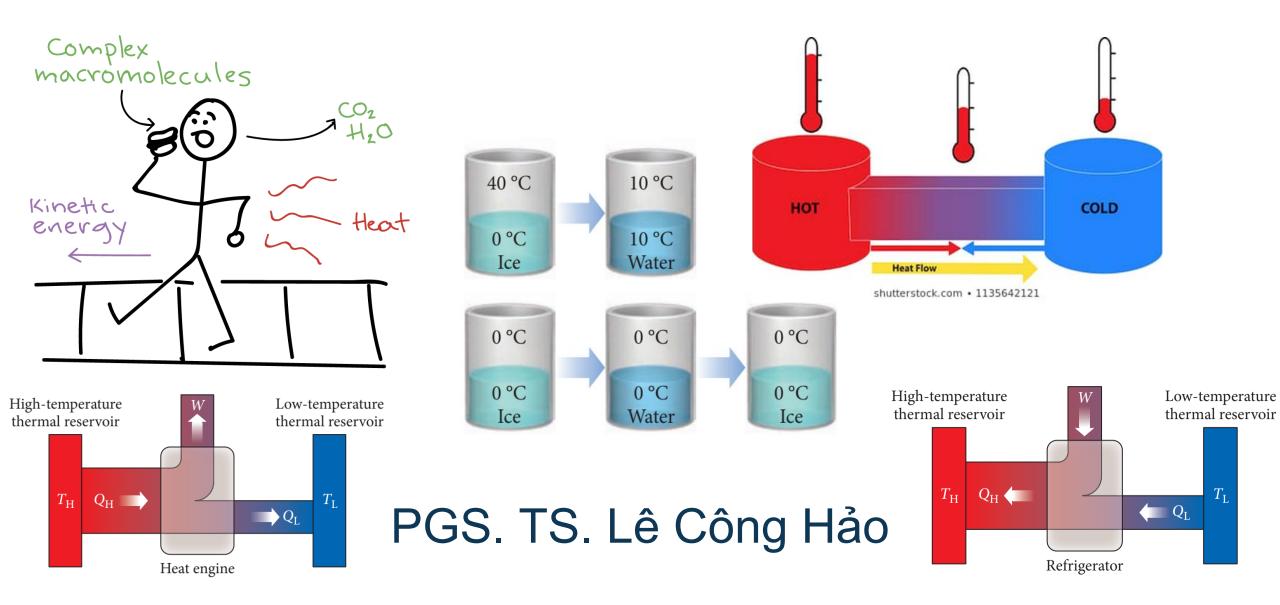
Nguyên lý thứ 2 nhiệt động lực học

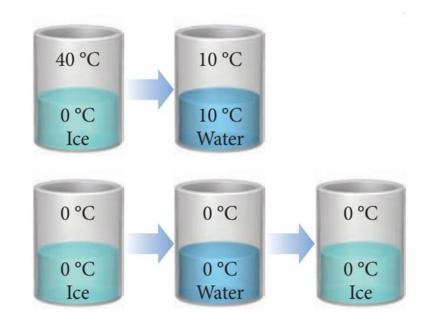


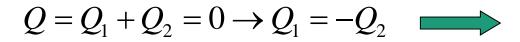
1. NHỮNG HẠN CHẾ CỦA NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Các quá trình trong tự nhiên đều phải tuân theo nguyên lý thứ nhất -> bảo toàn năng lượng trong tự nhiên

Một số quá trình đã phù hợp với nguyên lý thứ nhất, nhưng có thể trong thực tế vẫn không xảy ra

- Quá trính truyền nhiệt. Truyền nhiệt từ vật nóng sang vật lạnh
- Hòn đá rơi từ cao xuống, chứ không tự nhiên nằm trên mặt đất lấy một động năng cao Z.

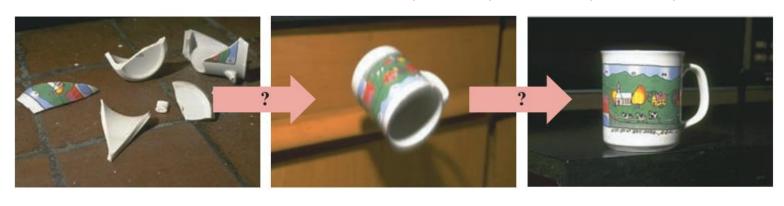




 $Q = Q_1 + Q_2 = 0 \rightarrow Q_1 = -Q_2$ Nguyên lý thứ nhất không cho ta biết chiều diễn biến của quá trình thực tế xảy ra

1. NHỮNG HẠN CHẾ CỦA NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Trong nguyên lý thứ nhất công và nhiệt tương đương nhau, và có thể chuyển hóa lẫn nhau.



$$\Delta U = A + Q = 0$$

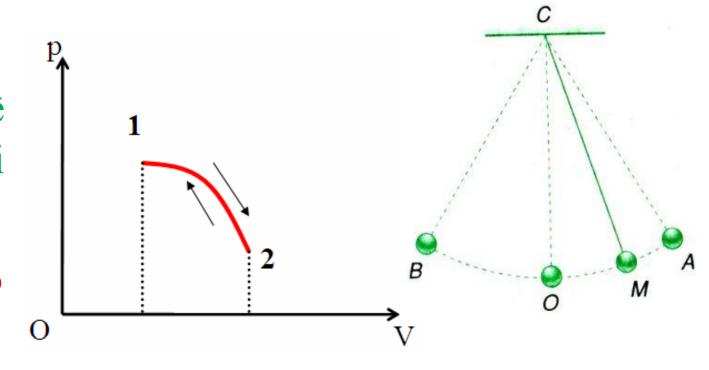
$$\rightarrow A = -Q$$

Công có thể chuyển hóa hoàn toàn thành nhiệt

Nguyên lý thứ hai của nhiệt động học sẽ khắc phục những hạn chế trên đây của nguyên lý thứ nhất và cùng với nó tạo thành một hệ thống lý luận chặt chẽ làm cơ sở cho việc nghiên cứu các hiện tượng nhiệt

2. Quá trình thuận nghịch

Một quá trình biến đổi của hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 được gọi là thuận nghịch khi +Nó có thể tiến hành theo chiều ngược lại



+ Và trong quá trình ngược đó, hệ đi qua các trạng thái trung gian như trong quá trình thuận.

Mọi quá trình cơ học không có ma sát đều là quá trình thuận nghịch

Quá trình thuận nghịch là quá trình lý tưởng, trong thực tế chỉ xảy ra các quá trình không thuận nghịch.

3. NGUYÊN LÝ THỨ 2 NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

3.1. Máy nhiệt

Là một hệ hoạt động tuần hoàn \rightarrow Chuyển nhiệt thành công hoặc ngược lại. Bao gồm:

Tác nhân: là chất vận chuyển biến nhiệt thành công và ngược lại

Nguồn nóng: có nhiệt độ cao hơn

Nguồn lạnh: có nhiệt độ thấp hơn nguồn

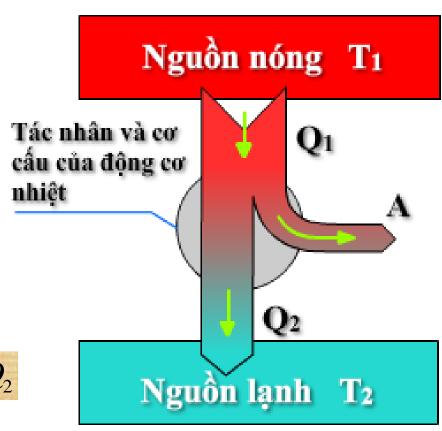
nóng

Theo nguyên lý 1 ta có: $Q_1 = A + Q_2 \rightarrow A = Q_1 - Q_2$

$$Q_1 = A + Q_2 \longrightarrow A = Q_1 - Q_2$$

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

3.1.1. Động cơ nhiệt



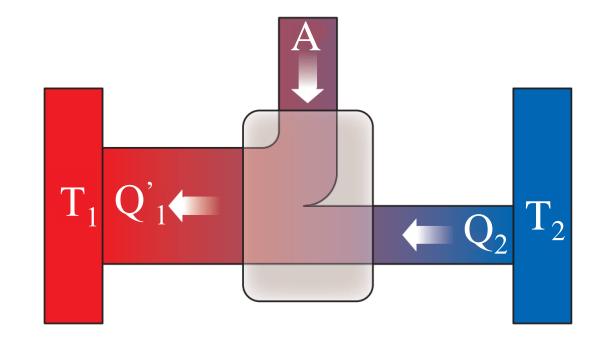
Hiệu suất của động cơ nhiệt

3. NGUYÊN LÝ THỨ 2 NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

3.1.2. Máy làm lạnh

Là máy nhiệt biến công thành nhiệt với tác nhân biến đổi ngược với động cơ nhiệt.

Tác nhân tiêu thụ (nhận) công A của ngoại vật và lấy 1 lượng nhiệt Q_2 nguồn lạnh và nhả Q_1 cho nguồn nóng.



Hệ số làm lạnh:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A}$$

$$Q'_1 = A + Q_2 \rightarrow A = Q'_1 - Q_2$$

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q'_1 - Q_2}$$

 Q_2 nhiệt lượng lấy từ vật cần làm lạnh, A là công cần lấy nhiệt Q_2

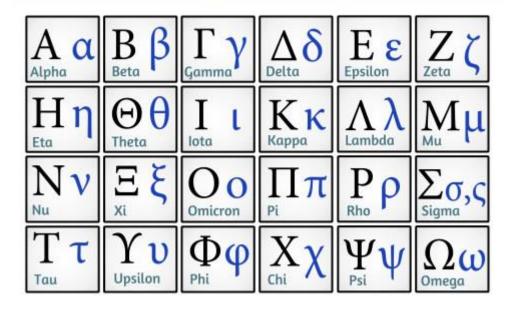
3. NGUYÊN LÝ THỨ 2 NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

3.2. Phát biểu nguyên lý 2

Phát biểu của Thompson: Một động cơ không thể sinh công, nếu nó chỉ trao đổi nhiệt với một nguồn nhiệt duy nhất.

Phát biểu của Clausius: Nhiệt không thế tự truyền từ một vật lạnh sang vật nóng hơn.

Greek Alphabet and Symbols



Ý nghĩa: Không thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại hai, lấy nhiệt chỉ từ 1 nguồn duy nhất để sinh công.

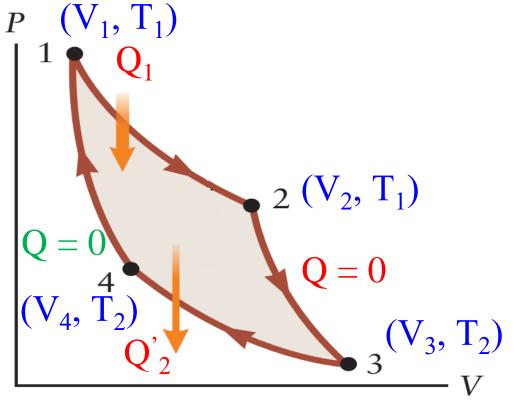
Chất lượng nhiệt: T càng cao, chất lượng càng cao

4. CHU TRÌNH CARNOT VÀ ĐỊNH LÝ CARNOT

4.1. Chu trình Carnot thuận nghịch

Các máy nhiệt đều hoạt động theo những chu trình, Chu trình có lợi nhất là chu trình Carnot.

Chu trình Carnot là chu trình gồm hai quá trình đẳng nhiệt, thuật nghịch và hai quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch



Bốn bước thực hiện chu trình Carnot thuận nghịch có tác nhân là khí:

- a) Quá trình $1 \rightarrow 2$: Giãn đẳng nhiệt ở T_1 ; Tác nhân thu nhiệt Q_1
- b) Quá trình 2 \rightarrow 3: Giãn đoạn nhiệt; nhiệt độ từ T_1 giảm xuấng T_2
- d) Quá trình $4 \rightarrow 1$: Nén đoạn nhiệt; nhiệt độ tăng từ T_2 đến T_1

4. CHU TRÌNH CARNOT VÀ ĐỊNH LÝ CARNOT

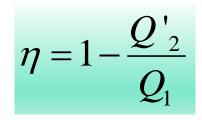
4.2. Hiệu suất của chu trình Carnot thuận nghịch

Hiệu suất của chu trình Carnot:

$$Q_1 = Q_{12} = \frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$Q'_2 = -Q_{34} = -\frac{M}{\mu}RT_2\ln\frac{V_4}{V_3}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{\frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$



Mặt khác trong các quá trình đoạn nhiệt 2-3 và 4-1 ta có:

$$T_{1}V_{2}^{\gamma-1} = T_{2}V_{3}^{\gamma-1} \qquad (\frac{V_{2}}{V_{1}})^{\gamma-1} = (\frac{V_{3}}{V_{4}})^{\gamma-1}$$

$$T_{1}V_{1}^{\gamma-1} = T_{2}V_{4}^{\gamma-1} \qquad \Leftrightarrow \frac{V_{2}}{V_{1}} = \frac{V_{3}}{V_{4}} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_{2}}{T_{1}}$$

Hiệu số làm lạnh:

$$\varepsilon_{\rm cN} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad \varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2}$$

4. CHU TRÌNH CARNOT VÀ ĐỊNH LÝ CARNOT

- 4.3. Hệ quả 1. Hiệu suất cực đại động cơ nhiệt luôn nhỏ hơn 1
 - 2. Tăng hiệu suất cực đại động cơ nhiệt cần $T_1 \uparrow \& T_2 \downarrow$
- 3. Nguồn nhiệt có nhiệt độ cao hơn thì chất lượng tốt hơn
- 4. Tăng hiệu suất động cơ → chế tạo nó gần động cơ thuận nghịch.

4.3. Định lý Carnot

- ĐL1: Hiệu suất động cơ nhiệt thuận nghịch chạy theo chu trình Carnot hoạt động với hai nguồn nhiệt có nhiệt độ T_1 và T_2 cho trước thì bằng nhau và độc lập với hệ dung để sinh công.
- ĐL2: Hiệu suất của động cơ không thuận nghịch nhỏ hơn hiệu suất của động cơ thuận nghịch. $\eta_{KTN} < \eta_{TN}$
- ĐL3: Trong cùng điều kiện như nhau: $\eta_{KTN} < \eta_{TN} < \eta_{TNCarnot}$

5. CÔNG THỰC ĐỊNH LƯỢNG CỦA NGUYÊN LÝ THỰ HAI

5.1. Trường hợp có hai nguồn nhiệt

$$\eta_{ktn}^{C} < \eta_{tn}^{C}$$

$$1 - \frac{Q'_2}{Q_1} \le 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$Q'_2 = -Q_2$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \le 0$$

Dấu = ứng với CT $\eta_{ktn}^C < \eta_{tn}^C$ $1 - \frac{Q_2'}{Q_1} \le 1 - \frac{T_2}{T_1}$ $Q_2' = -Q_2$ $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \le 0$ Carnot thuận nghịch Dấu < ứng với CT Carnot Không TN

5.2. Trường hợp động cơ nhiệt có nhiều nguồn nhiệt

Xét CT Carnot gồm nhiều quá trình đẳng nhiệt và đoạn nhiệt kế tiếp nhau
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + ... + \frac{Q_n}{T_n} \le 0 \Rightarrow \sum_{i}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \le 0$$

5.3. Trường hợp CT Carnot có dạng bất kỳ, nhiệt biến thiên liên tục

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0$$

- + Tích phân trên toàn bộ chu trình
- + Công thức định lượng của nguyên lý thứ hai

6.1. Khái niệm entropy và entropy

Nguyên lý thứ hai của > chiều xảy ra > Giúp xác định giới hạn cho phép của các quá trình xảy ra thông qua đại lượng vật lý entropy

Entropy là đại lượng vật lý đo mức độ vô trật tự hay mức độ ngẫu nhiên của một hệ Ví dụ

Xét hệ gồm các phân tử nước ở nhiệt độ phòng, nếu ta đốt nóng hệ thì các phân tử nước sẽ gia tăng chuyển động, mất trật tự, nếu nhiệt lượng q cung cấp cho hệ tăng lên thì sự mất trật tự sẽ tăng tỉ lệ thuận.

Tuy nhiên, nếu cùng nhiệt lượng q cung cấp cho hệ đang ở nhiệt độ cao hơn → sự biến thiên mất trật tự sẽ ít hơn so với lúc hệ đang ở nhiệt độ thấp.

6.1. Khái niệm entropy S và hàm entropy $dU = \delta Q + \delta A = 0$

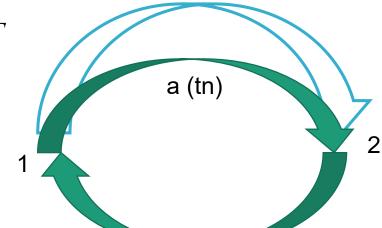
Xét quá trình dẫn nở đẳng nhiệt khí LT. $\delta Q = -\delta A = pV$

Theo NL1
$$\rightarrow$$
 dU=0

$$\overline{V}$$

$$\frac{dV}{V} = \left(\frac{\mu}{MR}\right) \frac{\delta Q}{T} \qquad pV = \frac{M}{\mu} RT$$

$$pV = \frac{M}{\mu}RT$$



c (ktn)

$$1 \rightarrow a \rightarrow 2 \rightarrow b \rightarrow 1$$
: chu trình thuận nghịch

 $1 \rightarrow c \rightarrow 2 \rightarrow b \rightarrow 1$: chu trình không thuận nghịch

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0$$

$$\Rightarrow \int \frac{\delta Q}{T} - \int \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \implies \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T} \quad \text{Entropy S (J/K)}$$

thuận nghịch
$$\Rightarrow \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} - \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T} = 0$$
 $\Delta S = S - S = \int_{1}^{2} dS = \int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T}$

6.2. Hàm entropy

Entropy là một hàm trạng thái của hệ và sự biến thiên entropy chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối mà không phụ thuộc vào dạng đường đi

Entropy có cộng tính, nghĩa là entropy của một hệ căn bằng, bằng tổng entropy của từng phần Biến thiên của entropy S chứ

riêng biệt.

$$\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T}$$

không tìm được S

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow S = S_0 + \int \frac{\delta Q}{T}$$
 $S_0 = 0 \Rightarrow T = 0^0 K$
Entropy S (J/K)

Dấu = ứng với quá trình thuận nghịch

Dấu > ứng với quá trình bất thuân nghịch

S₀ là giá trị entropy tại gốc tính

$$S_0=0 \rightarrow T=00K$$

Entropy S (J/K)

6.3. Nguyên lý tăng entropy

1→c→2 và 2→b→1: chu trình không thuận nghịch

$$\int_{\substack{1c2\\(\text{ktn})}} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\substack{2b1\\(\text{tn})}} \frac{\delta Q}{T} < 0 \qquad \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

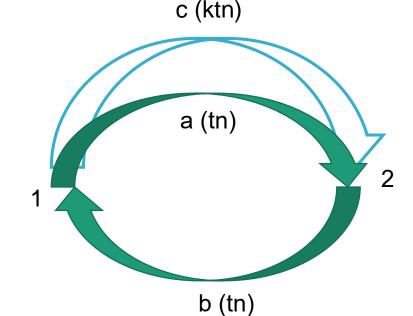
$$\Rightarrow \int_{\substack{1c2 \text{(ktn)}}} \frac{\delta Q}{T} - \int_{\substack{1b2 \text{(tn)}}} \frac{\delta Q}{T} < 0 \qquad \Delta S = \int_{\substack{1b2 \text{(tn)}}} \frac{\delta Q}{T} \qquad \Delta S \ge \int_{\substack{1}} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S = \int_{\substack{1b2 \\ (\text{tn})}} \frac{\partial Q}{T}$$

$$\Delta S \ge \int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow \int_{\substack{1c2 \text{(ktn)}}} \frac{\delta Q}{T} < \int_{\substack{1b2 \text{(tn)}}} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow \int_{\substack{1c2\\ (\text{ktn})}} \frac{\delta Q}{T} < \Delta S$$



Dấu = ứng với quá trình thuận nghịch

Dấu > ứng với quá trình bất thuận nghịch

6.3. Nguyên lý tăng entropy

Entropy là tiêu chuẩn xét chiều trong hệ cô lập

Trong hệ cô lập, $Q = 0 \rightarrow \Delta S \ge 0$

Các quá trình nhiệt động xảy ra trong một hệ cô lập không thể làm giảm entropy của hệ.

Quá trình bất thuận nghịch tự xảy ra có kèm theo sự tăng entropy $\Delta S > 0$, khi entropy đạt đến giá trị cực đại thì hệ sẽ ở trạng thái cân bằng.

Trong một hệ cô lập thì các quá trình tự nhiên xảy ra theo chiều tăng

của entropy Giả sử quá trình xảy ra theo $\Delta S > 0$ quá trình xảy ra chiều hướng nào đó $\Delta S < 0$ quá trình không xảy ra

6.4. Tính độ biến thiên entropy

6.4.1. Quá trình đoạn nhiệt

$$\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

6.4.2. Quá trình đẳng nhiệt

$$\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{1}^{2} \delta Q$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{Q}{T}$$

Q là nhiệt lượng hệ nhận vào

của khí lý tưởng

$$\delta Q = dU - \delta A \qquad dU = \frac{M}{\mu} C_V dT$$

$$dU = \delta Q + \delta A \qquad \mu$$

$$\delta A = -pdV = -\frac{M}{\mu} \frac{RT}{V} dV$$

$$\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S = \frac{M}{\mu} C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + \frac{M}{\mu} C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Đẳng tích

Đẳng áp

Đẳng nhiệt

$$\Delta S = \frac{M}{\mu} C_V \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \Delta S = \frac{M}{\mu} C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta S = \frac{M}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{M}{\mu} C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{M}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

6.5. Hệ thức thống nhất hai nguyên lý thứ nhất và thứ hai nhiệt động học

Nguyên lý thứ nhất

$$dU = \delta Q + \delta A$$

Nguyên lý thứ hai

$$\Delta S \ge \frac{\delta Q}{T}$$

$$\delta Q_{ktn} < TdS$$

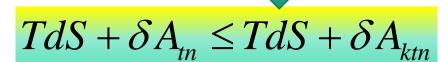
$$\delta Q_{tn} = TdS$$

Phương trình cơ bản của nhiệt động học cho cả hai nguyên lý

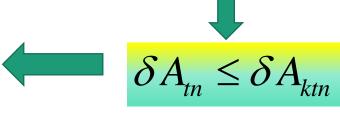
$$dU \le TdS + \delta A$$

$$dU \leq TdS + \delta A_{ktn}$$

$$dU = TdS + \delta A_{tn}$$



Công do hệ nhận vào sẽ nhỏ nhất khi quá trình được tiến hành thuận nghịch



6.6. Ý nghĩa vật lý entropy

Biến thiên entropy là:

- Độ đo tính không thuận nghịch của quá trình trong những hệ cô lập
- Đặc trưng cho chiều diễn biến của những quá trình tự nhiên

Entropy liên hệ chặt chẽ với xác suất nhiệt động của hệ w.

$$S = k_B.Inw$$

Entropy là hàm trạng thái đặc trưng cho mức độ hỗn loạn các phân tử Không đo trực tiếp được entropy

```
•Nếu T↑ S↑: (Rắn→lỏng→khí),
```