

NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Zinc

Ngày 14 tháng 12 năm 2021

Mục lục

1	Nguyên lý 1 Nhiệt động lực học	2
1.1	Năng lượng	2
1.2	Các quá trình biến đổi nhiệt	2
2	Nguyên lý 2 Nhiệt động lực học	3
2.1	Phát biểu nguyên lý	3
2.2	Chu trình Carnot	3
3	Nguyên lý 3 Nhiệt động lực học	4
4	Các hàm thế nhiệt động	4
4.1	Các thế nhiệt động	4
4.2	Hệ thức Maxwell	4

1 Nguyên lý 1 Nhiệt động lực học

1.1 Năng lượng

Nguyên lý 1

Trong một quá trình biến đổi nhiệt, năng lượng được bảo toàn, nhiệt lượng và công đều là các dạng năng lượng được chuyển đổi cho nhau.

$$dQ = dU + dA = dU + pdV. \quad (1.1)$$

Phương trình trạng thái của khí lý tưởng và khí thực lần lượt là:

$$pV = nRT, \quad \left(p + \frac{na}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (1.2)$$

Nội năng của khí lý tưởng và khí thực lần lượt là:

$$U = nC_V T, \quad U = nC_V T - \frac{n^2 a}{V}. \quad (1.3)$$

Nếu nội năng là một hàm phụ thuộc vào thể tích và nhiệt độ: $U(V, T)$.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (1.4)$$

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \frac{dV}{dT}. \quad (1.5)$$

Nhiệt dung riêng mol đẳng áp và đẳng tích của khí lần lượt là:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (1.6)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_P.$$

Hiệu hai nhiệt dung riêng mol của hai loại khí lần lượt là:

$$C_P - C_V = R, \quad C_P - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RV^3T}}. \quad (1.7)$$

1.2 Các quá trình biến đổi nhiệt

Xét quá trình biến đổi nhiệt của khí lý tưởng từ trạng thái $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$.

	Q	U	A	Bất biến
Đẳng áp (p_C)	$nC_p(T_2 - T_1)$	$nC_V(T_2 - T_1)$	$p_2(V_2 - V_1)$	$\frac{V}{T}$
Đẳng tích (V_C)	$nC_V(T_2 - T_1)$	$nC_V(T_2 - T_1)$	0	$\frac{p}{T}$
Đẳng nhiệt (T_C)	$p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	$p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	pV
Đoạn nhiệt (T)	0	$\frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$	$\frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$	pV^γ

2 Nguyên lý 2 Nhiệt động lực học

2.1 Phát biểu nguyên lý

Nguyên lý 2

1. Nhiệt luôn luôn di chuyển từ nhiệt độ cao sang nhiệt độ thấp. Quá trình chuyển ngược lại là bất khả thi.

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \geq 0. \quad (2.1)$$

Dấu bằng xảy ra khi quá trình nhiệt là thuận nghịch.

2. Không có quá trình nào chuyển hoàn toàn nhiệt lượng sang công, bắt buộc phải có biến thiên nội năng.

$$dQ \neq pdV. \quad (2.2)$$

2.2 Chu trình Carnot

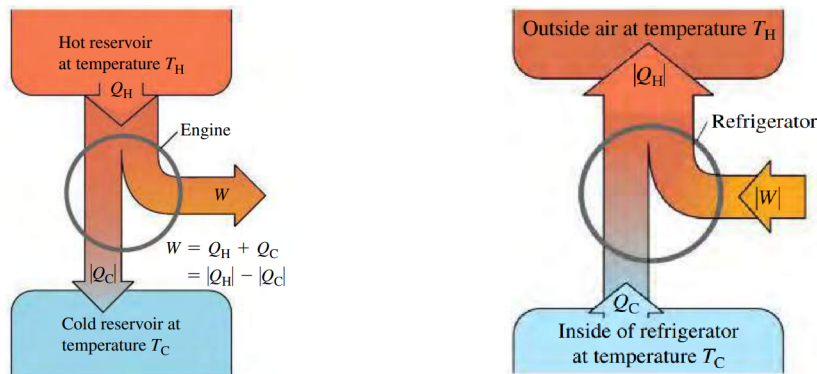
Xét một động cơ giữa hai nguồn nóng lạnh có nhiệt độ lần lượt là T_H và T_C .

1. Hiệu suất của tất cả động cơ nhiệt bất kì không thể lớn hơn hiệu suất động cơ Carnot η_{Carnot} .

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}. \quad (2.3)$$

2. Mọi chu trình thuận nghịch giữa hai nguồn nhiệt đều có cùng η_{Carnot} .

3. Định luật Clausius: trong mọi chu trình kín thuận nghịch thì $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$.



Hình 1: Các loại động cơ: Động cơ nhiệt, máy lạnh, máy bơm nhiệt

Tuỳ vào mục đích sử dụng nhiệt, chúng ta chia động cơ nhiệt thành ba loại: động cơ nhiệt, máy lạnh và máy bơm nhiệt; và có hiệu suất Carnot lần lượt là:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{A'}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{T_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}. \\ \eta_2 &= \frac{Q_C}{A} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} = \frac{T_C}{T_H - T_C}. \\ \eta_3 &= \frac{Q_H}{A} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} = \frac{T_H}{T_H - T_C}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

3 Nguyên lý 3 Nhiệt động lực học

Nguyên lý 3

- *Nernst*: Gần độ 0K, một quá trình trong hệ cân bằng nội sẽ không thay đổi entropy.
- *Planck*: Mọi hệ cân bằng nội ở độ 0K sẽ có cùng entropy, có thể đều bằng 0.
- *Simon*: Entropy của mộ hệ có cân bằng nội có xu hướng tiến đến 0 khi $T \rightarrow 0$.
- Không thể đạt được $T = 0K$ bằng vô số chu trình nhiệt.
- Các nhiệt dung và hệ số giãn tiến đến 0 khi $T \rightarrow 0$.
- Tương tác giữa các thành phần của một hệ sẽ trở nên quan trọng khi $T \rightarrow 0$, khi đó phương trình trạng thái khí lý tưởng và định luật Curie sẽ bị phá vỡ.

4 Các hàm thế nhiệt động

4.1 Các thế nhiệt động

Hàm trạng thái	Ký hiệu	Vi phân	Đạo hàm cấp 1
Nội năng	U	$dU = TdS - pdV$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
Enthalpy	$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$
Thế Helmholtz	$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
Thế Gibbs	$G = H - TS$	$dG = -SdT + Vdp$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

4.2 Hệ thức Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (4.2)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (4.3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (4.4)$$

***Cách ghi nhớ:** Tích chéo luôn là $TS = pV$; mẫu số bên này sẽ là quá trình đẳng bên kia; phân số có V , T luôn có dấu " - ".