعادل ترمودینامیکی در سیستم های ترمودینامیکی به حالتی گفته می شود که در آن سیستم در حالت تعادل مکانیکی، تعادل شیمیایی و تعادل گرمایی باشد؛ تحت این شرایط هیچ گونه تمایلی برای تغییر حالت در سیستم و در محیط آن وجود ندارد.

## ۱-۵- دسته بندی ترمودینامیک

### ۱-۵-۱- ترمودینامیک کلاسیک

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

<sup>1</sup> - Imonoel

<sup>2</sup> - Isolated System

<sup>3</sup> - Adiabatic System

<sup>4</sup> - Thermal Conductor System

<sup>5</sup> - Closed System

<sup>6</sup> - Open System

### ۱-۵-۱- 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 به طور 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  $10^{23} \times 6/0.22$  اتم وجود دارد. برای بیان موقعیت هر اتم، سه نقطه‌ی مختصات فضایی باید مشخص شود و برای سرعت هر اتم، باید سه مولفه سرعت را بدانیم. بنابراین برای تشریح کامل رفتار این سیستم از دیدگاه میکروسکوپی با  $10^{23} \times 36/132$  معادله جفت شده سروکار 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].

### ۱-۵-۱-۲- دیدگاه ماکروسکوپی ترمودینامیک کلاسیک

همان‌گونه که از کلمه ماکروسکوپیک 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 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 ماکروسکوپیک همواره با حجم‌هایی سروکار داریم که در مقایسه با ابعاد مولکولی بسیار بزرگ هستند و لذا سیستم دارای تعداد بسیار زیادی مولکول می‌باشد. در این جا ما رفتار تک تک مولکول‌ها را 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 [۴].

### ۱-۵-۲- ترمودینامیک آماری

ایده‌های اولیه مربوط به نظریه جنبشی گازها به اواسط دهه هجدهم میلادی و به انتشار رساله «هیدرودینامیکا» در سال ۱۷۳۸ توسط ریاضیدان و فیزیکدان سوئیسی برنولی<sup>۱</sup> باز می‌گردد. او مطرح

<sup>1</sup> Bernoly