

NGUYỄN QUANG HỌC - VŨ VĂN HÙNG

Giáo trình

VẬT LÝ THỐNG KÊ VÀ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Tập 1

NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

PGS.TS. NGUYỄN QUANG HỌC
GS.TS. VŨ VĂN HÙNG

**Giáo trình
VẬT LÍ THỐNG KÊ
VÀ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC**

Tập 1
NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

Mã số: 01.01.101/224 – ĐH2013

MỤC LỤC

	Trang
LỜI NÓI ĐẦU	5
Chương I. CÁC KHÁI NIỆM NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC	7
1.1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu của nhiệt động lực học	7
1.2. Các khái niệm nhiệt động lực học	8
1.3. Đơn vị và thứ nguyên	17
1.4. Áp suất	18
1.5. Nhiệt độ và nguyên li số không của nhiệt động lực học	19
1.6. Nhiệt lượng	22
1.7. Công	24
Bài tập chương I	29
Chương II. NGUYÊN LÍ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC VÀ PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI	35
2.1. Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động lực học và ứng dụng	35
2.2. Phương trình trạng thái	46
Bài tập chương II	59
Chương III. NGUYÊN LÝ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC VÀ ENTRÔPI	65
3.1. Các quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch	65
3.2. Chu trình Carnot	66
3.3. Nguyên lí thứ hai của nhiệt động lực học	68
3.4. Hiệu suất của chu trình Carnot tổng quát	71
3.5. Bất đẳng thức Clausius đối với một chu trình bất kì	74
3.6. Entrôpi	77
3.7. Công thức tổng quát của nguyên lí thứ hai của nhiệt động lực học	78
3.8. Công cực đại và cực tiểu	80
Bài tập chương III	81
Chương IV. CÁC THẾ NHIỆT ĐỘNG VÀ ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG	91
4.1. Các thế nhiệt động	91
4.2. Nguyên lí entrôpi cực đại	94
4.3. Entrôpi và nội năng như là các thế nhiệt động	95
4.4. Năng lượng tự do	97
4.5. Entanpi	100
4.6. Thế Gibbs	103
4.7. Thế lớn	108
4.8. Hướng của các quá trình thực	109

4.9. Phương trình Gibbs – Duhem	111
4.10. Các đại lượng nhiệt động và hệ thức nhiệt động	112
4.11. Nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học (định lí Nernst – Planck)	114
4.12. Nhiệt độ tuyêt đối âm	115
4.13. Điều kiện cân bằng đối với các hệ nhiệt động	119
4.14. Các bất đẳng thức nhiệt động	122
4.15. Nguyên lí Le Châtelier – Braun	125
Bài tập chương IV	127
Chương V. CÂN BẰNG PHA VÀ CÂN BẰNG HÓA HỌC.....	137
5.1. Pha	137
5.2. Cân bằng giữa các pha khác nhau của chất tinh khiết (hệ một cấu tử)	137
5.3. Sức căng bề mặt	140
5.4. Cân bằng trong hệ nhiều pha nhiều cấu tử.....	141
5.5. Quy tắc pha Gibbs.....	143
5.6. Thế hóa học của chất khí	143
5.7. Thế hóa học và áp suất hơi bão hòa của chất lỏng và chất rắn	145
5.8. Các dung dịch pha loãng	146
5.9. Các dung dịch lí tưởng (dung dịch rắn lí tưởng) và dung dịch ổn định	147
5.10. Nồng độ dung dịch	148
5.11. Hoạt độ và hệ số hoạt độ	149
5.12. Các dung dịch của các chất điện li mạnh	150
5.13. Cân bằng hóa học	152
5.14. Nhiệt động lực học của pin điện hoá	155
5.15. Ứng dụng nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học	157
Bài tập chương V	158
Chương VI. MỘT SỐ ỨNG DỤNG KHÁC CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC.....	171
6.1. Chuyển pha	171
6.2. Khí thực van der Waals	182
6.3. Hiện tượng từ	186
6.4. Động cơ nhiệt, bơm nhiệt lượng, máy lạnh và sự hoá lỏng chất khí	188
6.5. Hiệu ứng bề mặt trong sự ngưng kết	198
6.6. Các ứng dụng trong hoá học	201
6.7. Bức xạ vật đen	203
6.8. Vụ nổ lớn	206
6.9. Cấu tạo của các sao	210
6.10. Áp suất thẩm thấu	214
6.11. Giới hạn của nhiệt động lực học	219
Bài tập chương VI	222
TÀI LIỆU THAM KHẢO	230

LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình Vật lí thống kê và nhiệt động lực học gồm hai tập (*Tập 1. Nhiệt động lực học* và *Tập 2. Vật lí thống kê*) được biên soạn phục vụ cho sinh viên Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Giáo trình có thể dùng làm tài liệu tham khảo cho sinh viên các trường đại học khác có học môn Vật lí thống kê và nhiệt động lực học. Giáo viên giảng dạy Vật lí ở các trường đại học và trung học phổ thông có thể tham khảo cuốn sách này. Khi biên soạn giáo trình, các tác giả đã cố gắng đạt tới mục đích là cơ bản, hiện đại và Việt Nam.

Tập 1 của Giáo trình Vật lí thống kê và nhiệt động lực học trình bày phần cốt lõi của Nhiệt động lực học bao gồm: Các khái niệm nhiệt động lực học (*chương I*), Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học và phương trình trạng thái (*chương II*), Nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học và entropi (*chương III*), Các thế nhiệt động và điều kiện cân bằng (*chương IV*), Cân bằng pha và cân bằng hóa học (*chương V*) và Một số ứng dụng khác của nhiệt động lực học (*chương VI*). Ngoài phần bài giảng bao gồm các vấn đề lí thuyết cơ bản, giáo trình đưa ra một hệ thống bài tập cơ bản và nâng cao có kèm theo hướng dẫn và đáp số. Những bài tập này giúp cho sinh viên hiểu sâu hơn nội dung vật lí của bài giảng cũng như vận dụng các kiến thức thu được để giải quyết một số vấn đề vật lí cụ thể.

Trong quá trình biên soạn giáo trình, mặc dù đã hết sức cố gắng nhưng chắc chắn không tránh khỏi những thiếu sót. Các tác giả rất mong nhận được ý kiến đóng góp của các bạn đồng nghiệp, sinh viên và bạn đọc để giáo trình ngày càng hoàn thiện hơn.

Các tác giả chân thành cảm ơn các ban đồng nghiệp thuộc Bộ môn Vật lí lí thuyết, Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã đóng góp nhiều ý kiến quý báu trong quá trình biên soạn giáo trình này.

Các tác giả

Chương I

CÁC KHÁI NIỆM NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

1.1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu của nhiệt động lực học

Nhiệt động lực học là một khoa học vật lí, trong đó tất cả các nguyên lí tạo thành nền tảng của nhiệt động lực học đều dựa trên các quan sát về các hiện tượng vật lí. Theo quan sát của một hiện tượng, người ta thu thập chứng cứ thực nghiệm để xác minh rằng quan sát đó thực sự là một quan sát chính xác. Cuối cùng, khi rút ra được nguyên lí thì quan sát vật lí có thể được viết lại thành một phát biểu toán học nhằm cung cấp một cơ chế mà nhờ đó, nguyên lí có thể được áp dụng cho các bài toán kỹ thuật.

Phần lớn các vấn đề của nhiệt động lực học liên quan đến nghiên cứu năng lượng. Thực tế có nhiều nhà nghiên cứu định nghĩa nhiệt động lực học như một khoa học nghiên cứu năng lượng và các mối quan hệ của nó với các tính chất của vật chất.

Nhiệt động lực học cung cấp các mối quan hệ quan trọng giữa sự truyền nhiệt, các tương tác công, động năng và thế năng. Đóng góp chủ yếu của nhiệt động lực học là mối quan hệ toán học giữa lượng năng lượng truyền cho một chất và sự thay đổi tính chất của chất đó. Mỗi quan hệ này được dùng để nghiên cứu hoạt động của các thiết bị sử dụng và biến đổi nhiều dạng năng lượng khác nhau. Do đó, nhiệt động lực học trở nên đặc biệt quan trọng trong kĩ nguyên suy giảm các nguồn cung cấp năng lượng sẵn có và tăng mối quan tâm đến vấn đề bảo toàn năng lượng.

Theo truyền thống, việc nghiên cứu nhiệt động lực học nhấn mạnh đến các ứng dụng cho các thiết bị như tuabin, bơm, động cơ, máy nén, máy điều hòa không khí,... Các nguyên lí của nhiệt động lực học còn có thể áp dụng cho nhiều thiết bị hiện đại như bộ gop năng lượng mặt trời, máy phát từ thủy động lực, động cơ tên lửa, pin nhiên liệu, các hệ năng lượng mặt trời và gió và các hệ khai thác biến đổi năng lượng từ dạng này sang dạng khác. Nhiệt động lực học cùng với hai lĩnh vực khác là cơ học chất lỏng và sự truyền nhiệt tạo thành một lĩnh vực rộng hơn gọi là các *khoa học nhiệt*. Nhiệt động lực học cũng có ảnh hưởng quan trọng đến việc thiết kế các hệ thống kĩ thuật và nó đóng vai trò chính trong việc lựa chọn các vật liệu cũng như trong phương pháp thiết kế của tất cả các hệ thống kĩ thuật trên thực tế.

Mọi hệ bao gồm một số lớn các hạt vật chất (chẳng hạn như các phân tử, nguyên tử, electron,...) đều được gọi là *hệ vĩ mô* hay *hệ nhiều hạt*. Hệ vĩ mô có một số lớn các bậc tự do và kích thước của hệ này lớn hơn nhiều so với kích thước của các phân tử và nguyên tử. Nhiệt động lực học nghiên cứu các hệ vĩ mô mà kích thước không gian và sự tồn tại theo thời gian của chúng là đủ lớn đối với việc thực hiện các quá trình đo đặc thông thường. Nhiệt động lực học có cùng đối tượng nghiên cứu như vật lí thống kê.

Nhiệt động lực học sử dụng phương pháp nghiên cứu là *phương pháp nhiệt động lực học*. Theo phương pháp này, nhiệt động lực học khai quát hóa các kinh nghiệm lâu đời của nhân loại và được thực nghiệm xác nhận thành các nguyên lý. Nhiệt động lực học khảo sát sự biến đổi năng lượng trong các hiện tượng và quá trình tuân theo các nguyên lý và không phân tích chi tiết các quá trình phân tử (sự biến đổi không ngừng của các trạng thái vi mô). Còn phương pháp nghiên cứu của vật lí thống kê là *phương pháp thống kê*. Nó cho phép xác định trị trung bình của các đại lượng và xác suất của các trị số khả dĩ của chúng. Như vậy, nhiệt động lực học và vật lí thống kê khác nhau về phương pháp nghiên cứu. Nhiệt động lực học theo cách tiếp cận hiện tượng học, còn vật lí thống kê tiếp cận theo cấu trúc vi mô.

Đối với hệ vĩ mô ở trạng thái cân bằng, các định luật thu được trong vật lí thống kê đối với các đại lượng trung bình trùng với các định luật của nhiệt động lực học. Vật lí thống kê đặt cơ sở lí thuyết cho các quy luật của nhiệt động lực học. Đối với hệ vĩ mô ở trạng thái không cân bằng, có thể áp dụng vật lí thống kê để nghiên cứu nhiệt động lực học về các quá trình không thuận nghịch (hay nhiệt động lực học không cân bằng).

1.2. Các khái niệm nhiệt động lực học

Một *hệ nhiệt động lực* (còn gọi là *hệ nhiệt động* hay *hệ*) là một vùng được bao kín bởi một biên ảo và biên này có thể cứng hoặc có thể uốn cong. Biên ảo thường trùng với biên vật lí. Người ta cần khái niệm hệ để phân tích tất cả các bài toán nhiệt động lực trên thực tế.

Các hệ được phân loại thành hệ kín, hệ mở và hệ cô lập. *Hệ kín* là một hệ, trong đó không có khối lượng nào giao với biên hệ. Thực tế là một hệ kín không loại trừ khả năng năng lượng đi qua biên hệ hoặc hệ làm thay đổi hình dạng của nó. *Hệ mở* là một hệ, trong đó cả khối lượng và năng lượng được phép truyền qua biên của nó. Hệ mở còn được gọi là *thể tích điều chỉnh*. Loại hệ thứ ba gọi là *hệ cô lập*. Đó là một hệ, trong đó không có cả khối lượng và năng lượng đi qua biên của

nó. Mặc dù hiếm có ví dụ thực tế về hệ cô lập nhưng khái niệm hệ cô lập đặc biệt có ích trong việc phát biểu các nguyên lí của nhiệt động lực học. Để thuận tiện, người ta thường chọn một hệ chỉ gồm một chất hoặc một thiết bị. Nhưng đôi khi người ta có thể chọn một hệ bao gồm một số thiết bị chẳng hạn như một nhà máy điện. Thông qua việc phân tích một hệ phức tạp nhiều thành phần, ta có thể rút ra các kết luận chung về toàn bộ hoạt động của hệ mà không để ý đến hoạt động của bất kì một thành phần riêng nào của hệ.

Tất cả các hệ bao gồm ba yếu tố cơ bản: bề mặt ảo bao quanh hệ gọi là *biên hệ*, thể tích bên trong bề mặt ảo gọi là *thể tích hệ* và bất kì cái gì bên ngoài hệ gọi là *môi trường xung quanh*. Nếu ta nghiên cứu một phần của cả hệ thì phần còn lại gọi là *môi trường xung quanh*. *Bộ điều nhiệt* là một môi trường xung quanh trùm tượng nhất có cùng một số điều kiện của hệ khảo sát (chẳng hạn như các điều kiện không đổi về nhiệt độ, áp suất, thể hóa học....).

Toàn bộ năng lượng hoặc khối lượng đi vào hoặc đi ra khỏi hệ cần phải giao với vùng bề mặt của biên hệ. Khi điều đó xảy ra thì các tính chất bên trong thể tích của hệ có thể thay đổi. Một trong những mục đích nghiên cứu nhiệt động lực học là nhằm liên hệ lượng năng lượng và khối lượng đi vào và đi ra khỏi hệ với những thay đổi tính chất bên trong thể tích của hệ.

Một *tính chất* là bất cứ đặc trưng nào có thể đo được của một hệ. Các ví dụ quen thuộc về tính chất là áp suất, nhiệt độ, thể tích và khối lượng. Còn có các tính chất khác như độ nhớt, môđun đàn hồi, hệ số dẫn nở nhiệt, hệ số ma sát và điện trở suất. Một số tính chất được định nghĩa theo các tính chất khác. Chẳng hạn như mật độ của một chất được định nghĩa là khối lượng của một chất ứng với một đơn vị thể tích.

Một vấn đề quan trọng của nhiệt động lực học là tìm ra các mối liên hệ giữa các tính chất nhiệt động. Các mối liên hệ được biểu diễn bởi các phương trình. Một số phương trình dựa trên cơ sở các phép đo thực nghiệm, còn một số phương trình khác rút ra từ phân tích lý thuyết. Không xét đến nguồn gốc, một mối liên hệ giữa các tính chất y_i ($i = 1, 2, \dots, n$) ở dạng $f(y_1, y_2, \dots, y_n) = 0$ được gọi là một *phương trình trạng thái*.

Các đại lượng vật lí đặc trưng cho trạng thái *vô mô* của hệ như nồng độ, mật độ, số mol, thể tích,... gọi là *thông số vô mô*. Thông số vô mô là hàm của tọa độ của các vật ở bên ngoài hệ và xác định vị trí của các vật ở bên ngoài hệ được gọi là *thông số ngoài*. Do thể tích của hệ được xác định bởi sự phân bố của các vật ở bên

ngoài h_e n_en n_o là m_ôt th_{ông} s_ố ngo_{ài}. Ng_oec l_ai, c_ac *th_{ông} s_ố* tr_{ong} x_ac d_ìn_h s_ự ph_an b_ô tr_{ong} kh_ông g_{ian} v_a ch_{uyển} d_{òng} c_úa c_ac h_at c_úa h_e. Ch_âng h_{ạn} n_hư áp su_at ph_ụ thu_{ộc} v_a x_{ung} l_{ượng} c_úa c_ac h_at c_úa h_e v_a n_{ồng} d_ộ dung d_{ịch} ph_ụ thu_{ộc} v_a s_ự ph_an b_ô c_úa c_ac h_at l_a c_ac th_{ông} s_ố tr_{ong}.

T_ung t_{ác} gi_{ữa} c_ac h_e v_i m_ô th_{ông} qua tr_{ao} d_{ổi} n_{ăng} l_{ượng}, v_a t_hát ch_{ất} s_ẽ l_àm th_{ay} d_{ổi} t_rêng th_{ái} v_i m_ô c_úa h_e. C_ó th_ể ph_an lo_ai c_ac h_im_h th_{úc} t_ung t_{ác} n_{ày} th_ành t_ung t_{ác} n_{hi}et, t_ung t_{ác} c_oh_{oc} v_a t_ung t_{ác} v_at ch_{ât}.

K_{hi} m_ôt h_e v_i m_ô tr_{ao} d_{ổi} n_{ăng} l_{ượng} m_à kh_ông c_ó s_ự th_{ay} d_{ổi} th_{ông} s_ố ngo_{ài} (ch_âng h_{ạn} n_hư th_ể t_ích kh_ông th_{ay} d_{ổi}), ta n_{ói} r_ằng h_e th_{ực} hi_{ên} qu_a tr_{ình} *t_ung t_{ác} n_{hi}et*. Qu_a tr_{ình} n_{ày} kh_ông sin_h c_ông v_a n_{ăng} l_{ượng} tr_{ao} d_{ổi} d_ó đ_{ược} g_{ọi} l_a *n_{hi}et l_{ượng}*.

N_{ếu} m_ôt h_e c_ó *t_ung t_{ác} c_oh_{oc}* v_i c_ac h_e kh_âc th_ì qu_a tr_{ình} tr_{ao} d_{ổi} n_{ăng} l_{ượng} s_ẽ l_àm th_{ay} d_{ổi} c_ac th_{ông} s_ố ngo_{ài}. N_{ếu} tr_{ong} qu_a tr_{ình} t_ung t_{ác} c_oh_{oc}, th_{ông} s_ố ngo_{ài} x th_{ay} d_{ổi} m_ôt l_{ượng} l_a dx th_ì n_{ăng} l_{ượng} tr_{ao} d_{ổi} l_a *c_ông c_oh_{oc} δA* t_i l_èv_i v_i dx

$$\delta A = X dx. \quad (1.1)$$

N_{ếu} dX l_a s_ự th_{ay} d_{ổi} th_ể t_ích dV th_ì X l_a áp su_at p v_a ta c_ó

$$\delta A = -pdV. \quad (1.2)$$

N_{ếu} c_ó n_{hi}eu th_{ông} s_ố ngo_{ài} th_{ay} d_{ổi} th_ì ta c_ó

$$\delta A = \sum_i X_i dx_i, \quad (1.3)$$

trong đ_ó đ_{ại} l_{ượng} X_i đ_{ược} g_{ọi} l_a *l_{ực} su_y r_õng* ứng v_i th_{ông} s_ố ngo_{ài} x_i v_a có b_{ản} ch_{ất} v_at l_i r_{ất} kh_âc nhau ch_ú kh_ông nh_át thi_{ết} l_a l_{ực} theo ngh_ĩa th_{ông} th_{ường}.

T_ung t_{ác} gi_{ữa} c_ac h_e v_i m_ô ho_ac t_ung t_{ác} c_úa h_e v_i m_ô v_a m_{ôi} tr_{ường} x_{ung} quanh l_àm th_{ay} d_{ổi} s_ố h_at c_úa h_e đ_{ược} g_{ọi} l_a *t_ung t_{ác} v_at ch_{ât}*.

T_rên th_{ực} t_ế, qu_a tr_{ình} t_ung t_{ác} c_úa h_e v_i m_ô v_a m_{ôi} tr_{ường} x_{ung} quanh c_ó th_ể d_{òn}g th_{ời} c_ó m_{ặt} c_a hai ho_ac ba l_oai t_ung t_{ác} n_{ói} tr_{ên}.

H_{ai} h_e đ_{ược} g_{ọi} l_a c_ó *tiếp x_{úc} n_{hi}et d_{òng} l_{ực} h_{oc}* v_i nhau n_hu_o như gi_{ữa} ch_úng c_ó m_{ặt} m_{ột} tr_{ong} c_ac t_ung t_{ác} l_a t_ung t_{ác} c_oh_{oc}, t_ung t_{ác} n_{hi}et v_a t_ung t_{ác} v_at ch_{ât}.

T_ung t_{ác} n_{hi}et v_a t_ung t_{ác} v_at ch_{ât} đ_{ược} l_í t_ung h_oá sao cho ch_úng d_ù y_{ếu} d_ể kh_ông l_àm ành h_uòng đ_{ến} c_ac t_{ính} ch_{ất} c_úa h_e n_hu_ong l_{ại} d_ù m_{ạnh} d_ể t_{ạo} ra c_ac h_{iệu} úng c_ó th_ể đ_{ược} ph_{át} hi_{ên} tr_{ong} qu_a tr_{ình} quan s_{át}.

N_{ếu} x_ét b_ộ di_{ều} n_{hi}et n_hư l_a ngu_{ồn} t_{ác} d_{ụng} l_{ên} h_e kh_{ảo} s_{át} b_{ằng} m_ôt trong ba t_ung t_{ác} l_a t_ung t_{ác} c_oh_{oc}, t_ung t_{ác} n_{hi}et v_a t_ung t_{ác} v_at ch_{ât} th_ì b_ộ di_{ều}

nhiệt tương ứng được gọi là *nguồn công*, *nguồn nhiệt* và *nguồn hạt*. Dĩ nhiên, nguồn này lớn hơn hệ khảo sát và nó ở trong trạng thái cân bằng không phụ thuộc vào các ảnh hưởng mà nó tạo ra đối với hệ có tiếp xúc nhiệt động lực học với nó.

Trạng thái của hệ được xác định bởi tập hợp của các tính chất hay thông số vĩ mô độc lập. Chẳng hạn như nhiệt độ, thể tích và áp suất của một khối khí là các thông số vĩ mô cho phép xác định trạng thái của hệ nếu biết hai trong số ba đại lượng đó. Các đại lượng hoàn toàn xác định trạng thái của hệ gọi là các *hàm trạng thái*.

Nếu các thông số của hệ không thay đổi theo thời gian thì trạng thái của hệ được gọi là *trạng thái dừng*. Nếu trong hệ không có bất kì dòng dừng nào do tác dụng của các nguồn từ bên ngoài hệ thì trạng thái dừng của hệ được gọi là *trạng thái cân bằng nhiệt động* (gọi tắt là *trạng thái cân bằng*). Khi hệ vĩ mô nằm ở trạng thái cân bằng nhiệt động thì các thông số vĩ mô đặc trưng cho hệ gọi là các *thông số nhiệt động*.

Các tính chất có thể được phân loại thành *quảng tính* và *cường tính*. Một *quảng tính* là một tính chất phụ thuộc vào quy mô của một hệ hay lượng chất có mặt trong hệ. Nếu một hệ được chia thành n phần (có thể không bằng nhau) thì giá trị của *quảng tính* đối với hệ bằng tổng của các đóng góp từ n phần của hệ. Đối với một *quảng tính* Y tùy ý

$$Y = \sum_{j=1}^n Y_j. \quad (1.4)$$

Chẳng hạn như thể tích V là một *quảng tính*. Người ta thường dùng chữ hoa để kí hiệu các *quảng tính*.

Một *cường tính* là một tính chất không phụ thuộc vào quy mô của một hệ hay lượng chất có mặt trong hệ. Nếu một hệ đơn pha ở cân bằng nhiệt động được chia thành n phần thì giá trị của bất kì một *cường tính* nào đều như nhau đối với tất cả các phần với điều kiện là kích thước của các phần là lớn so với quãng đường tự do trung bình của phân tử, nghĩa là khoảng cách trung bình giữa các phân tử. Nhiệt độ là một ví dụ điển hình của một *cường tính* vì nhiệt độ của tất cả các phần nhỏ của một hệ lớn hơn đều như nhau.

Trong phần lớn trường hợp, có thể thu được giá trị của một *cường tính* y bằng cách chia giá trị của *quảng tính* Y tương ứng cho khối lượng của hệ

$$y = \frac{Y}{m}. \quad (1.5)$$

Chẳng hạn như giữa thể tích V (một quang tính) và thể tích riêng v (một cường tính) có mối liên hệ sau

$$v = \frac{V}{m}. \quad (1.6)$$

Người ta thường dùng chữ thường để kí hiệu các cường tính. Có hai ngoại lệ theo quy ước trên. Nhiệt độ T là cường tính nhưng chúng thường được kí hiệu bằng chữ hoa. Còn khối lượng m là một quang tính nhưng nó thường được kí hiệu bằng chữ thường.

Các tính chất có thể được phân loại thành tính chất vật lí và tính chất nhiệt động. Một *tính chất vật lí* là một tính chất đòi hỏi đặc điểm của một hệ tọa độ bên ngoài để xác định một giá trị quy chiếu của tính chất. Các tính chất vật lí bao gồm vận tốc, động năng, độ cao và thể năng. Vận tốc và độ cao của một hệ có thể được đo đối với một hệ tọa độ cố định tại bề mặt trái đất hoặc một vị trí thuận tiện khác trong khi vận tốc của một chất lưu thường được đo đối với một quy chiếu cố định đối với hệ nhiệt động.

Không giống như các tính chất vật lí, các *tính chất nhiệt động* không đòi hỏi một hệ tọa độ bên ngoài để xác định một giá trị quy chiếu. Các ví dụ về các tính chất nhiệt động là nhiệt độ, áp suất, thể tích và thể tích riêng.

Các tính chất của một hệ chỉ có ý nghĩa khi hệ ở trạng thái cân bằng. Nếu một hệ bị cô lập khỏi môi trường xung quanh của nó và các tính chất của hệ không thay đổi theo thời gian thì hệ ở *trạng thái cân bằng nhiệt động*. Nếu một hệ tồn tại ở trạng thái cân bằng nhiệt động thì các tính chất của hệ chỉ có thể thay đổi nếu có sự thay đổi tính chất của môi trường xung quanh. Cũng có các loại cân bằng khác là cân bằng nhiệt và cân bằng cơ và chúng đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong nhiệt động lực học. *Cân bằng nhiệt* nói đến một điều kiện, trong đó nhiệt độ của một hệ sẽ giữ không đổi khi hệ bị cô lập khỏi môi trường xung quanh của nó. *Cân bằng cơ* ngũ ý rằng các lực của hệ mà đối với các hệ nói chung, chúng thường chỉ gây ra bởi riêng các áp suất trong hệ sẽ giữ không đổi khi hệ bị cô lập khỏi môi trường xung quanh của nó.

Một hệ có thể chuyển từ điều kiện cân bằng này sang điều kiện cân bằng khác chỉ khi nào hệ bị gây nhiễu loạn từ trạng thái cân bằng của nó. Chẳng hạn như nếu chuyển năng lượng từ môi trường xung quanh vào một hệ bao gồm một chất khí thì nhiệt độ của chất khí bắt đầu tăng lên. Nếu chất khí bị giam giữ thì các tính chất khác chẳng hạn như áp suất cũng sẽ bắt đầu thay đổi. Vào cuối quá trình chuyển năng lượng, một điều kiện cân bằng có thể được thiết lập bằng cách cô lập

hệ khỏi môi trường xung quanh của nó. Khi đó, hệ lại có các tính chất xác định. Nếu quá trình chuyển năng lượng xảy ra với một tốc độ hữu hạn giống như trong các quá trình thực thì những độ lệch ra khỏi các điều kiện cân bằng có thể trở nên đáng kể. Do các tính chất của hệ thay đổi với các tốc độ hữu hạn đối với một quá trình thực nên các tính chất đã chỉ ra có thể thay đổi đáng kể từ các giá trị mà chúng sẽ có nếu quá trình chậm đi và các tính chất được phép tiến đến các giá trị cân bằng của chúng tại tất cả các trạng thái trong thời gian năng lượng được thêm vào trong hệ.

Sự biến đổi của một hệ từ trạng thái này sang trạng thái khác được gọi là một *quá trình*. Để minh họa một quá trình đơn giản, ta xem xét lại hệ chất khí trong xilanh ở dưới pittông và giả sử đặt một ngọn lửa phía dưới xilanh sao cho chất khí được làm nóng chậm. Hơn nữa, giả sử pittông bị nén bởi một lực không đổi sao cho sao cho áp suất khí giữ không đổi trong quá trình làm nóng. Khi chất khí bị làm nóng bởi ngọn lửa, nhiệt độ và thể tích của nó tăng lên trong khi áp suất giữ không đổi trong suốt quá trình làm nóng. Giả sử nhiệt độ, áp suất và thể tích của chất khí đều được ghi lại một cách định kì trong quá trình làm nóng. Nhiệt độ, áp suất và thể tích của chất khí ở đầu quá trình ở trạng thái 1 được ghi lại là T_1, p_1 và V_1 và cũng các tính chất đó ở cuối quá trình ở trạng thái 2 là T_2, p_2 và V_2 . Các giá trị tính chất ghi lại có thể mô tả trên các *giản đồ quá trình*. Đó là các biểu diễn bằng đồ thị về những thay đổi của các tính chất diễn ra giữa trạng thái đầu và trạng thái cuối.

Các *giản đồ* quá trình là những sự trợ giúp có giá trị trong việc phân tích các hệ nhiệt động vì chúng cung cấp một hình ảnh trực quan thuận tiện về cách thức làm thay đổi trạng thái trong một quá trình. Khi sử dụng các *giản đồ* quá trình để mô tả một quá trình cần giả thiết rằng hệ thực sự chuyển qua một loạt trạng thái cân bằng như chỉ ra bởi đường cong quá trình. Nói cách khác, hệ sẽ giữ cực kỳ gần với một điều kiện cân bằng trong suốt quá trình. Một quá trình như vậy được gọi là một *quá trình cân bằng* hay *quá trình thuận nghịch*. *Quá trình thuận nghịch* là một quá trình có thể xảy ra theo chiều thuận cũng như theo chiều ngược và khi xảy ra theo chiều ngược, hệ trải qua tất cả các trạng thái cân bằng giống như theo chiều thuận nhưng theo chiều ngược lại. Quá trình thuận nghịch là một quá trình lí tưởng do nó cần phải xảy ra tại một tốc độ vô cùng chậm để hệ giữ cực kỳ gần các điều kiện cân bằng. Các quá trình thực không phải là các quá trình thuận nghịch do chúng xảy ra tại một tốc độ hữu hạn và các yếu tố như sự ma sát, các gradién nhiệt độ trong hệ làm cho hệ thoát khỏi cân bằng. Các quá trình mà chúng

không phải là các quá trình thuận nghịch là các *quá trình không thuận nghịch*. Mặc dù một quá trình thuận nghịch cần phải xảy ra tại một tốc độ vô cùng chậm, khái niệm quá trình thuận nghịch thường có ích trong việc mô tả hoặc phân tích các quá trình thực. Trong nhiệt động lực học thường sử dụng các quá trình, trong đó một tính chất nào đó được giữ không đổi chẳng hạn như các quá trình đẳng tích, đẳng áp và đẳng nhiệt.

Quá trình gọi là *quá trình cân bằng* (hay *quá trình chuẩn tĩnh*) nếu tất cả các thông số của hệ biến đổi vô cùng chậm sao cho hệ luôn luôn nằm ở các trạng thái cân bằng kế tiếp nhau. Quá trình cân bằng là một chuỗi nối tiếp của các trạng thái cân bằng với các thông số xác định và có thể biểu diễn bằng một đường trên hệ trục tọa độ của các thông số. Nếu không được như thế thì quá trình là *quá trình không cân bằng* (hay *quá trình không tĩnh*) và không thể biểu diễn quá trình này trên hệ trục tọa độ của các thông số.

Nếu bằng cách nào đó ta đưa hệ ra khỏi trạng thái cân bằng thì hệ sẽ tự quay trở lại trạng thái cân bằng đó. Quá trình tự hệ quay trở lại trạng thái cân bằng gọi là *quá trình hồi phục* của hệ, còn khoảng thời gian để hệ quay trở lại trạng thái cân bằng gọi là *thời gian hồi phục* τ của hệ. Các thông số khác nhau của hệ có thời gian hồi phục của hệ khác nhau. Dó đó, trong nhiệt động lực học, thời gian hồi phục được chọn sao cho thiết lập được sự cân bằng đối với tất cả các thông số của hệ có sự biến thiên.

Trong các quá trình cân bằng, tốc độ biến thiên $\frac{dx}{dt}$ của thông số x nào đó là rất nhỏ so với tốc độ biến thiên trung bình $\frac{\Delta x}{\tau}$ cũng của thông số đó trong quá trình hồi phục, nghĩa là

$$\frac{dx}{dt} \ll \frac{\Delta x}{\tau}. \quad (1.7)$$

Ngược lại, quá trình trong đó sự biến thiên của thông số x là rất nhanh sao cho $\frac{dx}{dt} \gg \frac{\Delta x}{\tau}$ là quá trình không tĩnh.

Nếu hệ cô lập không phụ thuộc vào trạng thái ban đầu trong một quá trình biến đổi hữu hạn đến trạng thái cuối mà tất cả các thông số của hệ là không đổi theo thời gian thì trạng thái cuối gọi là trạng thái cân bằng. Mặc dù các hạt vật chất cấu thành hệ tiếp tục các chuyển động phức tạp của chúng nhưng trạng thái

cân bằng của hệ là trạng thái đơn giản được xác định bởi một số thông số nào đó chẳng hạn như nhiệt độ và áp suất.

Sự chuyển tự phát của hệ cô lập về trạng thái cân bằng và không bao giờ có thể chuyển tự phát ra khỏi trạng thái cân bằng đó được thừa nhận trong nhiệt động lực học như một tất yếu phù hợp với lí giải của vật lí thống kê về sự tồn tại của một trạng thái xác định duy nhất được hình thành một cách thường xuyên nhất do chuyển động ngẫu nhiên không ngừng của các hạt cấu thành hệ vĩ mô.

Các đại lượng hoàn toàn xác định trạng thái của hệ ở trạng thái cân bằng như nhiệt độ T , áp suất p , nội năng U , entanpi H và entrôpi S là các hàm trạng thái hay các *đại lượng nhiệt động lực học* (hoặc các *đại lượng nhiệt động* hoặc các *thể nhiệt động*). Các đại lượng nhiệt động này là các *biến số trạng thái* hay *biến số nhiệt động*. Khi hệ ở trạng thái cân bằng, một số biến số độc lập cần và đủ để xác định trạng thái này, còn các biến số khác sẽ là hàm của các biến số độc lập đó. Số các biến số độc lập mô tả trạng thái cân bằng nhiệt động của hệ được xác định bằng con đường kinh nghiệm.

Các tính chất thể hiện một số đặc trưng quan trọng cần được nhấn mạnh đặc biệt. Giá trị của bất kì tính chất nào của một hệ tại bất kì trạng thái nào không phụ thuộc vào đường đi hay quá trình sử dụng để tiến đến trạng thái đó. Các tính chất với đặc trưng này gọi là các *hàm điểm*. Khi lấy tích phân từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 đối với vi phân của một hàm điểm X tùy ý, ta có

$$\int_1^2 dX = X_2 - X_1 \quad (1.8)$$

và kết quả này không phụ thuộc vào đường đi nối hai trạng thái 1 và 2. Do tất cả các tính chất nhiệt động là các hàm điểm nên việc lấy tích phân đối với vi phân của bất kì tính chất nào đơn giản là sự khác biệt giữa các giá trị của tính chất đó tính tại các trạng thái đầu và cuối. Chẳng hạn như nếu tính chất đó là thể tích thì ta có

$$\int_1^2 dV = V_2 - V_1. \quad (1.9)$$

Các đại lượng quan trọng khác trong nhiệt động lực học thể hiện các đặc trưng hoàn toàn khác với các hàm điểm. Một đại lượng mà các giá trị của nó phụ thuộc vào đường đi trong một sự thay đổi trạng thái riêng biệt được gọi là một *hàm đường*. Đường đi cần được chỉ rõ trước khi xác định giá trị của một hàm đường.

Các tính chất không thể là hàm đường vì chúng là các đặc trưng có thể đo được của hệ tại một trạng thái cho trước. Giả sử một hàm đường được kí hiệu là Y và vi phân của nó được kí hiệu là δY . Vì phân của một hàm đường (kí hiệu là δ) được kí hiệu khác với vi phân của một hàm điểm (kí hiệu là d). Khi lấy tích phân của đại lượng δY giữa hai trạng thái 1 và 2 tùy ý, ta có

$$\int_1^2 \delta Y \neq Y_2 - Y_1 \quad (1.10)$$

do tích phân của hàm đường Y không thể được xác định chỉ bởi các giá trị của hàm đường tại các trạng thái 1 và 2. Thực tế là các kí hiệu Y_1 và Y_2 là vô nghĩa vì Y là một hàm đường và không thể đánh giá tích phân ở trên nếu không biết đường đi giữa hai trạng thái 1 và 2.

Để phân biệt giữa tích phân của hàm điểm và tích phân của hàm đường, người ta dùng kí hiệu sau cho tích phân của một hàm đường Y tùy ý

$$\int_1^2 \delta Y = Y_{12}, \quad (1.11)$$

trong đó kí hiệu Y_{12} có nghĩa là giá trị của Y đối với quá trình giữa các trạng thái 1 và 2 chỉ có thể được xác định khi biết đường đi giữa các trạng thái này.

Một *chu trình* nhiệt động là một quá trình hoặc một loạt quá trình có các trạng thái đầu và cuối trùng nhau. Đường đi trong bất kì chu trình nào trên một giản đồ quá trình là một đường khép kín. Để chỉ ra tích phân theo một chu trình, người ta sử dụng một vòng tròn trên dấu tích phân. Do các trạng thái đầu và cuối của một chu trình là giống nhau nên sự thay đổi của một tính chất X (một hàm điểm) bất kì cần phải luôn luôn bằng không đối với một chu trình

$$\oint dX = 0. \quad (1.12)$$

Điều ngược lại của kết quả này cũng đúng. Nếu một đại lượng dX được lấy tích phân theo một chu trình bất kì và kết quả bằng không thì đại lượng X là một tính chất.

Tích phân của một hàm đường Y (Y không phải là tính chất) tùy ý theo một chu trình không nhất thiết phải bằng không hay

$$\oint \delta Y \neq 0 \quad (1.13)$$

do giá trị của tích phân phụ thuộc vào đường đi trong chu trình. Thực tế là tích phân trong (1.9) có giá trị khác nhau đối với mỗi một chu trình gồm một loạt các quá trình khác nhau.

Vì phân của một hàm điểm là một vi phân toàn phần. Trong giải tích, người ta thiết lập điều kiện để kiểm tra xem một vi phân có phải là một vi phân toàn phần hay không. Vi phân bậc nhất

$$M(x, y)dx + N(x, y)dy \quad (1.14)$$

là một vi phân toàn phần nếu nó là vi phân du của một hàm $u(x, y)$ liên tục được cho bởi

$$du = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy.$$

Điều đó có nghĩa là

$$\frac{\partial u}{\partial x} = M, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = N.$$

Nếu M và N xác định và có các đạo hàm riêng bậc nhất liên tục thì phép lấy đạo hàm không phụ thuộc vào thứ tự lấy đạo hàm. Do đó,

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)$$

và

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} \quad (1.15)$$

Điều kiện (1.15) là *điều kiện cần và đủ để $Mdx + Ndy$ là một vi phân toàn phần*.

1.3. Đơn vị và thứ nguyên

Một *thứ nguyên* là một tên được đưa ra cho bất cứ một đại lượng nào có thể đo được. Chẳng hạn như thứ nguyên dùng để mô tả khoảng cách giữa hai điểm là chiều dài. Các ví dụ khác về thứ nguyên là lực, khối lượng, thời gian, nhiệt độ và áp suất. Các *đơn vị* là số đo đối với các thứ nguyên. Chẳng hạn như một số đơn vị chung nhất đối với thứ nguyên chiều dài là mét, milimét và kilômét.

Hệ đơn vị quốc tế (gọi tắt là *hệ SI*) là hệ sử dụng rộng rãi nhất trên khắp thế giới trừ Mỹ. Hệ này được chấp nhận phổ biến nhất vì nó dựa trên cơ sở mối liên hệ tháp phan giữa các đơn vị khác nhau. Chẳng hạn như mỗi một đơn vị của chiều dài

liên hệ với các đơn vị chiều dài khác bởi các bội số của 10. Ví dụ như 1 mét (m) tương đương với 100 xentimét (cm) và 1 xentimét (cm) bằng 10 milimét (mm). Đặc tính thập phân làm cho hệ SI phù hợp rất tốt với việc sử dụng trong khoa học và kỹ thuật.

Không đòi hỏi phải duy trì các chuẩn thang đo cho tất cả các đơn vị vì không phải tất cả các đơn vị đều phụ thuộc lẫn nhau. Các đơn vị mà các chuẩn lập lại được duy trì đối với chúng được gọi là các *đơn vị sơ cấp* (*đơn vị gốc*). Các đơn vị mà chúng liên hệ với các đơn vị sơ cấp thông qua các phương trình xác định và do đó không đòi hỏi chuẩn được gọi là các *đơn vị thứ cấp*. Chẳng hạn như một đơn vị thứ cấp của thể tích gọi là lít được xác định theo mét và mét là một đơn vị sơ cấp của chiều dài. Phương trình liên hệ thể tích của một khối lập phương với chiều dài L của cạnh khối lập phương có dạng

$$V = L^3.$$

Một lít là thể tích bị chiếm chỗ bởi một khối lập phương với cạnh có chiều dài 10 cm. Do đó, lít và mét lập phương liên hệ với nhau bởi

$$1 \text{ lít} = (10 \text{ cm})^3 = 10^{-3} \text{ m}^3.$$

Các đơn vị sơ cấp quan trọng trong hệ SI là các đơn vị của khối lượng, chiều dài và thời gian. Lực là một đơn vị thứ cấp và định nghĩa của lực rút ra từ định luật thứ hai của Newton đối với một hệ có khối lượng không đổi

$$F = ma. \quad (1.16)$$

Đơn vị của khối lượng trong hệ SI là kilôgam (kg) và đơn vị của lực là niuton (N). 1N là lực cần để làm cho một khối lượng là 1 kg có gia tốc là 1 m/ s² hay

$$1\text{N} \equiv 1\text{kg}\cdot\text{m/s}^2.$$

1.4. Áp suất

Áp suất được định nghĩa như là một lực pháp tuyến ứng với một đơn vị diện tích tác dụng lên bề mặt của một hệ. Đối với các hệ chất lưu (chất lỏng hoặc chất khí), áp suất trên bề mặt bên trong của bình chứa chất lưu là do ảnh hưởng tích lũy của các phân tử riêng biệt va chạm với các thành phần gây ra một lực pháp tuyến trên bề mặt. Đối với một chất lưu ở trạng thái cân bằng, áp suất được định nghĩa bởi phương trình

$$p = \frac{dF_n}{dA}, \quad (1.17)$$

trong đó vi phân diện tích dA là diện tích bề mặt nhỏ nhất mà đối với nó các ảnh hưởng của chất lưu là giống như các ảnh hưởng đối với một môi trường liên tục. Kí hiệu dF_n biểu diễn lực pháp tuyến toàn phần gây ra bởi chất lưu trên diện tích dA . Lực pháp tuyến ứng với một đơn vị diện tích trong một chất rắn thường được gọi là ứng suất pháp tuyến mà không gọi là áp suất. Theo (1.17), các đơn vị của áp suất là các đơn vị của lực ứng với một đơn vị diện tích. Trong hệ SI, các đơn vị của áp suất thường là N/m^2 hay pascal (Pa) trong đó

$$1\text{ Pa} \equiv 1\text{ N/m}^2.$$

Trong Bảng 1.1 đưa ra hệ số chuyển đổi giữa các đơn vị khác nhau của áp suất được sử dụng trong nhiệt động lực học.

Bảng 1.1. Hệ số chuyển đổi giữa các đơn vị áp suất khác nhau

Đơn vị	Pa	bar	kgf/cm ²	mm Hg	mm H ₂ O
1 Pa	1	10^{-5}	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$7,5024 \cdot 10^{-3}$	0,102
1 bar	10^5	1	1,02	$7,5024 \cdot 10^2$	$1,02 \cdot 10^{-4}$
1 kgf/cm ²	$9,8067 \cdot 10^4$	0,98067	1	735	10^4
1 mm Hg	133	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^3$	1	13,6
1 mm H ₂ O	9,8067	$9,8067 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$7,35 \cdot 10^{-2}$	1

1.5. Nhiệt độ và nguyên lí số không của nhiệt động lực học

Nhiệt độ thường được cho là một số đo về “độ nóng” hay “độ lạnh” của một chất do một vật với nhiệt độ cao hơn so với vật khác được cho là nóng hơn. Các từ nóng và lạnh mang tính chủ quan và khác với các thuật ngữ mang tính định lượng.

Một cách để gắn ý nghĩa vật lí cho nhiệt độ là liên hệ nhiệt độ của một hệ với chuyển động của các phân tử tạo nên hệ. Khi nhiệt độ tăng, chuyển động của phân tử cũng tăng. Thực tế là khi nhiệt độ tăng, vận tốc trung bình của các phân tử cũng tăng. Do quan sát mang tính định tính này, người ta hi vọng rằng tại nhiệt độ cao, các phân tử hơi nước có một vận tốc tương đối cao. Khi nhiệt độ của hơi nước giảm, vận tốc trung bình của các phân tử cũng giảm. Sự làm lạnh tiếp tục đối với hơi nước dẫn đến sự ngưng tụ thành chất lỏng và cuối cùng sự làm lạnh tiếp làm cho chất lỏng trở thành băng đá. Trong suốt toàn bộ quá trình làm lạnh, vận tốc trung bình của các phân tử đều giảm.

Một cách khác để gắn ý nghĩa vật lí cho nhiệt độ của một vật là tiến hành một thực nghiệm đơn giản và rút ra định luật nhằm tổng kết các kết quả thực nghiệm.

Giả sử cho một nhiệt kế tiếp xúc với một vật và nhiệt kế được phép传递 đến sự cân bằng nhiệt với vật. Số chỉ của nhiệt kế (chẳng hạn như chiều dài của cột thủy ngân trong một nhiệt kế thủy ngân) được ghi lại. Sau đó, nhiệt kế được đặt tiếp xúc với một vật thứ hai và sau khi đạt được sự cân bằng nhiệt, người ta lại ghi lại số chỉ của nhiệt kế. Nếu hai số chỉ của nhiệt kế là như nhau, ta kết luận rằng nhiệt độ của hai vật là như nhau. Kết luận này có thể xem như hiển nhiên nhưng nó không thể rút ra từ các nguyên lí cơ bản khác. Nó được phát biểu sau khi các nguyên lí thứ nhất và thứ hai của nhiệt động lực học đã được thiết lập và được gọi là *nguyên lí số không của nhiệt động lực học*. Nội dung của nguyên lí này như sau:

Khi hai vật có cùng nhiệt độ với vật thứ ba thì chúng có nhiệt độ bằng nhau.

Nguyên lí số không chỉ đề cập đến sự bằng nhau của nhiệt độ và không nhằm xác định các giá trị bằng số của nhiệt độ. Nhiệt độ đo được bằng nhiệt kế trong thực nghiệm chỉ ra trên đây có thể được xác định bằng cách thiết lập một hệ các nhiệt độ chuẩn lặp lại được mà trạng thái nhiệt của các vật khác có thể được so sánh với chúng. Một khi thiết lập được thang nhiệt độ chuẩn, người ta có thể xác định nhiệt độ của các chất khác nhau.

Các nhiệt kế không phải là các dụng cụ đo nhiệt độ duy nhất. Các *tecmisto* và *nhiệt kế điện trở* là các dụng cụ được định cỡ sao cho điện trở của một phần tử bán dẫn liên hệ với nhiệt độ của một vật. Các *cặp nhiệt điện* có thể dùng để đo nhiệt độ bằng cách liên hệ hiệu điện thế sinh ra giữa hai kim loại khác nhau với nhiệt độ của chỗ nối giữa hai kim loại. Nhiệt độ cũng có thể được xác định bằng cách đo áp suất của một chất khí trong một bình chứa có thể tích không đổi như trong một *nhiệt kế khí*.

Thang nhiệt độ tuyệt đối được xác định sao cho nhiệt độ không tương ứng với một trạng thái lí thuyết không phải của chuyển động phân tử nào của chất. Trong hệ SI, thang nhiệt độ tuyệt đối là *thang Kelvin* trong đó đơn vị của nhiệt độ là độ kelvin (K). Trong thang Kelvin, không thể có nhiệt độ âm. Điều này chỉ có thể chứng minh một cách chặt chẽ sau khi đưa vào tính chất nhiệt động gọi là entrôpi.

Người ta đưa vào một số thang nhiệt độ trước khi thiết lập các nguyên lí của nhiệt động lực học và trước khi họ biết rằng tất cả các chất đều có cấu tạo từ các phân tử. Các thang nhiệt độ ban đầu lựa chọn một cách tùy ý các nhiệt độ quy chiếu tương ứng với các điểm trạng thái có thể dễ dàng lặp lại. Hai nhiệt độ quy chiếu được sử dụng rộng rãi nhất là điểm sôi của nước tại áp suất 1 atm và điểm ba của nước mà ở đó cùng tồn tại các pha rắn, lỏng và hơi ở trạng thái cân bằng.

Thang nhiệt độ của hệ SI trên cơ sở hai trạng thái quy chiếu này gọi là *thang Celsius*, trong đó đơn vị nhiệt độ là độ celsius ($^{\circ}\text{C}$). Nhiệt độ celsius được chọn cho điểm sôi của nước là 100°C và điểm ba của nước được chọn là 0°C . Do đó,

thang Celsius được chia thành 100 phần bằng nhau giữa điểm ba và điểm sôi của nước. Nhiệt độ Celsius liên hệ với nhiệt độ nhiệt động lực học hay nhiệt độ tuyệt đối đo bằng độ Kelvin bởi hệ thức

$$K = ^\circ C + 273,16^\circ. \quad (1.18)$$

Từ đó suy ra rằng nhiệt độ không tuyệt đối là $-273,16^\circ$. Các nhiệt độ âm tồn tại đối với thang Celsius nhưng các nhiệt độ trong thang nhiệt độ tuyệt đối luôn luôn dương.

Nếu hai hệ cô lập A và B tiếp xúc với nhau thì hệ tổng cộng $A + B$ vẫn nằm trong trạng thái cân bằng như trước hoặc chuyển về một trạng thái cân bằng khác. Nói cách khác, các hệ A và B ở trong trạng thái cân bằng nhiệt với nhau. Nếu thiết lập sự tiếp xúc nhiệt giữa hai hệ A và B cô lập, sự cân bằng trong các hệ sẽ không thay đổi hoặc bị phá vỡ. Tuy nhiên, sau một thời gian nào đó, các hệ A và B sẽ chuyển tới một trạng thái cân bằng mới. Ta nói rằng các hệ A và B *cân bằng nhiệt* với nhau.

Dễ dàng suy ra tính chất bắc cầu của sự cân bằng nhiệt. Nếu A cân bằng nhiệt với B và B cân bằng nhiệt với C thì A cân bằng nhiệt với C . Đó cũng là một cách phát biểu nguyên lý số không của nhiệt động lực học.

Để đặc trưng cho trạng thái cân bằng của hệ, ngoài các thông số ngoài, ta cần có một đại lượng khác đặc trưng cho trạng thái nội tại của hệ gọi là *nhiệt độ* T . Nhiệt độ biểu thị trạng thái của hệ cân bằng, có cùng trị số ở mọi phân cấu thành hệ cân bằng phức tạp và là một thông số nhiệt động cân bằng cường tính. Khi hai hệ cân bằng A và B có nhiệt độ T_A và T_B tiếp xúc nhiệt với nhau, do kết quả trao đổi năng lượng, hệ tổng cộng $A + B$ sẽ ở trong trạng thái cân bằng được đặc trưng bởi nhiệt độ T . Nhiệt độ này là như nhau đối với các hệ A và B khi chúng tiếp xúc nhiệt với nhau hay sau đó chúng không còn tiếp xúc nhiệt với nhau nữa.

Sau này, ta cho rằng tất cả các thông số trong (như áp suất, năng lượng,...) của hệ cân bằng là hàm của các thông số ngoài (như thể tích, cường độ của trường lực,...) và nhiệt độ. Năng lượng của hệ cân bằng là hàm của nhiệt độ và các thông số ngoài. Do đó, ta có thể biểu diễn các thông số trong khác như là hàm các thông số ngoài và năng lượng.

Nhiệt độ được xác định như một đại lượng cho phép mô tả sự cân bằng nhiệt giữa các vật có tiếp xúc nhiệt với nhau. Nếu T_1 và T_2 là các nhiệt độ của hai vật thì hệ thức $T_1 = T_2$ có nghĩa là hai vật cân bằng nhiệt với nhau. Nếu $T_1 > T_2$ thì khi hai

vật tiếp xúc nhiệt với nhau, T_1 sẽ giảm đi, còn T_2 tăng lên. Rõ ràng là nếu $T_1 = T_2$ và $T_2 = T_3$, thì $T_1 = T_3$.

Nhiệt độ nhiệt động lực học là một đại lượng đo được, không phụ thuộc vào tính chất của bất kì một vật nào và được xác định trên cơ sở nguyên lí thứ hai của nhiệt động lực học.

1.6. Nhiệt lượng

Khi hệ nhiệt động trao đổi năng lượng với môi trường xung quanh kèm theo sự thay đổi của các thông số ngoài thì năng lượng trao đổi gọi là *công*. Nếu quá trình trao đổi năng lượng không làm thay đổi thông số ngoài thì năng lượng trao đổi gọi là *nhiệt lượng*.

Nhiệt truyền từ vật nóng hơn sang vật lạnh hơn. Tác dụng của sự truyền nhiệt lượng là làm cho nhiệt độ của vật tăng lên mà không làm thay đổi trạng thái vật lí của vật. Tuy nhiên, còn có trường hợp vật nhận nhiệt lượng mà nhiệt độ của vật không đổi nhưng trạng thái vật lí của vật thay đổi, chẳng hạn như quá trình bay hơi của chất lỏng.

Ngay cả khi không có sự chuyển khối lượng qua biên của một hệ, năng lượng có thể được chuyển qua biên bằng hai cơ chế khác nhau là truyền nhiệt và tương tác công. Sự chuyển năng lượng qua biên do sự chênh lệch nhiệt độ giữa hệ và môi trường xung quanh của nó được gọi là *sự truyền nhiệt*. *Nhiệt lượng* là lượng nhiệt được truyền đi. Việc nghiên cứu sâu về sự truyền nhiệt vượt ra khỏi khuôn khổ của giáo trình này và hầu hết các lĩnh vực kỹ thuật nghiên cứu sự truyền nhiệt trong một giáo trình riêng.

Mặc dù một nghiên cứu định lượng về sự truyền nhiệt là rất phức tạp, một số vấn đề chung về sự truyền nhiệt là rất quan trọng để hiểu được nhiệt động lực học. Sự truyền nhiệt có thể xảy ra theo ba cách khác nhau là sự dẫn, sự đối lưu và sự bức xạ. *Sự dẫn* chủ yếu xảy ra qua chất khí, *sự đối lưu* xảy ra trong các chất lưu trong lúc *sự bức xạ* là một hiện tượng sóng điện từ, trong đó năng lượng có thể được chuyển qua các chất trong suốt và thậm chí qua chân không. Mặc dù ba cách truyền nhiệt này là rất khác nhau, chúng có một yếu tố chung là tất cả ba cách truyền nhiệt đều xảy ra qua biên của một hệ do sự chênh lệch nhiệt độ giữa hệ và môi trường xung quanh.

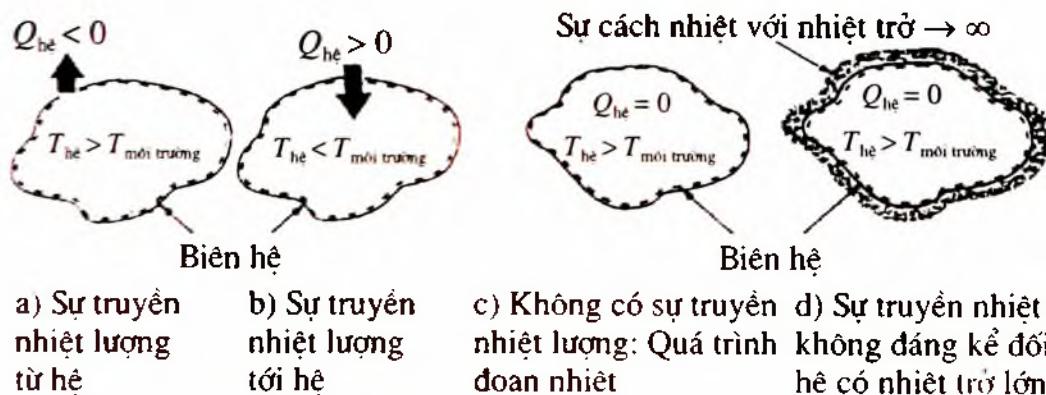
Nói chung, tốc độ truyền nhiệt tăng khi sự chênh lệch nhiệt độ giữa hệ và môi trường xung quanh của nó tăng và tiến đến không khi sự chênh lệch nhiệt độ tiến đến không. Còn có những yếu tố khác ảnh hưởng đến tốc độ truyền nhiệt. Chẳng

hạn như *nhiệt trở* tại biên. Vì điện trở liên hệ dòng điện chạy qua vật liệu với hiệu điện thế giữa hai đầu vật liệu nên nhiệt trở liên hệ dòng nhiệt truyền qua vật liệu với sự chênh lệch nhiệt độ giữa hai đầu vật liệu. Các chất với giá trị cao của nhiệt trở gọi là các *chất cách nhiệt*, còn các chất với giá trị nhỏ của nhiệt trở gọi là các *chất dẫn nhiệt*. Khi nhiệt trở tăng đối với một sự chênh lệch nhiệt độ đã cho giữa hệ và môi trường xung quanh, tốc độ truyền nhiệt qua biên giảm. Việc đặt một vật liệu cách nhiệt trên biên của một hệ là một cách làm tăng nhiệt trở và bằng cách đó làm giảm tốc độ truyền nhiệt qua bề mặt biên của một hệ.

Trong nhiều trường hợp, sự cản trở dòng nhiệt là lớn hoặc sự chênh lệch nhiệt độ là nhỏ đến mức có thể bỏ qua tốc độ truyền nhiệt qua một biên hệ. Khi không có sự truyền nhiệt qua biên của một hệ, ta nói rằng hệ trải qua một quá trình *đoạn nhiệt*. Một quá trình đoạn nhiệt khác với một quá trình đẳng nhiệt, trong đó hệ giữ nhiệt độ không đổi.

Sự truyền nhiệt xảy ra từ vùng có nhiệt độ cao tới vùng có nhiệt độ thấp hơn. Do đó, hướng truyền nhiệt là tới một hệ có nhiệt độ thấp hơn so với môi trường xung quanh của nó và từ một hệ có nhiệt độ cao hơn so với môi trường xung quanh của nó. Do sự truyền nhiệt là chuyển động có hướng về bản chất, việc thiết lập một quy ước dấu là cần thiết để xác định hướng truyền nhiệt. Sự truyền nhiệt đi tới hệ được lấy dấu dương, còn sự truyền nhiệt ra khỏi hệ được lấy dấu âm. Quy ước dấu cho sự truyền nhiệt hay nhiệt lượng được minh họa trên Hình 1.1.

Do sự truyền nhiệt là một sự chuyển năng lượng nên sự truyền nhiệt hay nhiệt lượng có đơn vị của năng lượng. Trong hệ SI, đơn vị của năng lượng là *jun* (J) và $1\text{J} = 1\text{W.s} = 1\text{N.m}$. Nhiệt lượng được kí hiệu là Q và nhiệt lượng ứng với một đơn vị khối lượng được kí hiệu là q . Đơn vị chung đối với q là kilojun trên kilogram (kJ/kg) trong hệ SI. Tốc độ truyền nhiệt qua một biên là sự truyền nhiệt trong một đơn vị thời gian và được kí hiệu bởi \dot{Q} . Đơn vị của \dot{Q} là oát (W).



Hình 1.1. Sự truyền nhiệt giữa hệ và môi trường xung quanh

Sự truyền nhiệt là một cơ chế chuyển năng lượng và không phải là một tính chất. Do đó, một hệ không chứa nhiệt ở bất cứ trạng thái nào. Sự truyền nhiệt có thể được gắn với một quá trình riêng chỉ giữa trạng thái này và trạng thái khác và nó có thể được đồng nhất với một sự chuyển năng lượng chỉ qua biên của hệ. Hơn nữa, sự truyền nhiệt không phải là một tính chất và ta chỉ có thể biết sự truyền nhiệt trong một quá trình riêng nếu biết được quá trình. Sự truyền nhiệt trong một quá trình cụ thể từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 được kí hiệu là Q_{12}

$$\int_1^2 \delta Q = Q_{12}. \quad (1.19)$$

Khi không có các dạng chuyển năng lượng khác qua biên hệ, sự truyền nhiệt tới một hệ làm tăng mức năng lượng của hệ. Tương tự, sự truyền nhiệt ra khỏi hệ làm giảm năng lượng toàn phần của hệ. Một khi xảy ra sự truyền nhiệt qua biên hệ, có thể phát hiện ảnh hưởng của nó lên trạng thái của hệ thông qua sự thay đổi tính chất của hệ.

1.7. Công

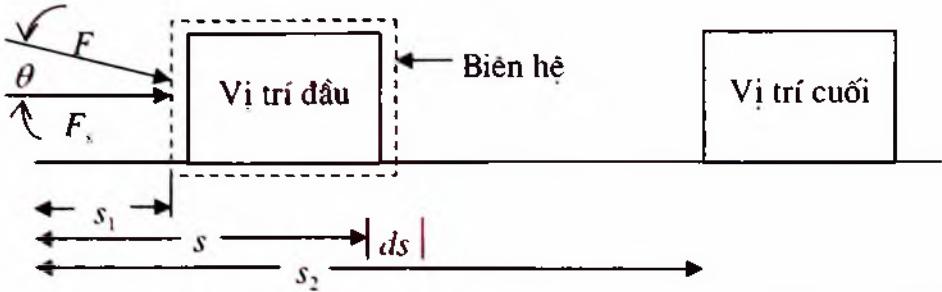
Trong nhiệt động lực học, một *tương tác công* được định nghĩa là sự chuyển năng lượng qua biên của một hệ và sự chuyển này tương đương với một lực tác dụng qua một khoảng cách. Công được kí hiệu là A . Người ta quy ước rằng công do hệ nhận được mang dấu dương và công do hệ sinh ra mang dấu âm. Lưu ý rằng quy ước dấu đối với công giống như quy ước dấu đối với nhiệt lượng ở chỗ một nhiệt lượng dương chỉ ra năng lượng *đi vào* trong hệ, còn một công dương cũng chỉ ra năng lượng *đi vào* trong hệ. Quy ước dấu này đối với công được lựa chọn sao cho công sinh ra ở đầu ra của một hệ là dương.

Nếu ta dùng một lực F như chỉ ra trên Hình 1.2 để dịch chuyển một vật qua khoảng cách vi phân ds thì độ lớn của công vi phân δA sinh ra bằng

$$\delta A = -F_s ds = -F \cos \theta ds, \quad (1.20)$$

trong đó θ là góc giữa lực F và độ dịch chuyển ds . Nếu vật trên Hình 1.2 được dịch chuyển từ vị trí ban đầu s_1 đến vị trí cuối cùng s_2 , thì công sinh ra trong quá trình bằng

$$A_{12} = -\int_1^2 \delta A = -\int_1^2 F_s ds = -\int_1^2 F \cos \theta ds. \quad (1.21)$$



Hình 1.2. Công sinh ra bởi một lực tác dụng trên một khoảng cách

Lưu ý rằng các biểu thức (1.20) và (1.21) chỉ cung cấp độ lớn của công sinh ra do tác dụng của lực trên khoảng cách và chỉ có thể xác định được dấu của công nếu chọn được hệ và biết được hướng của lực liên quan đến độ dài. Chẳng hạn như trên Hình 1.2, lực tác dụng theo hướng dịch chuyển của hệ. Do đó, hệ sinh công và theo quy ước dấu, công này mang dấu âm. Tương tự, nếu lực tác dụng theo hướng ngược với hướng dịch chuyển thì công do hệ nhận được từ môi trường xung quanh và công này mang dấu dương. Như vậy, các biểu thức đối với công trong phần này chỉ cho biết độ lớn của công, còn dấu của công phụ thuộc vào điều kiện cụ thể của quá trình.

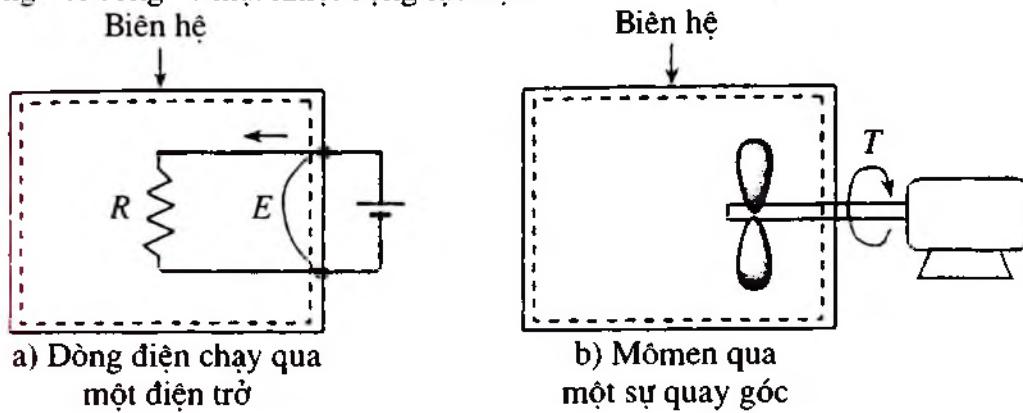
Giống như nhiệt lượng, công là một cơ chế chuyển năng lượng mà không phải là một tính chất nhiệt động. Do đó, công là một hàm đường và giá trị của nó phụ thuộc vào đường đi cụ thể diễn ra trong quá trình. Chẳng hạn như nếu đường đi như minh họa trên Hình 1.2, trong đó lực F và góc θ là không đổi trong suốt quá trình dịch chuyển thì khi đó độ lớn của công do ngoại lực sinh ra trên vật bằng

$$A_{12} = - \int_1^2 F \cos \theta ds = -F \cos \theta (s_2 - s_1). \quad (1.22)$$

Nếu độ lớn của công, góc θ hoặc đường đi thay đổi trong quá trình thì khi đó biểu thức đối với công sẽ khác với biểu thức (1.22). Tính chất này là đặc trưng cho một hàm đường. Do công không phải là một tính chất và chỉ có thể được xác định tại biên của hệ nên việc đề cập đến một hệ cụ thể như là chứa công là không chính xác. Một khi một tương tác công xảy ra tại biên của một hệ, ảnh hưởng của nó được phản ánh bởi những thay đổi trong các dạng năng lượng khác.

Công có đơn vị của năng lượng. Trong hệ SI, đơn vị của công là jun (J). Công ứng với một đơn vị khối lượng được ký hiệu là w và đơn vị của nó là kilojun trên kilogram (kJ/kg).

Có các ví dụ khác về các tương tác công tại biên của một hệ mà không sẵn có một lực xác định tác dụng trên một khoảng cách. Một ví dụ điển hình được chỉ ra trên Hình 1.3.(a), trong đó một nguồn cung cấp điện áp ở bên ngoài một hệ nhiệt động được nối với một điện trở ở bên trong hệ. Trong ví dụ này, nguồn cung cấp điện áp sinh ra một dòng điện chạy qua điện trở. Trong lúc không có một lực xác định nào tác dụng trên một khoảng cách, cần có một lực điện để dịch chuyển các điện tử trong mạch điện. Do đó, một dòng điện qua biên của một hệ là tương đương với công về mặt nhiệt động lực học.



Hình 1.3. Các ví dụ về (a) công điện và (b) công trực

Biểu thức đối với độ lớn của *công điện* sinh ra trên hệ khi cường độ dòng điện là I , hiệu điện thế là ε và quá trình xảy ra giữa thời điểm ban đầu t_1 và thời điểm cuối t_2 bằng

$$A_{12} = \int_1^2 \varepsilon I dt. \quad (1.23)$$

Nếu cường độ dòng điện và hiệu điện thế giữ không đổi trong quá trình thì độ lớn của công điện có dạng

$$A_{12} = \varepsilon I (t_2 - t_1). \quad (1.24)$$

Một ví dụ khác về công được minh họa trên Hình 1.3.(b), trong đó một động cơ quay một trục và một phần trục này nằm trong một hệ nhiệt động. Trục quay tương đương với một lực tác dụng trên một khoảng cách do trục có thể được sử dụng để tăng trọng lượng khi có mặt trọng trường của trái đất. Nếu mômen quay trục là T và góc quay của trục là $d\theta$ thì độ lớn của *công trực* sinh ra trên hệ do sự quay trục bằng

$$A_{12} = \int_1^2 T d\theta. \quad (1.25)$$

Công trực chỉ có thể tính được nếu biết mối liên hệ giữa mômen và độ dịch chuyển góc. Trong trường hợp quay với mômen không đổi, biểu thức của công trực trở thành

$$A_{12} = T \int_1^2 d\theta = T(\theta_2 - \theta_1). \quad (1.26)$$

Các trực quay thường có mặt trong các hệ nhiệt động do nhiều hệ cơ học truyền năng lượng nhờ các trực quay. Các động cơ, bơm, máy nén, tuabin và nhiều thiết bị khác truyền công có ích nhờ các trực quay.

Một ví dụ khác thường sử dụng trong nhiệt động lực học là một chất khí trong một xilanh có pítông như chỉ ra trên Hình 1.4. Biên hệ bao quanh chất khí và biên có thể mở rộng hoặc co lại cùng với chất khí khi pítông di chuyển. Giả sử áp suất của chất khí là p và thể tích của chất khí là V . Nếu pítông dịch chuyển đi một khoảng cách ds là một quá trình chuẩn cân bằng thì công do chất khí sinh ra trong quá trình bằng

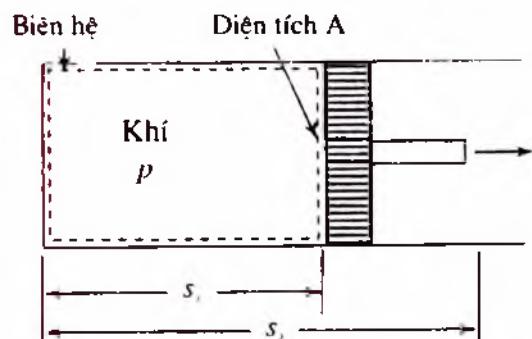
$$\delta A = -F_s ds = -pSds = -pdV \quad (1.27)$$

và công cho một sự dịch chuyển hữu hạn của pítông gọi là công thể tích từ trạng thái 1 đến trạng thái 2 bằng

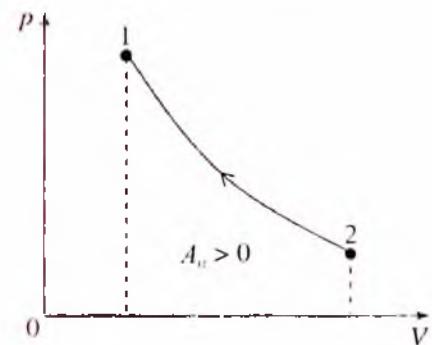
$$A_{12} = - \int_1^2 \delta A = - \int_1^2 pdV. \quad (1.28)$$

Do công là một hàm đường, chỉ có thể tính được tích phân (1.28) nếu biết đường đi hay sự phụ thuộc của áp suất vào thể tích trên đường đi giữa hai trạng thái.

Công thể tích sinh ra trong sự dãn nở hoặc nén của một hệ bằng diện tích dưới đường cong $p-V$ như minh họa trên Hình 1.5. Nếu biên hệ mở rộng thì khi đó công do hệ sinh ra trên môi trường xung quanh và công thể tích của hệ là âm. Nếu thể tích của hệ giảm thì công sinh ra trên hệ và giá trị công của hệ là dương.



Hình 1.4. Công bao hàm chuyển động của một biên hệ



Hình 1.5. Giải thích đồ thị của công thể tích $-pdV$ trên giản đồ quá trình $p-V$

Đối với một hệ ở trạng thái cân bằng, cần phải không có các lực gây mất cân bằng giữa hệ và môi trường xung quanh của nó. Điều kiện này nhất thiết đòi hỏi rằng quá trình mà hệ trải qua xảy ra với tốc độ vô cùng chậm. Nếu thỏa mãn các điều kiện này thì quá trình là *chuẩn tĩnh* hay *thuận nghịch* và bất kì công nào sinh ra trong quá trình đều được gọi là *công thuận nghịch*. Một ví dụ về công này là công thể tích sinh ra trong sự dãn nở chậm. Nếu công không được sinh ra một cách thuận nghịch thì nó được gọi là *công không thuận nghịch*.

Công suất được định nghĩa là công ứng với một đơn vị thời gian cắt biên. Công suất được kí hiệu là \dot{A}

$$\dot{A} \equiv \frac{\delta A}{dt}. \quad (1.29)$$

Khi một lực tác dụng qua một khoảng cách thì khi đó công suất sinh ra bằng

$$\dot{A} \equiv \frac{\delta A}{dt} = F \cdot \frac{ds}{dt}, \quad (1.30)$$

trong đó $\frac{ds}{dt}$ là vận tốc của biên. Từ biểu thức (1.24) của công điện suy ra biểu thức của công suất sau

$$\dot{A} \equiv \frac{\delta A}{dt} = \varepsilon l. \quad (1.31)$$

Khi một trục quay được một góc thì công suất trục bằng

$$\dot{A} \equiv \frac{\delta A}{dt} = T \frac{d\theta}{dt} = T\omega, \quad (1.32)$$

trong đó ω là vận tốc góc của trục. Từ (1.27) suy ra công suất phát sinh trong sự dãn biên hệ

$$\dot{A} \equiv \frac{\delta A}{dt} = -pA \frac{ds}{dt}. \quad (1.33)$$

Do công và nhiệt lượng là các cơ chế chuyển năng lượng nên các đơn vị của nhiệt lượng và công trong hệ SI đều là jun (J). Các đơn vị của công suất hay năng lượng ứng với một đơn vị thời gian là jun trên giây (J/s) hay oát (W)

$$1 W = 1 J/s.$$

Các biểu thức chung đối với công và công suất được tổng kết trong Bảng 1.2.

Bảng 1.2. Các biểu thức chung đối với công và công suất

Các dạng công	Công	Công suất
Công lực – độ dịch chuyển	$A_{12} = \int_1^2 F_s ds$ (1.21)	$\dot{A} = F_s \frac{ds}{dt}$ (1.30)
Công điện	$A_{12} = \int_1^2 \varepsilon I dt$ (1.23)	$\dot{A} = \varepsilon I$ (1.31)
Công trực	$A_{12} = \int_1^2 T d\theta$ (1.25)	$\dot{A} = T \omega$ (1.32)
Công thể tích	$A_{12} = - \int_1^2 p dV$ (1.28)	$\dot{A} = -p A \frac{ds}{dt}$ (1.33)

Trong Bảng 1.3. đưa ra hệ số chuyển đổi giữa các đơn vị khác nhau của công và nhiệt lượng được sử dụng trong nhiệt động lực học.

**Bảng 1.3. Hệ số chuyển đổi giữa các đơn vị khác nhau
của công và nhiệt lượng**

Đơn vị	J	erg	kgf.m	kcal	kWh
1 J	1	10^{-7}	0,101972	$2,38846 \cdot 10^4$	$2,7778 \cdot 10^{-7}$
1 erg	10^{-7}	1	$10,1972 \cdot 10^9$	$23,8846 \cdot 10^{-12}$	$27,778 \cdot 10^{-15}$
1 kgf.m	9,80665	$98,0665 \cdot 10^6$	1	$2,34228 \cdot 10^{-3}$	$2,724 \cdot 10^{-3}$
1 kcal	4186,8	$41,868 \cdot 10^9$	426,935	1	$1,163 \cdot 10^{-3}$
1 kWh	$3,6 \cdot 10^6$	$36 \cdot 10^{12}$	867,098	859,845	1

BÀI TẬP CHƯƠNG I

1.1. Giải thích sự khác nhau giữa các thuật ngữ trong từng cặp sau

- a. thứ nguyên, đơn vị
- b. hàm điểm, hàm đường
- c. hệ kín, hệ mở
- d. đơn vị sơ cấp, đơn vị thứ cấp
- e. công, công suất
- f. đoạn nhiệt, đằng nhiệt

1.2. Hãy định nghĩa một cách ngắn gọn các thuật ngữ sau

- | | |
|--------------------------|-------------------|
| a. tính chất | b. quá trình |
| c. chu trình | d. hệ nhiệt động |
| e. môi trường xung quanh | f. hệ cô lập |
| g. sự cân bằng | h. tương tác công |
| i. sự truyền nhiệt | j. nhiệt độ |
| k. đoạn nhiệt | l. dẫn nhiệt |

1.3. Hãy đổi các đơn vị sau

- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| a. 20°C theo kenvin | b. 70K theo độ C |
| c. 400K theo độ C | d. 250°F theo độ C |
| e. 100°F theo độ R | f. 800°F theo kenvin |
| g. -50°F theo độ C | |

1.4. Tính nhiệt độ của một vật khi các nhiệt kế Fahrenheit và Celsius chỉ cùng một giá trị nhiệt độ của vật. Khi sự truyền nhiệt xảy ra qua một bức tường một chiều cứng, tốc độ truyền nhiệt ứng với một đơn vị diện tích bề mặt q'' tỉ lệ thuận với sự chênh lệch nhiệt độ ΔT qua tường và tỉ lệ nghịch với nhiệt trở R của tường $q'' = \frac{\Delta T}{R}$.

Giả sử sự chênh lệch nhiệt độ qua tường được duy trì ở nhiệt độ không đổi là 100°C . Xác định tốc độ truyền nhiệt qua tường nếu tường làm bằng các vật liệu:

- đồng với $R = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2/\text{W}$
- nhôm với $R = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ K.m}^2/\text{W}$
- thép không gỉ $R = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ K.m}^2/\text{W}$
- gạch với $R = 0,38 \text{ K.m}^2/\text{W}$
- gỗ với $R = 4,2 \text{ K.m}^2/\text{W}$
- li e với $R = 12,8 \text{ K.m}^2/\text{W}$
- thủy tinh sợi $R = 14 \text{ K.m}^2/\text{W}$
- nhựa xốp cách nhiệt stirofom với $R = 19,2 \text{ K.m}^2/\text{W}$

Đánh giá xem vật liệu nào là chất dẫn nhiệt tốt và vật liệu nào là chất cách nhiệt tốt?

- 1.5.** Xác định công đòi hỏi để nén một lò xo đàn hồi một đoạn là 85 mm nếu hệ số đàn hồi của lò xo là $5 \cdot 10^4$ N/m.
- 1.6.** Tính công đòi hỏi để di chuyển một vật theo phương ngang một khoảng cách là 30 m với một lực không đổi là 850 N nghiêng phía trên phương ngang một góc là 30° .
- 1.7.** Tính công đòi hỏi để di chuyển một vật theo phương ngang một đoạn là 30 m với một lực nghiêng phía trên phương ngang một góc là 45° . Lực F thay đổi cùng với độ dịch chuyển x của vật theo phương trình $F = 200x + 0,1x^2$, trong đó F được đo bằng N và x được đo bằng m.
- 1.8.** Tính công đòi hỏi để di chuyển một vật theo phương ngang một đoạn là 50 m với một lực không đổi là 500 N nghiêng phía trên phương ngang một góc là θ . Góc θ thay đổi cùng với độ dịch chuyển x của vật theo phương trình $\cos\theta = 0,1 + 0,015x$, trong đó θ được đo bằng độ và x được đo bằng m. So sánh công này với công đòi hỏi khi áp dụng cùng một lực tại một góc không đổi $\theta = 50^\circ$. Xác định giá trị trung bình của θ để nó sinh ra cùng một công đối với một lực là 500 N khi θ thay đổi theo phương trình trên đây.
- 1.9.** Một người nặng 800 N đi lên một dây bậc cầu thang để vượt qua một khoảng cách theo phương thẳng đứng là 100 m. Tính công và công suất đòi hỏi cho quá trình này nếu nó đòi hỏi 3 phút, 5 phút và 10 phút.
- 1.10.** Khi cửa ra vào nhà xe bị hạ thấp, nó kéo dãn một lò xo. Lò xo có hệ số đàn hồi là 675 N/m và nó bị dãn một đoạn là 1,3 m khi cửa bị hạ thấp. Tính công do cửa sinh ra trên lò xo khi nó bị hạ thấp.
- 1.11.** Tính lượng công đòi hỏi để nén lò xo một đoạn là 25 cm từ vị trí không bị nén của nó nếu mối quan hệ giữa lực và độ dịch chuyển được cho bởi $F = 20x^3$, trong đó F được tính theo N và x được tính theo cm.
- 1.12.** Một vòi phun vườn được tăng áp bởi một bơm điều khiển bằng tay. Chiều dài tổng cộng đối với khoảng chạy của bơm là 35 cm. Lực đòi hỏi để dịch chuyển bơm tăng tuyến tính theo độ dịch chuyển nhờ phương trình $F = M + 0,12x$, trong đó x được tính bằng cm và F được tính bằng N. Giá trị của M là 1 N đối với khoảng chạy đầu tiên, 5 N đối với khoảng chạy thứ hai, 9 N đối với khoảng chạy thứ ba, 13 N đối với khoảng chạy thứ tư, v.v... Xác định công đòi hỏi để lắc mạnh tay quay lên xuống 10 lần.
- 1.13.** Xác định công suất của một động cơ theo kiloát và sức ngựa cần để kéo một dây 2 mm qua một khuôn kéo dây với vận tốc 15 m/s nếu sức căng trong dây là 250 N.

- 1.14.** Một súng bắn đinh ghim điều khiển đinh ghim bằng khí nén. Lực đòn hồi để điều khiển đinh $F = kx^2$, trong đó $k = 2 \text{ MPa}$, F được đo bằng N, x là khoảng cách mà đinh xuyên vào trong vật liệu và tính bằng mm. Thiết bị cung cấp lực để điều khiển đinh là một pittông có đường kính 50 mm và được tăng áp bởi không khí có áp suất là 700 kPa. Sự di chuyển của pittông bị hạn chế trong phạm vi là 13 mm. Tính độ sâu mà đinh có thể đi vào trong vật liệu trong thiết kế này nếu toàn bộ năng lượng của pittông đủ sức để bắn đinh.

1.15. Một động cơ phản lực sinh ra một lực đẩy là 200 000 N trong lúc máy bay chuyên động với vận tốc 300 m/s. Tính công suất của động cơ và công do động cơ sinh ra trong 1 giờ.

1.16. Một bộ nạp ắc quy cung cấp một dòng điện ổn định có cường độ là 2 A ở hiệu điện thế là 12 V. Xác định công suất do bộ nạp ắc quy cung cấp và lượng công do bộ nạp sinh ra sau thời gian là 1 giờ.

1.17. Một dòng điện có cường độ 2 mA chạy qua một tranzito ở điện áp là 6 V. Xác định sự tiêu thụ công suất của tranzito.

1.18. Một thiết bị điện tử hoạt động ở điện áp không đổi là 120 V. Thiết bị bị kích hoạt và dòng điện do thiết bị tạo ra có cường độ thay đổi theo thời gian qua phương trình $I = 10e^{-t/60}$, trong đó I được tính theo ampe và t được tính theo giây. Tính công sinh ra trên thiết bị sau 2 phút hoạt động đầu tiên và công suất cung cấp cho thiết bị lúc $t = 0$ và $t = 2$ phút.

1.19. Một ắc quy 6 V tạo ra một dòng điện không đổi có cường độ là 2 A chạy qua một điện trở trong 1 phút. Tính công tổng cộng do ắc quy sinh ra và công suất tức thời cung cấp cho điện trở.

1.20. Một ắc quy 12 V cung cấp một dòng điện chạy qua một điện trở. Dòng điện ban đầu có cường độ là 1 A. Do điện trở bị dòng điện nung nóng, cường độ dòng điện giảm tuyến tính theo thời gian cho đến khi nó tiến đến giá trị là 0,8 A sau 5 phút. Xác định công tổng cộng do ắc quy sinh ra trên điện trở trong thời gian là 5 phút. Tính công suất do ắc quy cung cấp lúc đầu và lúc cuối của quá trình.

1.21. Khi một vật rơi xuống, năng lượng của nó được cất giữ trong một lò xo cuộn (còn gọi là dây cột). Mỗi liên hệ giữa mômen tinh theo N.m trong lò xo và độ dịch chuyển góc tính theo radian được cho bởi $T(\theta) = 500 \theta^{1.5}$. Xác định công đòn hồi để quay lò xo qua

a. 10 vòng
b. 20 vòng

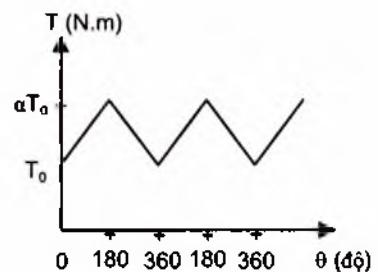
1.22. Đối với các điều kiện trong Bài tập 1.21, hãy xác định công suất trung bình cần để cuộn lò xo ở một vận tốc góc không đổi nếu quá trình xảy ra sau thời gian

a. 1 phút

b. 5 phút

1.23. Mômen xoắn T tính theo N.m đòi hỏi để quay một trục qua một góc θ được cho bởi phương trình $T = 500(1 + \sin\theta)$. Tính công suất trung bình theo kilôát đòi hỏi để quay tay quay ở vận tốc góc trung bình là 1000 vòng/ phút và công đòi hỏi để quay tay quay 1 vòng.

1.24. Một trục quay ở vận tốc góc không đổi là 100 vòng/ phút. Trong khi quay, mối quan hệ giữa mômen và độ dịch chuyển góc được cho bởi đồ thị trên Hình 1.6. Tính công đòi hỏi để quay trục 100 vòng và công suất đòi hỏi để quay trục cho các vị trí góc $\theta = 0^\circ$ và $\theta = 180^\circ$ nếu $T_0 = 500$ N.m.



Hình 1.6

1.25. Xác định công suất được cung cấp bởi một trục quay ở vận tốc góc là 1500 vòng/ phút cản trở một mômen không đổi là 5 N.m.

1.26. Một thiết bị nâng đòi hỏi một mômen xoắn không đổi là 600 N.m và 36 vòng hoàn chỉnh để nâng một tải trọng. Tính công và công suất đòi hỏi để nâng tải trọng trong

a. 1 phút

b. 10 phút

1.27. Một tuabin trong một nhà máy điện làm cho một máy phát chống lại một mômen không đổi là $7 \cdot 10^8$ N.m ở vận tốc góc là 3600 vòng/ phút. Xác định công suất do tuabin phát ra.

1.28. Một động cơ đốt trong được đặt lên một động lực kế và mômen ra của động cơ là một hàm của vận tốc góc của động cơ. Mômen T tính theo N.m thay đổi theo vận tốc góc ω tính theo vòng/ phút qua phương trình $T = 400 \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\omega}{3000}\right)$.

Tính công suất do động cơ cung cấp ở các vận tốc góc là 1000 vòng/ phút và 2000 vòng/ phút và công do động cơ cung cấp nếu động cơ tăng tốc một cách tuyến tính từ lúc dừng đến vận tốc góc là 1000 vòng/ phút trong 1 phút.

1.29. Đối với các trường hợp dưới đây, theo quy ước dấu hãy chỉ ra trong trường hợp nào công và sự truyền nhiệt là dương, âm hoặc bằng không?

- Một lò xo đàn hồi lí tưởng được đặt trên đầu mút của một cái bàn. Lò xo bị nén bởi một cuốn sách khi đặt sách ở trên đỉnh của lò xo. Hãy xem xét các trường hợp sau như là hệ: 1. sách, 2. lò xo và 3. bàn.
- Một bánh cánh quạt được quay bởi một động cơ để khuấy một chất lỏng trong một bình cô lập. Hãy xem xét các trường hợp sau như là hệ: 1. chất lỏng và 2. bánh cánh quạt.
- Một chất khí trong một xilanh cô lập bị nén sao cho cả áp suất và nhiệt độ của nó đều tăng. Hệ là chất khí.
- Một dây thép bị bẻ đi bẻ lại cho đến khi nó trở nên nóng khi người ta chạm vào nó. Hệ là dây.
- Điôxit cacbon bị nén trong một máy nén dùng nước làm lạnh. Hệ là 1. điôxit cacbon, 2. nước làm lạnh và 3. một phần thành của máy nén.

1.30. Một chất khí ở nhiệt độ của môi trường xung quanh được cho vào một xilanh có pittông. Chất khí bị nén sao cho thể tích của nó giảm. Nếu xem chất khí là hệ, hãy xác định dấu của công và sự truyền nhiệt đối với hệ trong quá trình đó.

1.31. Một điện trở được đặt trong không khí phòng. Một dòng điện chạy qua điện trở và làm cho nó nóng lên. Nếu coi điện trở là hệ, hãy xác định dấu của công và sự truyền nhiệt đối với hệ.

1.32. Một khoan điện dùng để khoan một lỗ trong một miếng gỗ. Hãy chỉ ra công và sự truyền nhiệt là dương, âm hay bằng không khi hệ là 1. khoan điện và 2. mũi khoan.

1.33. Năm 1788 Mathew Boulton thiết kế một động cơ hơi nước kiểu quay và động cơ này thường dùng để mài và đánh bóng các vật kim loại. Động cơ mài này là một trong những động cơ đầu tiên làm cho ngành công nghiệp thoát khỏi việc phụ thuộc vào năng lượng của gió, nước và động vật và nó có ảnh hưởng đáng kể đến sự phát triển công nghiệp ở các thế kỷ XVIII và XIX. Một động cơ có một xilanh do Boulton thiết kế có đường kính xilanh là 460 mm, khoảng chạy là 1,22 m và công suất là 10,3 kW. Hãy so sánh công suất ra ứng với dung tích làm việc của xilanh là 1 lít của động cơ này với một động cơ xăng hiện đại với dung tích làm việc là 5,74 lít và công suất ra là 165 kW.

Chương II

NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC VÀ PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI

2.1. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học và ứng dụng

2.1.1. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học

Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học hay còn gọi là định luật bảo toàn năng lượng liên quan đến ba nhà bác học là I.R. Mayer (1814 – 1878), L. Helmholtz (1821 – 1894) và D.P. Joule (1818 – 1889). Mayer là người đầu tiên phát biểu nguyên lý này xuất phát từ lí thuyết của Lavoisier về sự ôxi hóa máu ở động vật. Từ lí thuyết này suy ra rằng trong các vùng nhiệt đới, quá trình ôxi hóa của máu có thể xảy ra sớm hơn do sự giảm tốc độ trao đổi nhiệt của cơ thể động vật với môi trường xung quanh. Việc mở rộng lí thuyết này đã đưa Mayer đi đến ý tưởng về sự tương đương của nhiệt và công cơ học. Công trình đầu tiên của Mayer về sự bảo toàn năng lượng được công bố năm 1842. Helmholtz gọi nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học là định luật bảo toàn năng lượng. Joule đã dành hơn 40 năm nghiên cứu thực nghiệm về sự tương đương của công và nhiệt.

Khi chuyển hệ từ trạng thái đầu 1 đến trạng thái cuối 2, tổng của công A và nhiệt lượng Q mà hệ nhận được từ môi trường xung quanh chỉ phụ thuộc vào các trạng thái 1 và 2 và không phụ thuộc vào cách thức chuyển hệ từ trạng thái 1 đến trạng thái 2. Điều đó có nghĩa là tồn tại một đại lượng U đặc trưng cho trạng thái bên trong của hệ mà sự khác nhau về giá trị của nó ở các trạng thái 1 và 2 được xác định bởi hệ thức

$$U_2 - U_1 = A + Q. \quad (2.1)$$

Hàm U được gọi là *nội năng* của hệ. (2.1) là biểu thức toán học của *nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học*. Có thể phát biểu nguyên lý này như sau: *Tổng năng lượng $A + Q$ mà hệ nhận được dưới dạng công và nhiệt lượng trong một quá trình bằng độ tăng nội năng $U_2 - U_1$ của hệ và độ tăng này chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối của quá trình*.

Có thể phát biểu nguyên lý thứ nhất theo cách khác như sau: *Nội năng U là một hàm đơn trị của trạng thái của hệ và chỉ biến đổi khi có tác dụng bên ngoài*

khiến hệ thực hiện công (thay đổi thông số ngoài) và nhận nhiệt (thay đổi thông số trong và nhiệt độ).

Đối với quá trình biến đổi vô cùng nhỏ của hệ, biểu thức vi phân của nguyên lí thứ nhất có dạng

$$dU = \delta Q + \delta A, \quad (2.2)$$

hay

$$\delta Q = dU - \delta A = dU - \sum_i X_i dx_i, \quad (2.3)$$

trong đó nội năng biến đổi một lượng là vi phân toàn phần dU , còn nhiệt lượng δQ và công δA mà hệ nhận được biến đổi những lượng không phải là vi phân toàn phần.

Lưu ý rằng công A và nhiệt lượng Q phụ thuộc vào quá trình biến đổi hệ từ trạng thái này đến trạng thái khác. Trong các quá trình khác nhau chuyển hệ từ trạng thái 1 đến trạng thái 2, công A và nhiệt lượng Q mà hệ trao đổi với môi trường xung quanh là khác nhau. Do đó, công A và nhiệt lượng Q không phải là hàm trạng thái như nội năng U .

Nguyên lí thứ nhất là trường hợp riêng của định luật bảo toàn năng lượng và nó giả thiết sự tồn tại của một đại lượng nhiệt động là nội năng của hệ.

Từ nguyên lí thứ nhất suy ra chỉ có thể thực hiện công $\delta A = dU - \delta Q$ do sự biến thiên nội năng của hệ ($dU \neq 0$) hoặc do hệ nhận nhiệt lượng ($\delta Q \neq 0$). Trong trường hợp khi hệ thực hiện một quá trình kín, nghĩa là trạng thái đầu trùng với trạng thái cuối thì nội năng của hệ không đổi ($U_2 - U_1 = 0$). Khi đó, công A mà hệ thực hiện bằng nhiệt lượng Q mà hệ nhận được từ các vật bên ngoài. Đối với quá trình đoạn nhiệt ($Q = 0$), công A bằng độ biến thiên nội năng $U_2 - U_1$ của hệ.

Nếu trong quá trình chuyển hệ từ trạng thái đầu 1 đến trạng thái cuối 2, ngoài trao đổi công A và nhiệt lượng Q , hệ còn có trao đổi vật chất (số hạt của hệ thay đổi) với môi trường xung quanh thì biểu thức toán học của nguyên lí thứ nhất bây giờ có dạng

$$U_2 - U_1 = A + Q + Z, \quad (2.4)$$

trong đó Z là năng lượng tương ứng với sự trao đổi vật chất và biểu thức vi phân của nguyên lí thứ nhất bây giờ có dạng

$$dU = \delta Q + \delta A + \delta Z, \quad (2.5)$$

trong đó

$$\delta Z = \sum_j \mu_j dN_j. \quad (2.6)$$

Ở đây, N_j là số phân tử hay số mol của thành phần thứ j của hệ và μ_j là thế hóa học của thành phần thứ j của hệ. Số hạng δA có thể viết dưới dạng

$$\delta A = -pdV + \sum_i X_i dx_i, \quad (2.7)$$

trong đó p là áp suất của môi trường xung quanh, V là thể tích của hệ, X_i là lực suy rộng loại i tác dụng lên hệ theo hướng môi trường xung quanh và x_i là tọa độ suy rộng (hay thông số ngoài) của hệ tương ứng với lực suy rộng X_i .

Thay (2.6) và (2.7) vào (2.4), ta tìm được sự thay đổi nội năng của hệ trong trường hợp tổng quát khi hệ thực hiện quá trình chuẩn tĩnh

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 pdV + \sum_i \int_1^2 X_i dx_i + \sum_j \int_1^2 \mu_j dN_j. \quad (2.8)$$

Ở đây, p và μ_j là áp suất và thế hóa học của hệ và các đại lượng này bằng các đại lượng tương ứng của môi trường xung quanh, nghĩa là hệ khảo sát ở trạng thái cân bằng với môi trường xung quanh.

2.1.2. Năng lượng toàn phần

Trong Chương I, tương tác công và sự truyền nhiệt được mô tả như là các cơ chế chuyển năng lượng qua biên của một hệ. Sự truyền nhiệt được định nghĩa là sự chuyển năng lượng qua biên của hệ sinh ra từ sự chênh lệch nhiệt độ giữa hệ và môi trường xung quanh. Còn tương tác công được định nghĩa là sự chuyển năng lượng qua biên của hệ sinh ra một ảnh hưởng tương đương với một lực tác dụng qua một khoảng cách. Cả sự truyền nhiệt và công đều không phải là tính chất và chúng không thể được biểu diễn bằng các vi phân toàn phần do các giá trị của chúng phụ thuộc vào đường đi trong quá trình chuyển trạng thái.

Trong nghiên cứu nhiệt động lực học, có nhiều dạng năng lượng quan trọng. Các ví dụ quen thuộc là động năng, thế năng, hóa năng, điện năng, năng lượng sức cản bề mặt và năng lượng từ. Trong nhiệt động lực học, các dạng năng lượng được phân chia thành các dạng năng lượng vi mô và vĩ mô. Các dạng năng lượng

vì mô liên quan đến năng lượng của các phân tử riêng biệt và tương tác giữa các phân tử tạo thành hệ khảo sát. Các dạng năng lượng vĩ mô liên quan đến các đặc trưng tổng thể của một chất trên quy mô lớn so với quãng đường tự do trung bình của các phân tử. Các dạng năng lượng này có thể được nhận ra mà không cần xem xét đến thực tế là các chất bao gồm các phân tử nhưng đúng hơn bằng cách xem xét hệ như một khối lượng tương đương tập trung tại trọng tâm của hệ.

Để làm rõ sự khác nhau giữa các dạng năng lượng vĩ mô và vĩ mô, ta xét một ví dụ đơn giản. Giả sử khối tâm của một bình chứa nước có một vận tốc đối với hệ quy chiếu nào đó chẳng hạn là bề mặt trái đất. Vì nước có khối lượng và vận tốc nên nó có động năng trên một thang đo vĩ mô. Động năng này không phụ thuộc vào bất cứ dạng năng lượng nào của nước trên một thang đo phân tử. Một lập luận tương tự có thể được sử dụng để chỉ ra rằng nước có thể năng trên một thang đo vĩ mô vì khối lượng của hệ ở trên mặt phẳng quy chiếu nằm ngang nào đó trong trường hấp dẫn. Trên một thang đo phân tử hay vi mô, nước bao gồm các phân tử mà chúng va chạm hồn đột với nhau. Trên thang này, các phân tử riêng biệt có động năng và các dạng năng lượng khác mà chúng không phụ thuộc vào động năng đã chỉ ra trên thang đo vĩ mô.

Năng lượng toàn phần E là tính chất của một hệ và được định nghĩa là tổng của tất cả các dạng năng lượng vĩ mô và vi mô

$$E \equiv E_{\text{vĩ mô}} + E_{\text{vi mô}}. \quad (2.9)$$

Một phép phân tích nhiệt động thường bao hàm việc xác định sự thay đổi năng lượng toàn phần của một hệ trong một quá trình hoặc một loạt quá trình. Trong năng lượng toàn phần có sự tham gia của nhiều dạng năng lượng khác nhau và trong một quá trình nào đó, chỉ có một số chứ không phải tất cả các dạng năng lượng có những thay đổi quan trọng. Chẳng hạn như nếu một máy nâng được coi là một hệ nhiệt động, khi đó những thay đổi về động năng và thế năng là quan trọng trong lúc những thay đổi về các năng lượng điện, hóa học và từ là nhỏ có thể bỏ qua. Còn khi xảy ra một phản ứng hóa học như trong một ắc quy chì – axit, những thay đổi về năng lượng hóa học có thể hoàn toàn vượt trội so với những thay đổi về động năng và thế năng. Một hệ như vậy được gọi là một hệ *phản ứng hóa học*.

Nếu thành phần hóa học của một hệ không thay đổi, khi đó có thể bỏ qua những thay đổi về năng lượng hóa học của hệ. Hệ như vậy được gọi là một hệ *không phản ứng*. Ví dụ về hệ này là hơi nước đi qua một tuabin. Thành phần hóa học của nước đi ra và đi vào tuabin là giống nhau. Do đó, mức năng lượng hóa học của nước không thay đổi khi nước chảy qua tuabin.

Động năng E_d của hệ có khối lượng m chuyển động với vận tốc V được định nghĩa bởi biểu thức

$$E_d = \frac{mV^2}{2}. \quad (2.10)$$

Động năng và vận tốc của khối tâm là các tính chất vật lí và do đó, chúng cần được đo đổi với hệ tọa độ ngoài nào đó. Hệ quy chiếu thuận tiện nhất thường là hệ quy chiếu dừng đổi với trái đất. Đối với hệ quy chiếu này, một hệ có khối lượng và không chuyển động đổi với trái đất có vận tốc tương đối bằng không và động năng của nó bằng không. Có thể chọn các hệ quy chiếu khác nhưng một khi lựa chọn hệ quy chiếu nào thì nó cần phải giữ nguyên trong suốt quá trình phân tích hệ.

Các phân tích nhiệt động thường liên quan nhiều nhất đến việc xác định sự thay đổi động năng của hệ có khối lượng khi hệ thay đổi trạng thái trong một quá trình. Do động năng là một tính chất, sự thay đổi động năng của một hệ không phụ thuộc vào đường đi giữa hai trạng thái đầu và cuối của quá trình. Độ lớn của sự thay đổi động năng chỉ phụ thuộc vào khối lượng và vận tốc của hệ ở các trạng thái đầu và cuối.

Động năng ứng với một đơn vị khối lượng là một cường tính vật lí

$$e_d = \frac{V^2}{2}. \quad (2.11)$$

Biểu thức này cũng được sử dụng để đánh giá động năng gắn với khối lượng chảy qua biên của các hệ mở.

Một hệ với khối lượng m có một thế năng trong một trọng trường với gia tốc trọng lực g theo độ cao z của nó ở trên hệ tọa độ tùy ý nào đó. Thế năng được định nghĩa bởi biểu thức

$$E_t = mgz. \quad (2.12)$$

Thế năng và độ cao của khối tâm cũng giống như động năng và vận tốc đều là các tính chất vật lí mà chúng đòi hỏi hệ quy chiếu vật lí bên ngoài. Thông thường thế năng có giá trị bằng không tại một độ cao quy chiếu tùy ý mà nó có thể là bề mặt trái đất hoặc bất kì một độ cao thuận tiện nào khác.

Do các phân tích nhiệt động thường có liên quan nhiều nhất đến những thay đổi tính chất, việc chọn độ cao quy chiếu đổi với thế năng là hoàn toàn tùy ý. Chẳng hạn như sự thay đổi thế năng của một người leo núi từ chân núi đến đỉnh núi là như nhau mặc dù điểm không của độ cao có thể chọn ở chân núi, ở mực nước biển hoặc ở một vị trí cố định bất kì nào khác và mặc dù người leo núi có

thể sử dụng các con đường leo núi khác nhau. Nói cách khác, thể năng là một tính chất và độ lớn sự thay đổi thể năng của một hệ chỉ phụ thuộc vào khối lượng, độ cao và giá tốc địa phương của trọng lực tại các trạng thái đầu và cuối của một quá trình.

Thể năng ứng với một đơn vị khối lượng là một cường tính

$$e_i = gz. \quad (2.13)$$

Phương trình (2.13) cũng có thể được sử dụng để đánh giá thể năng gắn với khối lượng chuyển qua biên của các hệ mở.

Các phần trước liên quan đến hai dạng năng lượng vĩ mô là động năng và thế năng. Phần dưới đây liên quan đến năng lượng của một chất có khối lượng trên một thang đo phân tử. Dạng năng lượng vĩ mô này được gọi là nội năng.

Toàn bộ vật chất được cấu thành từ các hạt nguyên tử khi quan sát trên một thang đo phân tử. Các phân tử chuyển động một cách hỗn loạn. Chúng va chạm với nhau và va chạm với bề mặt của bình chứa chất do các phân tử tạo thành. Thậm chí trên một thang đo nhỏ hơn, các điện tử chuyển động trên các quỹ đạo xung quanh hạt nhân nguyên tử và được giữ trên các quỹ đạo bởi các lực hút giữa điện tử và hạt nhân.

Năng lượng gắn với một chất trên một thang đo phân tử có thể bao gồm một số dạng. Các phân tử có động năng sinh ra khối lượng và vận tốc riêng của chúng khi chúng chuyển động gần như dọc theo một đường thẳng. Các phân tử cũng có các năng lượng dao động và năng lượng quay khi chúng dao động và quay trong chuyển động hỗn loạn của chúng. Còn có một dạng năng lượng khác gắn với các lực giữa các phân tử. Tổng của tất cả các năng lượng phân tử hay vi mô này được gọi là *nội năng* của chất.

Có một vài nhận xét chung khi xem xét độ lớn của nội năng và mối quan hệ của nó với các tính chất khác có thể đo được. Những nhận xét này giúp cho việc mô tả một tính chất gắn với các hạt dưới phân tử. Chẳng hạn như vận tốc phân tử trung bình của một chất tỉ lệ với nhiệt độ của nó và một chất với nhiệt độ cao hơn chứa các phân tử với các vận tốc cao hơn so với các vận tốc của các phân tử trong cùng một chất với nhiệt độ thấp hơn. Do nội năng phân nào là một số đo động năng vi mô của các phân tử nên nội năng tăng khi nhiệt độ của chất tăng. Hơn nữa, đóng góp của các lực giữa các phân tử vào nội năng của một chất tăng khi các lực giữa các phân tử tăng. Các lực này là mạnh nhất đối với các chất rắn mà chúng có khoảng cách nhỏ giữa các phân tử, mạnh trung bình đối với các chất lỏng mà các

phân tử của chúng ở xa nhau hơn và yêu nhất đối với chất khí mà các lực giữa các phân tử của chúng là tương đối nhỏ. Để thay đổi một chất từ pha rắn sang pha lỏng, cần tăng năng lượng để vượt qua các lực mạnh giữa các phân tử của chất rắn. Do đó, cần tăng nội năng của một chất để chuyển nó từ pha rắn sang pha lỏng hoặc chuyển từ pha lỏng sang pha hơi.

Nội năng là một tính chất nhiệt động và do đó, sự thay đổi của nó trong một quá trình từ trạng thái cân bằng này sang một trạng thái cân bằng khác chỉ phụ thuộc vào các trạng thái đầu và cuối của quá trình và không phụ thuộc vào đường đi nối các trạng thái đó. Nội năng của một chất thường được kí hiệu là U . Nội năng là một quặng tính và cường tính tương ứng với nó gọi là nội năng ứng với một đơn vị khối lượng

$$u = \frac{U}{m} \quad (2.14)$$

Không thể đo được giá trị của nội năng nhưng những thay đổi của nội năng liên quan đến những thay đổi của các tính chất khác có thể đo được như nhiệt độ, áp suất và thể tích riêng. Do năng lượng toàn phần của hệ bao gồm các dạng năng lượng vĩ mô và vi mô nên có thể viết (2.9) dưới dạng

$$E = E_d + E_i + E_{diện} + E_{tử} + E_{hóa} + \dots + U. \quad (2.15)$$

Đối với các chất chịu nén đơn giản, trong đó những thay đổi của các năng lượng điện, tử, hóa học và các dạng năng lượng vĩ mô khác là nhỏ so với những thay đổi của động năng, thế năng và nội năng, năng lượng toàn phần có thể biểu diễn dưới dạng

$$E = E_d + E_i + U. \quad (2.16)$$

Sử dụng (2.10), (2.12) và từ (2.16) suy ra

$$E = \frac{mV^2}{2} + mgz + mu. \quad (2.17)$$

Năng lượng toàn phần ứng với một đơn vị khối lượng của các hệ chịu nén đơn giản là một cường tính và do đó

$$e = \frac{E}{m} = e_d + e_i + u$$

hay

$$e = \frac{V^2}{2} + gz + u. \quad (2.18)$$

Nhiệt động lực học không nghiên cứu chuyển động của toàn bộ hệ và sự biến thiên thế năng của hệ trong chuyển động đó. Do đó, ta chỉ xét nội năng U như một thông số trong và khi hệ ở trạng thái cân bằng, nội năng U phụ thuộc vào các thông số ngoài x_i và nhiệt độ T

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_n, T). \quad (2.19)$$

2.1.3. Nhiệt dung

Cho hệ thực hiện quá trình chuẩn tĩnh (quá trình cân bằng) với nhiệt lượng trao đổi với môi trường là δQ . *Nhiệt dung* C của hệ là nhiệt lượng cần thiết để tăng nhiệt độ lên một đơn vị nhiệt độ

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (2.20)$$

trong đó dT là độ tăng nhiệt độ của hệ. Vì nhiệt lượng δQ phụ thuộc vào tính chất của quá trình chuẩn tĩnh nên nhiệt dung C phụ thuộc vào điều kiện xác định tỉ số $\frac{\delta Q}{dT}$.

Giả sử hệ trao đổi nhiệt lượng δQ trong một quá trình chuẩn tĩnh trong đó đại lượng x được giữ không đổi và nhiệt độ của hệ tăng lên một lượng là dT . Khi đó, đại lượng

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad (2.21)$$

gọi là *nhiệt dung của hệ đối với quá trình đẳng x* . Chẳng hạn như nếu x là thể tích V thì $C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$ gọi là *nhiệt dung đẳng tích*, còn nếu x là áp suất p thì

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \text{ gọi là } \text{i}\text{nhiệt dung đẳng áp.}$$

Nhiệt dung của một đơn vị khối lượng của hệ gọi là *nhiệt dung riêng*. Nhiệt dung của một mol vật chất gọi là *nhiệt dung mol* hay *nhiệt dung phân tử*.

Lưu ý rằng đối với *quá trình đoạn nhiệt* ($\delta Q = 0$), nhiệt dung của hệ bằng không ($C_v = 0$) và đối với *quá trình đẳng nhiệt*, nhiệt dung của hệ bằng vô cùng ($C_T = \infty$).

2.1.4. Ứng dụng nguyên lý thứ nhất cho các quá trình nhiệt động

Các quá trình cơ bản trong nhiệt động lực học bao gồm *quá trình đẳng áp* ($dp = 0$), *quá trình đẳng tích* ($dV = 0$), *quá trình đẳng nhiệt* ($dT = 0$) và *quá trình đoạn nhiệt* ($\delta Q = 0$). Ngoài ra, còn có quá trình với nhiệt dung C không đổi gọi là *quá trình đẳng dung*. Quá trình đoạn nhiệt với nhiệt dung bằng không và quá trình đẳng nhiệt với nhiệt dung bằng vô cùng là các trường hợp riêng của quá trình đẳng dung.

Xét hệ đơn giản có nội năng chỉ là hàm của một thông số ngoài x và nhiệt độ T , nghĩa là $U = U(x, T)$. Theo nguyên lý thứ nhất, ta có

$$\delta Q = dU + Xdx = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_x dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] dx. \quad (2.22)$$

Do đó,

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_x + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] \frac{dx}{dT}. \quad (2.23)$$

và

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_x + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_x. \quad (2.24)$$

Từ đó suy ra

$$C_x - C = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_T + X \right] \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_x. \quad (2.25)$$

với $C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_x$.

Trong trường hợp $X = p$, $x = V$, ta có hệ thức liên hệ giữa nhiệt dung đẳng áp C_p và nhiệt dung đẳng tích C_V như sau

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.26)$$

Đối với khí lí tưởng, nội năng không phụ thuộc vào thể tích $\left(\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_T = 0 \right)$ và $pV = nRT$ (n là số mol). Do đó, ta có

$$C_p - C_V = nR. \quad (2.27)$$

Trong quá trình đẳng nhiệt, nội năng của khí lí tưởng không đổi ($dU = 0$). Khi đó,

$$\delta Q = -\delta A = pdV$$

và nhiệt lượng mà hệ trao đổi với môi trường xung quanh bằng

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (2.28)$$

Kết quả này chứng tỏ rằng hệ dân nở ($V_2 > V_1$) khi nhận nhiệt lượng ($Q > 0$) và co lại ($V_2 < V_1$) khi nhả nhiệt lượng ($Q < 0$) cho môi trường xung quanh.

Trong quá trình đoạn nhiệt, hệ không có trao đổi nhiệt với môi trường xung quanh ($\delta Q = 0$). Do đó,

$$dU = \delta A = -pdV. \quad (2.29)$$

Đối với 1 mol khí lí tưởng, $pV = RT$. Khi lấy vi phân hai vế của phương trình này, ta có

$$pdV + Vdp = RdT. \quad (2.30)$$

Từ đó suy ra

$$pdV = Vdp - RdT. \quad (2.31)$$

Trong quá trình đẳng tích, $\delta A = 0$ và

$$\delta Q = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V dT = C_V dT = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (2.32)$$

Kết hợp (2.29), (2.31) và (2.32), ta có

$$C_V dT = -RdT + Vdp$$

hay

$$(C_V + R)dT = C_p dT = Vdp.$$

Từ đó suy ra $dT = \frac{V}{C_p} dp$. Kết hợp với (2.30), ta có

$$C_p pdV + C_p Vdp = RVdp$$

hay

$$C_p pdV + C_V Vdp = 0. \quad (2.33)$$

Nếu kí hiệu tỉ số của các nhiệt dung

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad (2.34)$$

(γ được gọi là *chỉ số đoạn nhiệt*), phương trình (2.33) trở thành

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0. \quad (2.35)$$

Khi lấy tích phân hai vế của (2.35), ta thu được *phương trình Poisson*

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (2.36)$$

Khi sử dụng phương trình trạng thái của khí lí tưởng $pV = RT$, dễ dàng suy ra các phương trình tương đương với (2.36) như sau

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (2.37)$$

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const} \quad (2.38)$$

Các phương trình (2.36), (2.37) và (2.38) gọi là các *phương trình đoạn nhiệt* của khí lí tưởng.

Xét hệ là 1 mol khí lí tưởng biến đổi trạng thái theo một quá trình. Mỗi liên hệ giữa nhiệt dung C của hệ trong quá trình này và nhiệt dung đẳng tích C_v theo (2.25) có dạng

$$C - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_C. \quad (2.39)$$

Vì $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ đối với khí lí tưởng nên từ (2.39) suy ra

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_C = \frac{C - C_v}{p} = \frac{(C - C_v)V}{RT} = \frac{(C - C_v)V}{(C_p - C_v)T}. \quad (2.40)$$

Do $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_C = \frac{dV}{dT}$ nên có thể viết (2.40) dưới dạng

$$\frac{dV}{V} = \frac{C - C_v}{C_p - C_v} \frac{dT}{T}. \quad (2.41)$$

Nếu đặt

$$n = \frac{C_p - C}{C_v - C} \quad (2.42)$$

(n được gọi là *chỉ số đẳng dung*) thì phương trình (2.41) có thể biến đổi thành

$$TV^{n-1} = \text{const.} \quad (2.43)$$

Khi áp dụng phương trình trạng thái của khí lí tưởng, có thể suy ra các phương trình tương đương với phương trình (2.43) như sau

$$pV^n = \text{const.} \quad (2.44)$$

$$Tp^{\frac{1-n}{n}} = \text{const.} \quad (2.45)$$

Các phương trình (2.43), (2.44) và (2.45) được gọi là các *phương trình đẳng dung* của khí lí tưởng.

Đối với quá trình đoạn nhiệt, $\delta Q = CdT = 0$. Do đó, $C = 0$ và $n = \gamma$. Từ (2.42) suy ra

$$C = \frac{1}{n-1} (nC_v - C_p) = \frac{n-\gamma}{n-1} C_v. \quad (2.46)$$

Trong quá trình đẳng nhiệt ($dT = 0$), $C = \infty$. Do đó, từ (2.46) suy ra $n = 1$.

Khi $1 < n < \gamma$ thì $C < 0$, nghĩa là đồng thời với quá trình nóng lên của hệ còn xảy ra quá trình truyền nhiệt từ hệ ra môi trường xung quanh. Vì $\gamma > 1$ nên quá trình đẳng dung với $n > \gamma$ sẽ có nhiệt dung $C > 0$.

2.2. Phương trình trạng thái

2.2.1. Phương trình trạng thái và các hệ số nhiệt

Để xác định trạng thái cân bằng nhiệt động của một hệ, cần biết giá trị của một vài hàm trạng thái. Chẳng hạn như trạng thái cân bằng nhiệt động của chất khí và chất lỏng đơn giản được xác định chỉ bởi hai thông số độc lập là áp suất và thể tích riêng (thể tích ứng với một đơn vị khối lượng). Đôi khi số thông số độc lập có thể lớn hơn. Nếu chất khí đặt trong điện trường hoặc từ trường ngoài thì cường độ điện trường và cường độ từ trường cũng là các thông số mà nhờ đó có thể xác định trạng thái của chất khí.

Khi nghiên cứu các hệ cân bằng nhiệt động, ta khảo sát tính chất của các hệ đơn giản có hai bậc tự do, tức là số các thông số độc lập đặc trưng cho trạng thái của hệ bằng hai. Thông thường, nếu các thông số được chọn là áp suất p và thể tích V thì phương trình liên hệ giữa các thông số đó và nhiệt độ

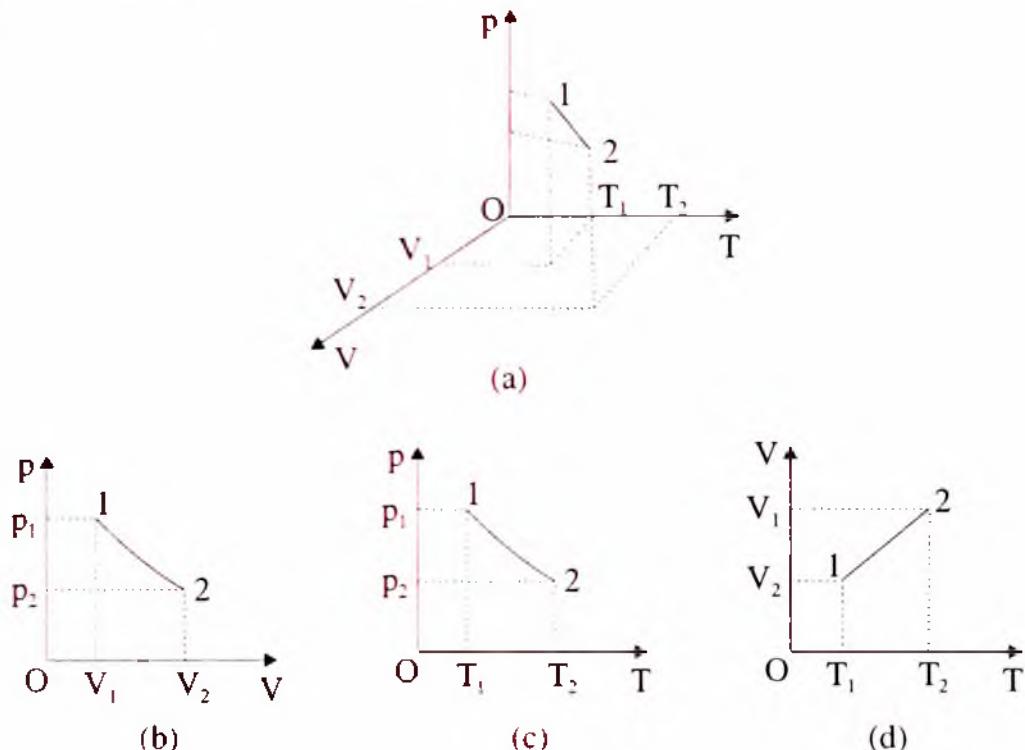
$$f(p, V, T) = 0 \quad (2.47)$$

gọi là *phương trình trạng thái* của hệ nhiệt động. Khi hệ biến đổi thì tất cả các thông số p , V và T đều có thể biến thiên nhưng chúng luôn luôn thỏa mãn phương trình (2.47) khi hệ ở trạng thái cân bằng. Phương trình trạng thái có thể thiết lập từ lí thuyết hoặc thực nghiệm.

Nhờ phương trình trạng thái và các nguyên lý của nhiệt động lực học, ta có thể xác định tất cả các tính chất nhiệt động của hệ. Từ phương trình trạng thái có thể rút ra sự phụ thuộc của một thông số vào hai thông số kia

$$p = p(V, T), V = V(p, T), T = T(p, V). \quad (2.48)$$

Có thể biểu diễn mối quan hệ giữa các thông số trạng thái bằng một bề mặt cong (xem H.2.1a) gọi là *bề mặt nhiệt động lực học*.



Hình 2.1. Bề mặt nhiệt động lực học và các giản đồ trạng thái

Tuy nhiên, việc biểu diễn trạng thái của hệ và các quá trình diễn biến trong hệ trong không gian tọa độ ba chiều gặp nhiều khó khăn. Do đó, người ta thường dùng giản đồ trạng thái $p - V$ (H.2.1b), giản đồ trạng thái $p - T$ (H.2.1c) và giản đồ trạng thái $V - T$ (H.2.1d).

Khi sử dụng các phương trình (2.48), ta có thể xác định các hệ số nhiệt là hệ số giãn nở đẳng áp, hệ số chịu nén đẳng nhiệt và hệ số tăng áp đẳng tích.

Trong quá trình biến đổi đẳng áp, giới hạn của tỉ số giữa độ tăng tỉ đối của thể tích $\frac{\Delta V}{V}$ và độ tăng nhiệt độ ΔT gọi là *hệ số giãn nở đẳng áp*

$$\alpha = \frac{1}{V} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V(p, T + \Delta T) - V(p, T)}{\Delta T} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.49)$$

Trong quá trình đẳng nhiệt, giới hạn của tỉ số giữa độ tăng tỉ đối của thể tích $\frac{\Delta V}{V}$ và độ tăng áp suất Δp gọi là *hệ số chịu nén đẳng nhiệt*

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{V(p + \Delta p, T) - V(p, T)}{\Delta p} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (2.50)$$

Dẫu trừ trong (2.50) ngụ ý rằng χ_T luôn luôn dương vì khi tăng áp suất ($\Delta p > 0$) thì thể tích của hệ giảm ($\Delta V < 0$) và ngược lại.

Trong quá trình đẳng tích, giới hạn của tỉ số giữa độ tăng tỉ đối của áp suất $\frac{\Delta p}{p}$ và độ tăng nhiệt độ ΔT gọi là *hệ số tăng áp đẳng tích*

$$\gamma_V = \frac{1}{p} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{p(V, T + \Delta T) - p(V, T)}{\Delta T} = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2.51)$$

Vì $p = p(V, T)$ nên ta có

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT.$$

Trong quá trình đẳng áp, $dp = 0$. Từ trên suy ra

$$\frac{dV}{dT} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}.$$

Từ đó dễ dàng tìm được hệ thức giữa các hệ số nhiệt

$$\alpha = \gamma_V \chi_T p. \quad (2.52)$$

Khi áp dụng nguyên lý thứ nhất cho quá trình đoạn nhiệt, ta có

$$\delta Q = dU - \delta A = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + pdV = 0$$

hay

$$C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = 0. \quad (2.53)$$

Từ (2.26) suy ra

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p. \quad (2.54)$$

Thay (2.54) vào (2.53), ta có

$$C_V dT + (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0$$

hay

$$dT + (\gamma - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = 0. \quad (2.55)$$

Khi lấy vi phân hàm $T = T(p, V)$, ta có

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV. \quad (2.56)$$

Thay (2.56) vào (2.55), ta có

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp = -\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

hay

$$\frac{dp}{dV} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -\gamma \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V}. \quad (2.57)$$

Tương tự (2.50), hệ số chịu nén đoạn nhiệt χ_S được xác định bởi

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S. \quad (2.58)$$

Đối với quá trình đẳng nhiệt ($dT = 0$), từ (2.56) suy ra

$$\frac{dp}{dV} = \frac{\partial p}{\partial T} = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}. \quad (2.59)$$

Kết hợp (2.50), (2.57), (2.58) và (2.59), ta tìm được mối liên hệ giữa tỉ số nhiệt dung và các hệ số chịu nén đẳng nhiệt và đoạn nhiệt

$$\frac{\chi_T}{\chi_s} = \gamma. \quad (2.60)$$

2.2.2. Phương trình trạng thái của khí lí tưởng

Phương trình trạng thái của n mol khí lí tưởng có dạng

$$pV = nRT, \quad (2.61)$$

trong đó $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ là *hằng số khí*. (2.61) còn được gọi là *phương trình Clapeyron-Mendeleev*.

Đối với khí lí tưởng, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ và U chỉ hàm của nhiệt độ. Do đó, ta có

$$U = \int C_V dT \quad (2.62)$$

hay

$$U = nC_V^0 T, \quad (2.63)$$

trong đó C_V^0 là nhiệt dung mol đẳng tích của khí lí tưởng. Đối với khí lí tưởng đơn nguyên, $C_V^0 = \frac{3}{2}R$. Đối với khí lí tưởng lưỡng nguyên, $C_V^0 = \frac{5}{2}R$. Đối với khí lí tưởng đa nguyên, $C_V^0 = 3R$.

Theo định luật Avogadro, ở cùng nhiệt độ và áp suất, các thể tích bằng nhau của khí lí tưởng có cùng số phân tử.

Giả sử khí lí tưởng 1 có khối lượng $M_1 = N_1 m_1$, trong đó N_1 là số hạt, m_1 là khối lượng một hạt của khì này và các đại lượng tương ứng của khí lí tưởng 2 là N_2, m_2 và $M_2 = N_2 m_2$. Ta có

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{N_1 m_1}{N_2 m_2}.$$

Vì tỉ số giữa khối lượng các phân tử $\frac{m_1}{m_2}$ bằng tỉ số giữa khối lượng mol $\frac{\mu_1}{\mu_2}$ của khí này nên theo định luật Avogadro, ta có

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}.$$

Nếu v là thể tích riêng của chất khí và μ là khối lượng mol của nó thì μv gọi là *thể tích mol* của chất khí. Đối với các khí lí tưởng khác nhau ở cùng nhiệt độ và áp suất,

$$\mu v = const.$$

Theo định luật Avogadro, 1 kmol (10^3 mol) của bất kì khí lí tưởng nào đều có số phân tử xác định gọi là *số Avogadro* N_A . Theo thực nghiệm, $N_A = 6,022169 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$.

Xét 1 kmol khí lí tưởng ở điều kiện chuẩn tương ứng với áp suất $p = 760 \text{ mmHg} = 101,325 \text{ kPa}$ và nhiệt độ $t = 0^\circ\text{C}$ hay $T = 273,16 \text{ K}$. Vì μv không phụ thuộc vào loại khí ở áp suất p và nhiệt độ T đã cho nên ta có thể xác định giá trị của μv bằng cách lấy số liệu thể tích riêng của một chất khí lí tưởng nào đó chẳng hạn như ôxi. Khối lượng mol của ôxi $\mu = 32 \text{ kg/kmol}$. Thể tích riêng v của ôxi được xác định từ phương trình Clapeyron–Mendeleev (2.61) và $v = 0,7 \text{ m}^3/\text{kg}$. Do đó,

$$\mu v = 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}. \quad (2.64)$$

Như vậy, thể tích mol của tất cả các khí lí tưởng ở điều kiện chuẩn đều bằng $22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}$.

Ta xác định hằng số khí R trong phương trình (2.61). Thay $p = 101,325 \text{ kPa}$ và $T = 273,16 \text{ K}$ vào (2.61), ta thu được

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{101,325}{273,16} v = 371v = 371 \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{8314}{\mu}. \quad (2.65)$$

Thay kết quả này vào (2.61), ta có

$$pv = \frac{8314}{\mu}$$

hay

$$\mu v = 8314T. \quad (2.66)$$

(2.66) là phương trình trạng thái của 1 kmol khí lí tưởng và 8314 là hằng số khí đối với 1 kmol khí. Đại lượng này là như nhau đối với mọi chất khí và gọi là **hằng số khí phổ biến** (kí hiệu là μR).

Từ (2.65) suy ra hằng số khí riêng R . Nó được xác định bởi khối lượng mol của chất khí. Chẳng hạn như hằng số khí riêng của khí N₂ được xác định từ khối lượng mol của khí này ($\mu(N_2) = 28 \text{ kg/kmol}$) và bằng

$$R(N_2) = \frac{8314}{28} = 297 \text{ J/kmol.K.} \quad (2.67)$$

Xét một hỗn hợp khí gồm M_1 kg thành phần khí 1, M_2 kg thành phần khí 2,... và M_l kg thành phần khí l . Khối lượng tổng cộng của hỗn hợp của l thành phần khí bằng

$$M = \sum_{i=1}^l M_i. \quad (2.68)$$

Tỉ lượng khối lượng của mỗi thành phần được xác định bởi công thức

$$C_i = \frac{M_i}{M} \quad (2.69)$$

và thỏa mãn điều kiện

$$\sum_{i=1}^l C_i = 1. \quad (2.70)$$

Nếu hỗn hợp khí gồm n_1 mol thành phần khí 1, n_2 mol thành phần khí 2,... và n_l mol thành phần khí l . Số mol n của hỗn hợp bằng

$$n = \sum_{i=1}^l n_i. \quad (2.71)$$

Tỉ lượng mol của thành phần i là

$$b_i = \frac{n_i}{n} \quad (2.72)$$

và thỏa mãn điều kiện

$$\sum_{i=1}^l b_i = 1. \quad (2.73)$$

Đối với hỗn hợp khí hai thành phần, ta có

$$C_1 + C_2 = 1,$$

$$b_1 + b_2 = 1.$$

Mối liên hệ giữa khối lượng và tỉ lượng mol cho phép biểu diễn một tỉ lượng này theo các số hạng của các tỉ lượng khác. Thực vậy, ta có

$$C_i = \frac{M_i}{\sum_{j=1}^t M_j} = \frac{n_i \mu_i}{\sum_{j=1}^t n_j \mu_j} = \frac{(n_i/n) \mu_i}{\sum_{j=1}^t (n_j/n) \mu_j} = \frac{b_i \mu_i}{\sum_{j=1}^t b_j \mu_j}. \quad (2.74)$$

Nếu biết tỉ lượng khối lượng C_i của các thành phần của hỗn hợp khí, ta có thể xác định tỉ lượng mol b_i bất kì theo công thức

$$b_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^t n_j} = \frac{M_i / \mu_i}{\sum_{j=1}^t M_j / \mu_j} = \frac{(M_i / M)(1 / \mu_i)}{\sum_{j=1}^t (M_j / M)(1 / \mu_j)} = \frac{C_i / \mu_i}{\sum_{j=1}^t C_j / \mu_j}. \quad (2.75)$$

Đối với hỗn hợp khí hai thành phần với tỉ lượng khối lượng của hai thành phần là C và $1-C$ thì từ các phương trình (2.74) và (2.75) suy ra

$$1-C = \frac{(1-b)\mu_1}{(1-b)\mu_1 + b\mu_2}, \quad 1-b = \frac{(1-C)/\mu_1}{(1-C)/\mu_1 + C/\mu_2} = \frac{(1-C)\mu_2}{(1-C)\mu_2 + C\mu_1} \quad (2.76)$$

và

$$C = \frac{b\mu_1}{(1-b)\mu_1 + b\mu_2}, \quad b = \frac{C/\mu_2}{(1-C)/\mu_1 + C/\mu_2} = \frac{C\mu_1}{(1-C)\mu_2 + C\mu_1}. \quad (2.77)$$

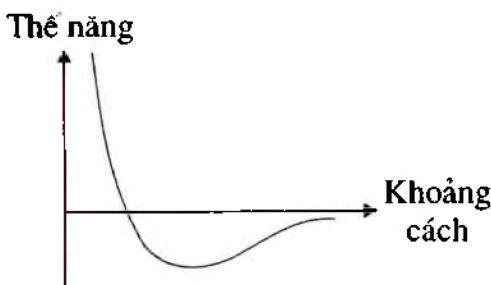
2.2.3. Phương trình trạng thái của khí thực

Đối với khí thực, nội năng phụ thuộc vào cả nhiệt độ T và thể tích V . Do đó, phương trình trạng thái của khí thực phức tạp hơn phương trình trạng thái của khí lý tưởng (2.61). Người ta đã đề xuất hơn 150 phương trình mô tả gần đúng trạng thái của khí thực.

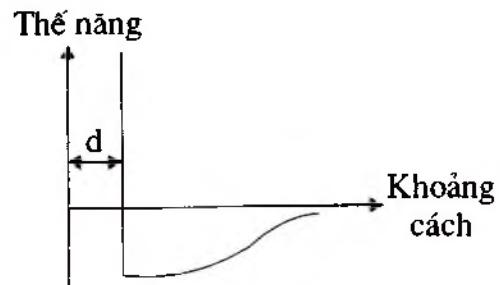
J.D. van der Waals đã tìm ra một cách định tính đơn giản để cải tiến phương trình trạng thái của một khí loãng bằng cách bao hàm các ảnh hưởng của tương tác phân tử. Kết quả là *phương trình trạng thái van der Waals*.

Trong hầu hết các chất, thế năng thông thường giữa các phân tử như một hàm của khoảng cách giữa các phân tử có dạng định tính như trên H.2.2. Phân hút của

Thể năng là do sự phân cực điện tương hỗ của hai phân tử và phần đẩy là do sự đẩy Coulomb của các đám mây điện tử phủ lên nhau của các phân tử. Van der Waals đã lí tưởng hóa bài toán bằng cách làm gần đúng phân đẩy bằng sự đẩy quả cầu cứng vô hạn sao cho thể năng lí tưởng hóa giữa các phân tử có dạng giống như H.2.3. Do đó, mỗi một phân tử được tưởng tượng là một quả cầu đàn hồi cứng đường kính d được bao quanh bởi một trường lực hút. Khi đó, có thể xét riêng phần đẩy và phần hút của thể năng.



Hình 2.2. Thể năng thông thường giữa các phân tử



Hình 2.3. Thể năng lí tưởng hơn giữa các phân tử

van der Waals là người đầu tiên rút ra phương trình trạng thái trong trường hợp của một chuyển pha lỏng – khí. Ông đã sử dụng một lập luận rất đơn giản để bao hàm ảnh hưởng của tương tác (lực) giữa các phân tử của một chất khí. Ông cho rằng trong trường hợp của các mật độ và áp suất cao, cần thay đổi định luật khí lí tưởng để cho phép tính đến hai ảnh hưởng là kích thước hữu hạn của các phân tử và sự hút giữa các phân tử khác nhau. Kích thước hữu hạn của các phân tử có nghĩa là thể tích thực có thể có cho một phân tử giảm thành $v - b$, trong đó b là thể tích phân tử. Khi bao hàm ảnh hưởng này vào trong định luật khí lí tưởng, ta thu được $p(v - b) = RT$. Sự hút giữa các phân tử làm cho chúng chuyển động chậm đi trước khi chúng va chạm với thành bình chứa. Điều này dẫn đến sự giảm áp suất. Lực tác dụng lên một phân tử riêng biệt sẽ tỉ lệ với mật độ ρ và số các phân tử va chạm với thành bình trong một đơn vị thời gian cũng tỉ lệ với mật độ này. Do đó, sự giảm áp suất tỉ lệ với ρ^2 . Điều này dẫn đến định luật khí thay đổi thành

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

hay

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right)(v - b) = RT, \quad (2.78)$$

trong đó $v = \frac{V}{n}$ là thể tích mol (n là số mol), a và b là các hằng số khác nhau đối với các khí thực khác nhau (xem Bảng 2.1). Đó là phương trình trạng thái van der Waals. Phương trình (2.78) khác với phương trình (2.61) ở lượng hiệu chỉnh thể tích riêng b của các phân tử và lượng hiệu chỉnh áp suất trong $\frac{a}{v^2}$ được xác định bởi lực tương tác giữa các phân tử.

Bảng 2.1. Giá trị thực nghiệm của các hằng số a và b

Khí	$a \cdot 10^{-8}$ (atm.cm ⁶ .mol ⁻²)	b (cm ³ .mol ⁻¹)
He	0,03415	23,71
Ne	0,2120	17,10
H ₂	0,2446	26,61
Ar	1,301	30,22
N ₂	1,346	38,52
O ₂	1,361	32,58
CO ₂	3,959	42,69
CO	1,486	39,87
N ₂ O	3,788	44,18
H ₂ O	5,468	30,52
Cl ₂	6,501	56,26
SO ₂	6,707	56,39

Phương trình trạng thái của 1 mol khí thực có thể viết dưới dạng khai triển sau

$$pv = RT \left(1 + \frac{A}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \dots \right) \quad (2.79)$$

hay

$$pv = RT \left(1 + Dp + Ep^2 + \dots \right), \quad (2.80)$$

trong đó A, B, C, D, E, \dots là các hàm của nhiệt độ và được gọi là các *hệ số virian*. Các phương trình (2.79), (2.80) được gọi là các *phương trình virian*.

Khi hiệu chỉnh số hạng thể tích riêng của các phân tử khí và áp suất trong gây ra bởi tương tác giữa chúng, người ta còn thiết lập hai phương trình trạng thái sau mô tả gần đúng tốt hơn đối với 1 mol khí thực

$$p(v-b) \exp\left(\frac{a}{RTv}\right) = RT, \quad (2.81)$$

$$\left(p + \frac{a}{v^2 T}\right)(v-b) = RT. \quad (2.82)$$

Phương trình (2.81) gọi là *phương trình Dieterici*, còn phương trình (2.82) gọi là *phương trình Berthelot–Clausius*.

2.2.4. Đường đẳng nhiệt van der Waals và điểm tối hạn của khí thực

Đường đẳng nhiệt tương ứng với phương trình trạng thái van der Waals được gọi là *đường đẳng nhiệt van der Waals*. Một số đường đẳng nhiệt này được chỉ ra trên H.2.4.

Trạng thái tối hạn (hay *điểm tối hạn*) của chất khí được xác định bởi các điều kiện sau

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (2.83)$$

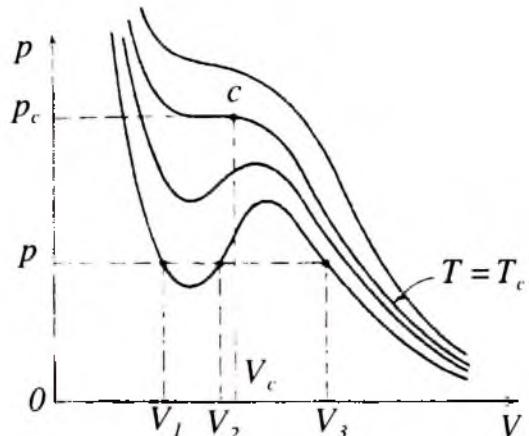
$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (2.84)$$

Trạng thái tối hạn c tương ứng với nhiệt độ $T = T_c$ (T_c gọi là *nhiệt độ tối hạn*) là

nghiệm của phương trình $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ và

áp suất và thể tích khi đó là $p = p_c, V = V_c$ (p_c gọi là *áp suất tối hạn* và V_c gọi là *thể tích tối hạn*). Để xác định T_c, p_c và V_c , ta phải sử dụng các điều kiện (2.83), (2.84) và phương trình trạng thái của khí thực. Chẳng hạn từ phương trình trạng thái van der Waals (2.78) suy ra

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$



Hình 2.4. Đường đẳng nhiệt van der Waals

Kết hợp với (2.83), (2.84) suy ra

$$\frac{RT}{(v-b)^2} = \frac{2a}{v^3}, \quad \frac{RT}{(v-b)^3} = \frac{3a}{v^4}.$$

Từ đó suy ra các thông số trạng thái tại điểm tối hạn là

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}. \quad (2.85)$$

2.2.5. Phương trình trạng thái của chất rắn

Phương trình trạng thái của khí lí tưởng là $pv = R_0T$, trong đó v là thể tích ứng với 1 mol khí. Trong trường hợp của các chất rắn, ảnh hưởng của nhiệt độ ít hơn nhiều so với các chất khí. Thực tế là ảnh hưởng của nhiệt độ chủ yếu là do các dao động trong chất rắn. Xét các chất rắn tinh thể. Các nguyên tử, ion hoặc phân tử riêng biệt dao động xung quanh các vị trí cân bằng của chúng ở trên một mạng tinh thể. Do đó, ta có thể viết năng lượng tự do f như là tổng của hai số hạng: nội năng u_c do liên kết và năng lượng tự do f_{ph} do các dao động mạng (phonon)

$$f = u_c + f_{ph}. \quad (2.86)$$

Khi sử dụng mô hình Debye đối với các phonon, nội năng ứng với 1 mol "khí phonon" có thể biểu diễn qua hàm Debye $D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$ như sau

$$u_{ph} = 3R_0TD\left(\frac{\Theta_D}{T}\right), \quad D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad y = \frac{\Theta_D}{T}, \quad x = \frac{hV}{k_B t} \quad (2.87)$$

trong đó *nhiệt độ Debye* Θ_D chỉ phụ thuộc vào thể tích. Hơn nữa, f_{ph} có dạng

$$f_{ph} = Tf_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right). \quad (2.88)$$

Giữa u_{ph} và f_{ph} có mối liên hệ

$$u_{ph} = f_{ph} - T \frac{\partial f_{ph}}{\partial T}. \quad (2.89)$$

Từ đó,

$$f_D(\lambda) = \frac{3R_0D(\lambda)}{\lambda}. \quad (2.88)$$

Áp suất được xác định bởi

$$p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = - \frac{du_c}{dv} - f_D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \frac{d\Theta_D}{dv} = - \frac{du_c}{dv} - \frac{u_{ph}}{\Theta_D} \frac{d\Theta_D}{dv}. \quad (2.90)$$

Khi đưa vào *thông số Debye–Gruneisen*

$$\gamma_D = - \frac{d(\ln \Theta_D)}{d(\ln v)}, \quad (2.91)$$

ta thu được *phương trình trạng thái Mie–Gruneisen*

$$p = - \frac{du_c}{dv} + \gamma_D \frac{u_{ph}}{v}. \quad (2.92)$$

Số hạng liên kết có thể được rút ra từ một giả thuyết đối với nội năng. Một dạng thế tương tác được sử dụng phổ biến là *thế Lennard–Jones*

$$u_c = - \frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}, \quad (2.93)$$

trong đó r là khoảng cách trung bình giữa các nguyên tử. Do thể tích ứng với 1 nguyên tử tỉ lệ với r^3 , nghĩa là $v = kr^3$ nên

$$p_c = - \frac{du_c}{dv} = - \frac{ma'}{3} v^{-(m/3+1)} + \frac{nb'}{3} v^{-(n/3+1)}, \quad (2.94)$$

trong đó $a' = ak^{m/3}$ và $b' = bk^{n/3}$.

Phản tương tác hút thường do *tương tác van der Waals* giữa các lưỡng cực điện và trong trường hợp này, $m = 6$. n cần phải lớn hơn m và người ta thường lấy $n = 12$. Người ta cũng sử dụng các dạng hàm khác của phản tương tác đẩy chẳng hạn như *thế Morse*

$$u_d(r) = C \exp(-\alpha r), \quad (2.95)$$

trong đó α là một hằng số có bậc của r_0 . Ở đây, r_0 là khoảng cách cân bằng ở các nhiệt độ thấp và các phonon là các dao động nhỏ xung quanh r_0 .

Một trong các phương trình trạng thái của tinh thể có cấu trúc lập phương tâm điện và lập phương tâm khối có dạng

$$y^2 = 1,1948 + \left(0,1717 + 0,0862 \frac{\theta}{\varepsilon} \operatorname{ctgh} \frac{\theta}{\varepsilon} \right) y^4 - 0,0087 \frac{P\sigma^3}{\varepsilon} y^5 - \\ - 0,0119 \frac{\theta}{\varepsilon} \operatorname{ctgh} \frac{\theta}{\varepsilon} y^6 + 0,0021 \frac{P\sigma^3}{\varepsilon} y^7,$$

$$y = \left(\frac{a}{\sigma} \right)^3, \quad (2.96)$$

trong đó p là áp suất, $\theta = k_b T$, ε, σ là các thông số của thế Lennard-Jones, a là khoảng cách lân cận gần nhất giữa hai hạt ở các nút mạng tinh thể, $x = \frac{\hbar\omega}{2\theta}$, ω là tần số dao động của nguyên tử ở nút mạng.

BÀI TẬP CHƯƠNG II

2.1. Xác định nhiệt độ của nước ở các trạng thái sau

- a. $p = 0,5 \text{ MPa}, v = 0,6173 \text{ m}^3/\text{kg}$
- b. $p = 0,2 \text{ MPa}, v = 0,6173 \text{ m}^3/\text{kg}$
- c. $p = 0,85 \text{ MPa}, v = 0,0011114 \text{ m}^3/\text{kg}$
- d. $p = 1 \text{ MPa}, v = 0,2453 \text{ m}^3/\text{kg}$

2.2. Xác định các thông số trạng thái tại điểm tối hạn của khí thực tuân theo phương trình Dieterici.

2.3. Khí nitơ được cất giữ trong một thùng hình trụ có đường kính trong là 45cm và chiều dài là 1,6m. Áp suất và nhiệt độ tối đa cho phép là 2 MPa và 75°C. Có bao nhiêu kilômol và kilogram nitơ được cất giữ một cách an toàn ở trong thùng?

2.4. 4 kmol CO ở trong một bình có thể tích là 30 m³. Áp suất của CO bằng bao nhiêu nếu nhiệt độ của nó là 20°C? Áp suất khí quyển là 101 kPa.

2.5. Một lốp xe ôtô tải được bơm phồng đến một áp suất là 200 kPa theo áp kế lốp. Xác định khối lượng không khí trong lốp nếu lốp có thể tích là 0,85 m³ và nhiệt độ là 45°C.

2.6. Một khối không cố định bị nén từ thể tích là 1 m³ ở 30°C và 101 kPa đến 500 kPa và 100°C. Tính khối lượng không khí và thể tích cuối cùng của nó.

2.7. Một bình áp suất cứng chứa 0,6 kg khí lít tương ở áp suất là 70 kPa và nhiệt độ là 15°C. Sau khi cho thêm cùng một chất khí vào trong bình, áp suất và nhiệt độ trong bình là 200 kPa và 35°C. Xác định khối lượng khí thêm vào trong bình.

- 2.8. Định luật Archimedes phát biểu rằng sức nổi (hay lực đẩy) của một vật bị đâm ngập trong chất lỏng bằng trọng lượng của khối chất lỏng bị vật chiếm chỗ. Giả sử một khí cầu có đường kính là 3,5 m được làm đầy bởi heli ở áp suất là 20 kPa và nhiệt độ là 30°C . Tính sức nâng cuối cùng của khí cầu khi nó được đưa vào trong không khí ở 101 kPa, 20°C . Trọng lượng của vật liệu khí cầu là 35 N.
- 2.9. Một khí cầu chứa 6000 m^3 heli ở 28°C và 760 mm Hg ngay trước khi nó bay lên. Tính khối lượng heli trong khí cầu. Thể tích khí cầu là bao nhiêu khi nó bay lên độ cao mà ở đó áp suất heli là 14 kPa và nhiệt độ là -15°C ?
- 2.10. Một thùng cứng với thể tích là $2,3 \text{ m}^3$ chứa khí lỏng có trọng lượng phân tử là 27. Thùng chứa 20 kmol khí ở nhiệt độ là 60°C . Tính áp suất khí. Sự truyền nhiệt từ khí ra môi trường xung quanh làm cho nhiệt độ khí giảm xuống còn 20°C . Tính áp suất khí ở nhiệt độ này.
- 2.11. Một thùng có dung tích là $3,5 \text{ m}^3$ chứa 5 kmol khí lỏng với trọng lượng phân tử là 19. Áp suất khí là 360 kPa. Xác định nhiệt độ khí. Xác định khối lượng khí (theo kilogram) cần phải rút ra khỏi thùng sao cho áp suất giảm xuống còn 100 kPa ở cùng nhiệt độ của chất khí khi áp suất của nó là 360 kPa.
- 2.12. Một người lớn trung bình một lần hít thở 500cm^3 không khí. Tính khối lượng không khí trong một giờ đi vào trong phổi của người lớn đứng ở mực nước biển ($p = 101,3 \text{ kPa}$, $T = 22^{\circ}\text{C}$). Giả thiết người đó thực hiện 25 lần hít thở trong một phút. Người này khi đứng ở đỉnh núi cao hơn mực nước biển là 5000 m cần hít thở nhanh hơn hay chậm hơn? Áp suất và nhiệt độ ở đỉnh núi là 65 kPa và -20°C . Lượng không khí đi vào hoặc đi ra khỏi dạ dày trong một lần hít thở ở mực nước biển và ở đỉnh núi là như nhau.
- 2.13. Một số xe ôtô tải được trang bị các lốp dự trữ có thể gấp gọn lại và các bình chứa điều áp cứng để bơm phồng lốp. Bình chứa cứng được làm đầy bởi không khí tại nhà máy tối áp suất là 400 kPa và nhiệt độ là 45°C . Sức chống nổ của bình chứa là 2,5 MPa. Bình chứa được đặt trong thân xe. Tại đây, nhiệt độ không khí có thể lên đến 60°C về mùa hè. Có xảy ra nguy hiểm do sự nổ bình chứa hay không nếu biết rằng cần phải áp dụng một hệ số an toàn áp suất là 5 cho sức chống nổ của bình chứa để bảo đảm các mức áp suất an toàn?
- 2.14. Xác định khối lượng không khí trong một bình áp suất có thể tích là $2,6 \text{ m}^3$, áp suất là 6 MPa và nhiệt độ là 200°C .

2.15. Chứng minh rằng trong quá trình chuẩn tinh, những thay đổi nhỏ của nhiệt độ, thể tích và áp suất có mối liên hệ sau $dp = B_T \left(-\frac{dV}{V} + \alpha dT \right)$, trong đó

$B_T = \frac{1}{\chi_T} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ là módun dàn hồi đẳng nhiệt, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ là hệ số dàn nở đẳng áp.

2.16. Khí lí tưởng thực hiện quá trình chuẩn tinh kín là một chu trình Carnot 12341. Chứng minh rằng $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$, trong đó Q_1 là nhiệt lượng mà hệ nhận được từ nguồn nóng có nhiệt độ T_1 trong quá trình dàn đẳng nhiệt từ trạng thái 1 đến trạng thái 2, Q_2 là nhiệt lượng mà hệ nhả ra cho nguồn lạnh có nhiệt độ T_2 trong quá trình nén đẳng nhiệt từ trạng thái 3 đến trạng thái 4.

2.17. Chứng minh rằng đối với một hệ kín ở trạng thái cân bằng nhiệt động được mô tả hai thông số tùy ý trong các thông số p, V và T , ta có các hệ thức sau

$$\text{a. } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

$$\text{b. } C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

$$C_p - C_V = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left[p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \right],$$

$$\text{c. } (C_p - C_V) \frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = 1.$$

2.18. Xét một hỗn hợp khí lí tưởng có khối lượng M , thể tích V tuân theo định luật Dalton, nghĩa là tổng áp suất riêng của các thành phần khí bằng áp suất toàn phần của hỗn hợp khí $p = \sum_{i=1}^n p_i$.

a. Chứng minh rằng $C_i = \frac{r_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n r_j \mu_j}$, $r_i = \frac{C_i / \mu_i}{\sum_{j=1}^n C_j / \mu_j}$, trong đó $C_i = \frac{M_i}{M}$ là

tỉ lượng khôi lượng của thành phần khí thứ i và $r_i = \frac{V_i}{V}$ là tỉ lượng thể tích của thành phần khí thứ i .

- b. Chứng tỏ rằng khối lượng mol trung bình $\bar{\mu}$ của hỗn hợp khí được xác định bởi công thức $\bar{\mu} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i \mu_i$, trong đó μ_i là khối lượng mol của thành phần khí thứ i .
- c. Tìm hằng số khí của hỗn hợp khí lí tưởng có n thành phần.

$$\text{Đáp số: c. } R = \frac{8314}{\sum_{i=1}^n r_i \mu_i}$$

2.19. Tính đương lượng cơ học của nhiệt J nếu biết rằng đối với không khí ở điều kiện chuẩn ($t = 0^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$), mật độ $\rho = 0,00129 \text{ l/cm}^3$, nhiệt dung riêng

đảng áp $C_p = 0,238 \text{ cal/g.deg}$ và tỉ số của các nhiệt dung riêng $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,41$.

Giả thiết không khí là khí lí tưởng mà thể tích của nó trong điều kiện chuẩn là $22,4 \text{ l/mol}$.

$$\text{Đáp số: } J = 4,16 \text{ J/cal}$$

- 2.20.** a. Tính nhiệt lượng cần để nung nóng không khí từ 0 đến 20°C ở thể tích không đổi nếu ban đầu không khí ở áp suất khí quyển và chiếm thể tích 27m^3 .
- b. Tính nhiệt lượng cần để nung nóng không khí từ 0 đến 20°C ở áp suất không đổi nếu ban đầu không khí chiếm thể tích 27m^3 .
- c. Giả sử không khí ở trong phòng cách nhiệt có thể tích 27m^3 . Trong phòng có một lò nhỏ mà qua đó không khí có thể thoát ra ngoài. Áp suất bên ngoài phòng là 1 atm . Tính nhiệt lượng trao đổi để nhiệt độ tăng chậm từ 0 đến 20°C . Các đặc trưng vật lí của không khí như ở Bài tập 2.19. Có thể xem nhiệt dung của không khí là không đổi.

$$\text{Đáp số: a. } Q_v = \frac{m}{\bar{\mu}} C_v (T_2 - T_1) = 1,176 \cdot 10^5 \text{ cal,}$$

$$\text{b. } Q_p = \frac{m}{\bar{\mu}} C_p (T_2 - T_1) = 1,658 \cdot 10^5 \text{ cal,}$$

$$\text{c. } \frac{m_1 T_1 C_p}{\bar{\mu}} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1,596 \cdot 10^5 \text{ cal.}$$

2.21. Ở nhiệt độ không đổi là 20°C , khí lí tưởng dẫn chuẩn tĩnh từ trạng thái với áp suất 20 atm tới trạng thái với áp suất 1 atm. Công do 1 mol khí thực hiện là bao nhiêu jup? Nhiệt lượng cần truyền cho chất khí là bao nhiêu calo?

$$\text{Đáp số: } A = 7,26 \cdot 10^3 \text{ J/mol, } Q = 1,937 \cdot 10^3 \text{ cal/mol.}$$

2.22. Tìm môđun đàn hồi đoạn nhiệt B_s của khí lí tưởng khi nén đoạn nhiệt chuẩn tĩnh. Vận tốc âm được xác định bởi $c = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}$ (ρ là mật độ). Tính vận tốc âm trong không khí ở 1 atm và 0°C và tìm sự phụ thuộc của nó vào nhiệt độ.

$$\text{Đáp số: } c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}} = 332 \text{ m/s, } \frac{dc}{dT} = \frac{1}{2} \frac{c}{T} = 0,607 \text{ m/s.K.}$$

2.23. Khí lí tưởng thực hiện một quá trình đoạn nhiệt chuẩn tĩnh để chuyển từ trạng thái (p_1, V_1, T_1) đến trạng thái (p_2, V_2, T_2) . Chúng tỏ rằng nếu ở trạng thái cuối truyền cho chất khí (ở thể tích không đổi) một nhiệt lượng bằng công do chất khí thực hiện trong quá trình này thì nhiệt độ của nó trở lại nhiệt độ ban đầu.

2.24. Khi nâng không khí trong khí quyển, nó dẫn nở giống như khí lí tưởng. Xác định sự thay đổi nhiệt độ của nó theo độ cao. Nhiệt độ không khí giảm đi bao nhiêu độ ở độ cao 1km?

$$\text{Đáp số: } \frac{dT(z)}{dz} = -\frac{(\gamma - 1)\mu g}{\gamma R} = -10^{-4} \text{ độ/cm} = -10 \text{ độ/km,}$$

nghĩa là khi tăng độ cao 1km thì nhiệt độ không khí giảm 10°C . Trong tầng đối lưu có các dòng không khí đi lên và đi xuống. Vì độ dẫn nhiệt của không khí là nhỏ có thể bỏ qua nên trong chuyển động của không khí xảy ra các quá trình đoạn nhiệt. Do đó, sự có mặt của các dòng này không ảnh hưởng đến kết quả thu được. Tuy nhiên, thực tế là khi tăng độ cao 1km thì nhiệt độ không khí giảm 6°C . Điều này liên quan đến các hiện tượng khác nhau xảy ra trong khí quyển và các loại ngưng tụ của hơi nước.

2.25. Tính nhiệt dung riêng đẳng tích của không khí nếu xem nó là hỗn hợp của ôxi (O_2) và nitơ (N_2) với tỉ lượng khôi lượng là $\frac{23}{77}$. Các nhiệt dung riêng đẳng tích của khí ôxi và khí nitơ tương ứng là $0,158 \text{ cal/mol.deg}$ và $0,176 \text{ cal/mol.deg}$.

$$\begin{aligned} \text{Đáp số: } c_V &= 0,23 \cdot 0,158 \text{ cal/mol.deg} + 0,77 \cdot 0,176 \text{ cal/mol.deg} \\ &= 0,172 \text{ cal/mol.deg.} \end{aligned}$$

2.26. Chứng minh rằng có thể mô tả nội năng u của một đơn vị khối lượng khí lí tưởng với nhiệt dung riêng không đổi dưới dạng $u = \frac{c^2}{\gamma(\gamma - 1)} + \text{const}$, trong đó

$c = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s$ là vận tốc âm (p là áp suất, ρ là mật độ) và γ là tỉ số của các nhiệt dung riêng.

2.27. Chứng minh rằng đối với một vật liệu từ đồng nhất, có thể biểu diễn nhiệt dung đẳng cường độ từ trường dưới dạng $C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_H - H \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_H$, trong đó U là nội năng, I là mômen từ và T là nhiệt độ tuyệt đối của vật liệu từ. Bỏ qua sự thay đổi thể tích trong sự từ hóa.

2.28. Chứng minh hệ thức Mayer $C_p = C_v + R$ giữa nhiệt dung đẳng áp và nhiệt dung đẳng tích đối với 1 mol khí lí tưởng.

2.29. Ở nhiệt độ và áp suất thông thường đối với ôxi, $c_p = 0,2203 \text{ cal/mol.deg}$ và $c_v = 0,1578 \text{ cal/mol.deg}$. Tính dương lượng cơ học của nhiệt nếu coi ôxi là khí lí tưởng.

Chương III

NGUYÊN LÍ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC VÀ ENTRÔPI

Khi sử dụng nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học và phương trình trạng thái, ta có thể nghiên cứu các tính chất nhiệt động của hệ. Tuy nhiên, dựa vào nguyên lý này ta không thể biết được chiều diễn biến của các quá trình xảy ra trong hệ. Bất kì quá trình nào tuân theo nguyên lý thứ nhất (nghĩa là không vi phạm sự bảo toàn năng lượng) đều có thể xảy ra. Thực tế là có những quá trình chỉ xảy ra theo một chiều nhất định, chẳng hạn như sự truyền nhiệt chỉ xảy ra theo chiều từ vật nóng hơn đến vật lạnh hơn chứ không thể tự xảy ra theo chiều ngược lại.

Chương này đề cập đến nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học và nó cho phép trả lời câu hỏi về chiều diễn biến của các quá trình xảy ra trong tự nhiên. Mục đích chính của chương này làm rõ thực chất của nguyên lý cơ bản này và khái niệm entrôpi. Khác với các đại lượng nhiệt động có cả ý nghĩa nhiệt động và ý nghĩa cơ học thuần túy như năng lượng, thể tích,..., entrôpi là đại lượng vật lí quan trọng nhất xuất hiện do chính kết quả của các quá trình thống kê và chỉ được áp dụng vào các hệ vĩ mô.

3.1. Các quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch

Quá trình thuận nghịch là quá trình chuyển trạng thái của hệ từ trạng thái α đến trạng thái β theo chiều thuận $\alpha \rightarrow \beta$ và cũng có thể chuyển từ trạng thái β đến trạng thái α theo chiều ngược $\beta \rightarrow \alpha$ và khi hệ trở về trạng thái ban đầu theo chiều ngược thì không có sự thay đổi nào trong hệ và môi trường xung quanh. *Quá trình không thuận nghịch* là quá trình không thỏa mãn tính chất của quá trình thuận nghịch.

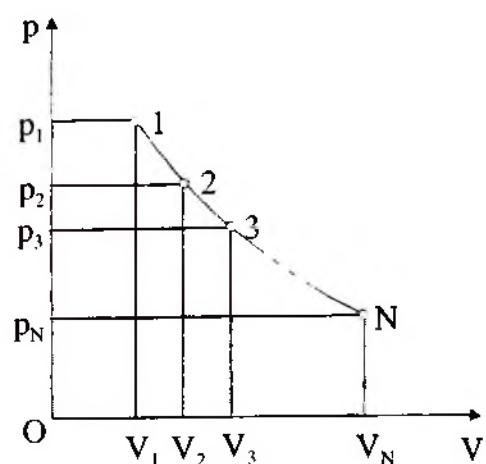
Khái niệm về quá trình thuận nghịch liên quan đến khái niệm về quá trình cân bằng (quá trình chuẩn tĩnh). Mỗi trạng thái trong quá trình cân bằng có các thông số trạng thái xác định và do đó có thể biểu diễn quá trình cân bằng bằng đồ thị trên hệ trục tọa độ của các thông số trạng thái, chẳng hạn như đồ thị trên hệ trục tọa độ $p - V$ ở H.3.1. Quá trình này trải qua các trạng thái là

$$1(p_1, V_1) \rightarrow 2(p_2, V_2) \rightarrow \dots \rightarrow N(p_N, V_N).$$

Nếu muốn quá trình cân bằng xảy ra theo chiều ngược lại là

$$N(p_N, V_N) \rightarrow \dots \rightarrow 2(p_2, V_2) \rightarrow 1(p_1, V_1),$$

ta chỉ cần thay đổi thông số ngoài V một lượng vô cùng bé và hệ sẽ trải qua các trạng thái cân bằng $N, N-1, \dots, 2, 1$ giống như trước. Khi hệ trở về trạng thái ban đầu là trạng thái $1(p_1, V_1)$ thì trạng thái của hệ không thay đổi và không làm thay đổi môi trường xung quanh. Như vậy, quá trình cân bằng là quá trình thuận nghịch.



Hình 3.1

Quá trình thuận nghịch không nhất thiết phải là quá trình cân bằng. Chẳng hạn như các quá trình siêu dẫn và siêu chảy là thuận nghịch nhưng không cân bằng. Quá trình không thuận nghịch là quá trình không cân bằng (quá trình không tĩnh). Thông thường, các quá trình được khảo sát là tổ hợp của các quá trình cơ học, quá trình điện từ và quá trình nhiệt chuẩn tĩnh. Do đó, ta có thể sử dụng định nghĩa hẹp nhất về quá trình thuận nghịch và coi quá trình thuận nghịch là quá trình cân bằng. Thực tế là tất cả các quá trình xảy ra với vận tốc hữu hạn và đều là không thuận nghịch vì luôn luôn tồn tại ma sát. Quá trình thuận nghịch chỉ là sự lí tưởng hóa vì đã bỏ qua mọi ma sát khi hệ chuyển từ trạng thái này đến trạng thái khác.

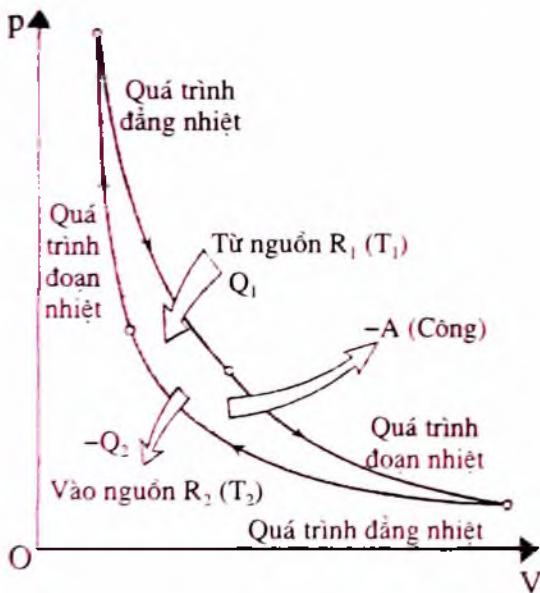
Nếu quá trình thuận nghịch xảy ra sao cho trạng thái đầu trùng với trạng thái cuối thì quá trình đó gọi là *chu trình thuận nghịch*. Nếu quá trình không thuận nghịch xảy ra sao cho trạng thái đầu trùng với trạng thái cuối thì quá trình đó gọi là *chu trình không thuận nghịch*.

Động cơ nhiệt cho phép sinh công trong một chu trình trao đổi nhiệt thuận nghịch giữa hệ và bộ điều nhiệt được gọi là *động cơ nhiệt thuận nghịch*. Nếu chu trình trao đổi nhiệt đó là không thuận nghịch thì động cơ nhiệt gọi là *động cơ nhiệt không thuận nghịch*.

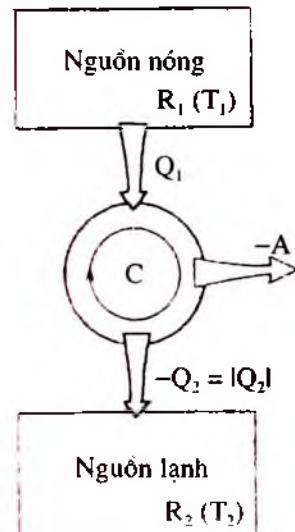
3.2. Chu trình Carnot

Nửa đầu thế kỷ XIX là giai đoạn khi máy hơi nước do J. Watt hoàn thiện năm 1765 bằng cách đưa vào nó bộ ngưng (nguồn nhiệt nhiệt độ thấp) đã tạo ra một trong những thay đổi quan trọng nhất trong công nghiệp và giao thông. Nhiều nhà

bác học nổi tiếng như Laplace và Poisson đã nghiên cứu lực phát động của lửa. N.L.S. Carnot (1796 – 1832) đã viết một cuốn sách rất quan trọng về vấn đề này. Ý tưởng cơ bản của Carnot là ở chỗ máy nhiệt thực hiện công không phải do nhận nhiệt mà nhờ sự truyền nhiệt từ vật nóng đến vật lạnh tương tự như nước chảy từ nơi cao đến nơi thấp. Trong cuốn sách này, Carnot giả thiết sự đúng đắn của định luật bảo toàn nhiệt và cho rằng nhiệt lượng là hàm trạng thái. Sự thật là sau đó ông từ bỏ giả thiết này và đi đến định luật tương đương của nhiệt và công, nói riêng để xuất các cách đánh giá khác nhau đối với đương lượng cơ học của nhiệt. Carnot đã đưa vào chu trình mà sau gọi là chu trình Carnot và thiết lập định lí Carnot. Năm 1834 Clapeyron biểu diễn lí thuyết Carnot dưới dạng giải tích và đồ thị nhờ các giàn đồ chỉ số do Watt đưa vào. Trên cơ sở các công trình của Mayer (1841) và Joule (1843 – 1849), Clausius (1850) đã thay đổi cách phát biểu định luật bảo toàn nhiệt mà Carnot xuất phát từ đó. Theo phát biểu của Clausius, để thực hiện công nếu chỉ có sự phân bố lại nhiệt là không đủ mà cần phải tiêu hao một nhiệt lượng nào đó tỉ lệ với công và ngược lại. Clausius gọi phát biểu này là nguyên lí thứ nhất của nhiệt động lực học. Helmholtz (1847) và Clausius mở rộng nguyên lí này và đi đến định luật bảo toàn năng lượng. Trên cơ sở công trình của Carnot, Thomson (Kelvin) (1848) đã đưa ra nhiệt độ tuyệt đối (thang Kelvin) và cũng đi đến định luật tương đương của nhiệt và công. Nguyên lí thứ hai của nhiệt động lực học được phát biểu bởi Thomson (1851) và Clausius (1867).



Hình 3.2



Hình 3.3

Một trong các phương pháp mạnh nhất trong nghiên cứu các bài toán liên quan đến nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học là phương pháp sử dụng chu trình Carnot. Ở đây, ta đưa ra định nghĩa của chu trình Carnot theo nghĩa hẹp trong trường hợp khi tác nhân là khí lí tưởng. Chu trình này được chỉ ra trên H.3.2 và được biểu diễn bằng sơ đồ như trên H.3.3. Giả sử Q_1 là nhiệt lượng mà hệ nhận được từ nguồn nóng có nhiệt độ T_1 trong quá trình dẫn đổi nhiệt từ trạng thái 1 đến trạng thái 2, Q_2 là nhiệt lượng mà hệ nhả ra cho nguồn lạnh có nhiệt độ T_2 trong quá trình nén đổi nhiệt từ trạng thái 3 đến trạng thái 4. Từ Bài tập 2.17, ta có

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (3.1)$$

Vì khi chứng minh hệ thức này, ta chỉ cần sử dụng phương trình trạng thái của khí lí tưởng và nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học nên khi nghiên cứu nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học, có thể xem xét nó như một bổ đề đã biết.

3.3. Nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học

Nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học rút ra từ kinh nghiệm và do đó, có thể phát biểu nó bằng những cách khác nhau. Những cách phát biểu sau đây là tương đương.

3.3.1. Nguyên lý Clausius

Quá trình trong đó không xảy ra bất kì sự thay đổi nào ngoài sự truyền nhiệt từ vật nóng và vật lạnh là quá trình không thuận nghịch. Nói cách khác, nhiệt lượng không thể tự phát truyền từ vật lạnh hơn sang vật nóng hơn mà không có bất kì sự thay đổi nào khác trong hệ.

3.3.2. Nguyên lý Thomson (Kelvin)

Quá trình trong đó công chuyển thành nhiệt lượng mà không có bất kì sự thay đổi trạng thái nào khác của hệ là quá trình không thuận nghịch. Nói cách khác, không thể biến đổi thành công toàn bộ nhiệt lượng lấy từ vật có nhiệt độ đồng nhất mà không xảy ra bất kì sự thay đổi trạng thái nào khác của hệ.

3.3.3. Nguyên lý không thể chế tạo động cơ vĩnh cửu loại II

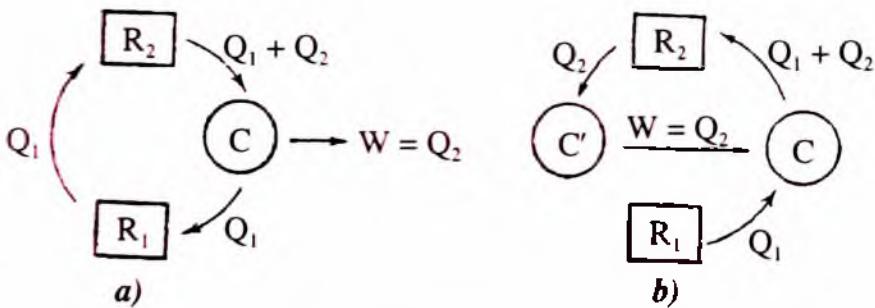
Không thể chế tạo một động cơ hoạt động tuần hoàn mà nó sinh công do nhận nhiệt lượng từ cùng một nguồn nhiệt mà khi đó không có bất kì sự thay đổi trạng thái nào khác của hệ (động cơ vĩnh cửu loại II).

3.3.4. Nguyên lí Carathéodory

Ở gần bất kì một trạng thái cân bằng nhiệt nào của hệ đồng nhất tồn tại một trạng thái khác mà nó khác biệt ít với trạng thái này nhưng không bao giờ có thể đạt được nó bằng một quá trình đoạn nhiệt.

Trong các cách phát biểu nói trên, “những thay đổi khác” có nghĩa là những thay đổi của hệ được bảo toàn sau khi kết thúc quá trình. Trong phát biểu 3.3.3 tồn tại điều kiện tuần hoàn của động cơ. Thực vậy, trong sự dẫn nở đẳng nhiệt của khí lỏng, có thể biến đổi thành công toàn bộ nhiệt lấy từ một nguồn nhiệt. Tuy nhiên, quá trình như thế không thể là quá trình tuần hoàn. Rõ ràng là các phát biểu 3.3.2 và 3.3.3 là tương đương.

Ta chứng minh sự tương đương giữa các cách phát biểu 3.3.1 và 3.3.2. Để chứng minh rằng có thể rút ra nguyên lí Clausius từ nguyên lí Thomson, ta chỉ cần chứng minh rằng nếu nguyên lí Clausius sai thì nguyên lí Thomson cũng sai. Nguyên lí Clausius sai nếu tồn tại sự truyền nhiệt lượng Q_1 ($Q_1 > 0$) từ nguồn nhiệt R_1 có nhiệt độ thấp hơn đến nguồn nhiệt R_2 có nhiệt độ cao hơn mà không có bất kì sự thay đổi nào khác của hệ. Giả sử xảy ra một quá trình như thế và kết hợp nó với chu trình Carnot C tác dụng giữa hai nguồn nhiệt R_2 và R_1 . Nguồn R_2 nhả nhiệt lượng $Q_1 + Q_2$ (đại lượng Q_2 có thể âm) và nguồn R_1 nhận nhiệt lượng Q_1 . Khi đó, công thực hiện là Q_2 (H.3.4a). Kết quả tác dụng của cả hai quá trình là sự biến đổi hoàn toàn thành công của nhiệt lượng Q_2 nhận được từ nguồn R_2 . Điều đó có nghĩa là nguyên lí Thomson sai.



Hình 3.4

Bây giờ ta chứng minh điều ngược lại là nếu nguyên lí Thomson sai thì nguyên lí Clausius cũng sai. Khi nguyên lí Thomson sai, có thể nhận được nhiệt lượng dương Q_2 ($Q_2 > 0$) từ nguồn nhiệt R_2 và nhiệt lượng này hoàn toàn biến đổi thành công mà không có bất kì sự thay đổi nào khác của hệ. Ta kết hợp quá trình này với chu trình Carnot trong đó nguồn lạnh R_1 nhả nhiệt lượng dương Q_1 ($Q_1 > 0$) và

nguồn nóng R_2 , nhận nhiệt lượng $Q_1 + Q_2$ (H.3.4b). Trong cả hai quá trình này không xảy ra bất kì sự thay đổi nào khác của hệ ngoài sự truyền nhiệt lượng Q_1 từ nguồn lạnh R_1 đến nguồn nóng R_2 . Điều đó có nghĩa là nguyên lý Clausius sai.

Ta chứng minh sự tương đương giữa các cách phát biểu 3.3.1, 3.3.2 và 3.3.4. Ta chỉ cần chứng minh trong trường hợp nguyên lý Carathéodory sai thì nguyên lý Thomson cũng sai. Ta giả thiết rằng sự chuyển của hệ đồng nhất nhiệt từ trạng thái (1) đến trạng thái (2) xảy ra một cách đẳng nhiệt với việc nhận nhiệt lượng dương Q . Từ nguyên lý thứ nhất suy ra rằng

$$Q = U_2 - U_1 - A,$$

trong đó U_1 và U_2 là nội năng ở các trạng thái (1) và (2), A là công thực hiện trên hệ. Bây giờ ta sử dụng một quá trình đoạn nhiệt để chuyển hệ từ trạng thái (2) trở về trạng thái (1) (H.3.5). Nếu nguyên lý Carathéodory không đúng thì có thể xảy ra sự chuyển như thế. Theo nguyên lý thứ nhất,

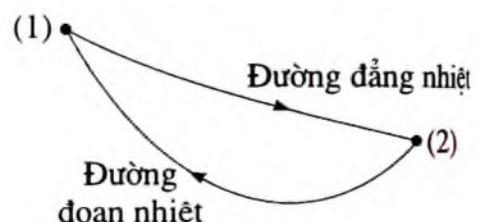
$$0 = U_1 - U_2 - A',$$

trong đó A' là công thực hiện trên hệ trong quá trình này. Từ trên suy ra

$$Q = -(A + A').$$

Do đó, trong chu trình $(1) \rightarrow (2) \rightarrow (1)$, hệ nhận nhiệt lượng Q từ bộ điều nhiệt và thực hiện một công tương đương là $-(A + A')$. Điều này chứng tỏ nguyên lý Thomson sai.

Ta có thể giải bài toán này theo cách khác. Nguyên lý Clausius (hay nguyên lý Thomson) có nghĩa là tồn tại hàm trạng thái S và $\frac{\delta Q}{T} = dS$, trong đó T là nhiệt độ tuyệt đối. Trong quá trình đoạn nhiệt, $\delta Q = 0$, $dS = 0$. Do dS là vi phân toàn phần nên $S = a = const$. Điều đó có nghĩa là trong không gian của các biến số nhiệt động lực học (chẳng hạn như x, y, z) tồn tại một tập hợp của các bề mặt $S(x, y, z) = a$. Trạng thái ban đầu (x_0, y_0, z_0) nằm trên bề mặt $S(x_0, y_0, z_0) = a$. Do đó, tất cả các quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch với trạng thái xuất phát (x_0, y_0, z_0) cần phải nằm trên bề mặt này và không thể đạt được bất kỳ một điểm nào ở ngoài



Hình 3.5

bề mặt này bằng một quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch. Do đó, ở lân cận nhõ tùy ý của trạng thái xuất phát (x_0, y_0, z_0) luôn luôn tồn tại những trạng thái không thể đạt được bằng một quá trình đoạn nhiệt. Điều này chứng tỏ tính đúng đắn của nguyên lí Carathéodory.

3.4. Hiệu suất của chu trình Carnot tổng quát

3.4.1. Chu trình Carnot tổng quát

Mặc dù có thể đưa ra một loạt những sự mở rộng đối với định nghĩa hẹp của chu trình Carnot ở phần 3.2, ta có thể định nghĩa một *chu trình Carnot tổng quát* là một chu trình do một động cơ nhiệt thực hiện mà nó nhận các nhiệt lượng Q_1 và Q_2 từ các nguồn nhiệt R_1 và R_2 và thực hiện công $A = Q_1 + Q_2$ lên môi trường xung quanh (H.3.3). Do đó, chu trình Carnot bao gồm hai quá trình đẳng nhiệt và hai quá trình đoạn nhiệt xen kẽ nhau. Nếu tất cả các quá trình này là thuận nghịch thì ta có *chu trình Carnot thuận nghịch*.

3.4.2. Hiệu suất

Nếu R_1 là nguồn nóng, còn R_2 là nguồn lạnh thì $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$. $A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$ và hiệu suất η có dạng

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (3.2)$$

Do đó,

$$1 - \eta = \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (3.3)$$

3.4.3. Nguyên lí Carnot

Hiệu suất η của chu trình Carnot thuận nghịch tác dụng giữa các nguồn nhiệt R_1 và R_2 được xác định một cách đơn trị bởi các nhiệt độ θ_1 và θ_2 của các nguồn nhiệt và không phụ thuộc vào tác nhân. Hơn nữa, hiệu suất η' của một chu trình Carnot không thuận nghịch bất kì tác dụng cùng các nguồn nhiệt nhỏ hơn η , nghĩa là

$$\eta = \eta(\theta_1, \theta_2), \quad \eta > \eta'. \quad (3.4)$$

Ta chứng minh (3.4). Xét hai chu trình Carnot C và C' trong đó C là chu trình thuận nghịch. Khi đó, nhiệt lượng Q_1 được lấy từ nguồn R_1 , nhiệt lượng $|Q_2|$ được truyền cho nguồn R_2 và công thực hiện là $A = Q_1 - |Q_2|$. Chu trình C' có thể là thuận nghịch hoặc không thuận nghịch. Trong chu trình này, nhiệt lượng Q'_1 được lấy từ nguồn R_1 , nhiệt lượng $|Q'_2| = |Q_2|$ được truyền cho nguồn R_2 và công thực hiện là $A' = Q'_1 - |Q'_2|$. Nếu chu trình được thực hiện theo hướng ngược lại (H.3.6) thì sau khi kết thúc hai chu trình, nguồn R_1 nhận nhiệt lượng $Q'_1 - Q_1$ và công được thực hiện là

$$\begin{aligned} A' - A &= Q'_1 - |Q'_2| - (Q_1 - |Q_2|) \\ &= Q'_1 - Q_1. \end{aligned}$$

Theo nguyên lý Thomson, ta có

$$A' - A \leq 0 \text{ hay } Q'_1 \leq Q_1.$$

Do đó,

$$\eta' = 1 - \frac{|Q_2|}{Q'_1} \leq 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = \eta.$$

Nếu chu trình C' là chu trình thuận nghịch thì có thể thiết lập hai chu trình C

Hình 3.6

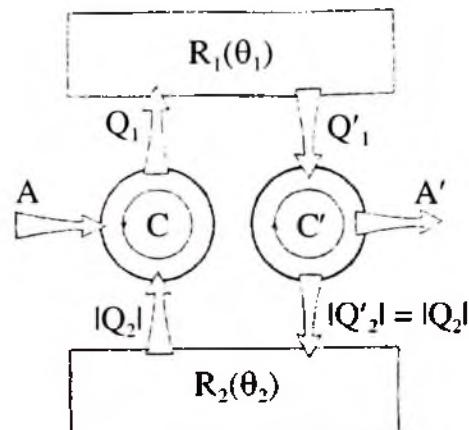
và C' tác dụng theo hai hướng ngược nhau và từ đó suy ra $\eta' \geq \eta$ và do đó $\eta' = \eta$. Nếu các chu trình C và C' là thuận nghịch trên mỗi giai đoạn của nó thì chúng có thể được thực hiện theo hướng ngược lại. Còn nếu các chu trình này là thuận nghịch theo nghĩa rộng thì không thể thực hiện chúng theo hướng ngược lại. Tuy nhiên, các quá trình như thế dẫn đến ảnh hưởng ngược nhau đối với mỗi chu trình. Như vậy, ta cũng đi tới kết quả như trước.

3.4.4. Nhiệt độ tuyệt đối

Tỉ số của các nhiệt độ tuyệt đối T_1 và T_2 của các nguồn nhiệt $R_1(\theta_1)$ và $R_2(\theta_2)$ được xác định bởi hệ thức

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \eta(\theta_1, \theta_2), \quad (3.5)$$

trong đó η là hiệu suất của chu trình Carnot thuận nghịch tác dụng giữa hai nguồn nhiệt. Theo hệ thức (3.1), nhiệt độ được chỉ ra bởi nhiệt kế khi lít tương ứng với



nhiệt độ tuyệt đối. Để xác định đơn vị thang nhiệt độ tuyệt đối, cần đưa ra giá trị nhiệt độ tại một điểm chuẩn nào đó. Khi điểm này là điểm ba của nước ở nhiệt độ $T = 273,16$ K thì thang này được gọi là *thang nhiệt độ Kelvin* hay *nhiệt độ tuyệt đối*. Thang nhiệt độ tuyệt đối là thang nhiệt độ được xác định bởi phương pháp nhiệt động lực học sao cho nó không phụ thuộc vào chất đo nhiệt. Điểm không của thang này được xác định như là nhiệt độ thấp nhất có thể có về mặt nhiệt động lực học. Thang này do Thomson (Kelvin) đưa vào năm 1848.

Từ định nghĩa (3.5) suy ra hệ thức (3.1) đúng đối với chu trình Carnot thuận nghịch bất kỳ. Để có định nghĩa (3.5), cần chứng minh rằng

$$1 - \eta(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_1, \theta_2) = \frac{g(\theta_1)}{g(\theta_2)}. \quad (3.6)$$

Khi khẳng định sự đúng đắn của hệ thức (3.6), ta có thể nhờ đẳng thức $T(\theta) = Cg(\theta)$, trong đó C là hằng số liên hệ nhiệt độ θ với thang nhiệt độ tuyệt đối T .

Bây giờ ta chứng minh hệ thức (3.6). Xét ba chu trình Carnot C_{12}, C_{23} và C_{13} như trên H.3.7. Mỗi chu trình tác dụng giữa hai trong ba nguồn nhiệt R_1, R_2 và R_3 . Trên H.3.7 đưa ra kí hiệu của các nhiệt lượng nhận được từ mỗi nguồn nhiệt và các công thực hiện lên bộ điều nhiệt.

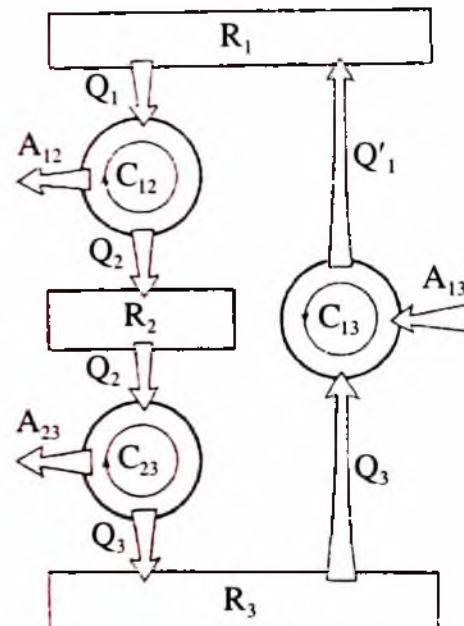
Từ nguyên lý thứ nhất suy ra rằng

$$A_{12} = Q_1 - Q_2, A_{23} = Q_2 - Q_3,$$

$$A_{13} = Q'_1 - Q_3.$$

Chu trình C_{13} là chu trình làm lạnh. Rõ ràng là

$$Q_1 - Q'_1 = A_{12} + A_{23} - A_{13} = 0$$



Hình 3.7

vì nếu $Q_1 - Q'_1 > 0$ thì công toàn phần được thực hiện chỉ do làm lạnh nguồn R_1 và điều này vi phạm nguyên lý Thomson. Còn nếu $Q_1 - Q'_1 < 0$ thì khi đảo ngược hệ, ta cũng thu được sự vi phạm nguyên lý Thomson. Do đó, cần có đẳng thức $Q_1 = Q'_1$. Từ đó

$$f(\theta_1, \theta_3) = \frac{Q_3}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1} \frac{Q_3}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_2) f(\theta_2, \theta_3).$$

Nghiệm của phương trình này có dạng (3.6).

Về mặt lí thuyết để định cõi toàn bộ thang nhiệt độ Kelvin, cần dựa vào một nhiệt độ chuẩn là nhiệt độ điểm ba của nước tinh khiết (273,16 K).

Tuy nhiên trên thực tế, có nhiều phương pháp nhiệt động lực học để đo nhiệt độ chính xác. Do đó, cần có các tiêu chuẩn thực tế cho phép thực hiện tương đối dễ dàng việc xác định nhiệt độ đủ chính xác. Một tiêu chuẩn như thế đã được thông qua tại một hội nghị đo lường quốc tế năm 1927 và được triển khai thực hiện năm 1948 và năm 1960. Thang nhiệt độ chuẩn được thực hiện từ năm 1948 gọi là thang nhiệt độ quốc tế thực. Trong thang nhiệt độ này, nhiệt độ được đo bằng độ celsius ($^{\circ}\text{C}$) và kí hiệu là t $^{\circ}\text{C}$. Nhiệt độ quốc tế thực kelvin được đo bằng độ kelvin (K) và kí hiệu là T K. Nó được xác định bởi hệ thức $T = t + 273,16$. Thang nhiệt độ quốc tế thực năm 1948 dựa trên sáu giá trị nhiệt độ cố định (nhiệt độ chuẩn) là điểm sôi của ôxi ($-182,97^{\circ}\text{C}$), điểm ba của nước ($0,01^{\circ}\text{C}$), điểm sôi của nước (100°C), điểm sôi của lưu huỳnh ($444,6^{\circ}\text{C}$), điểm kết tinh của bạc ($960,8^{\circ}\text{C}$) và điểm kết tinh của vàng (1063°C) ở áp suất 1 atm.

3.5. Bất đẳng thức Clausius đối với một chu trình bất kì

Nếu hệ thực hiện một quá trình kín trong đó nó tiếp xúc với bộ điều nhiệt và nhận nhiệt lượng Q_i ($i = 1, 2, \dots, n$) từ nguồn nhiệt R_i ở nhiệt độ $T_i^{(e)}$ thì bất đẳng thức sau đây được thỏa mãn

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leq 0. \quad (3.7)$$

Có thể thay tổng bằng tích phân nếu sự biến đổi trạng thái xảy ra liên tục. Khi đó, (3.7) trở thành

$$\oint \frac{\delta Q}{T^{(e)}} \leq 0. \quad (3.8)$$

(3.7) và (3.8) được gọi là các *bất đẳng thức Clausius* đối với một chu trình bất kì.

Để chứng minh bất đẳng thức (3.7), ta đưa vào các nguồn nhiệt phụ R_0 với nhiệt độ T_0 và các chu trình Carnot C_1, C_2, \dots, C_n . Chu trình C_i tác dụng giữa nguồn R_0 và nguồn R_i . Giả sử Q'_i là nhiệt lượng do chu trình C_i nhận được từ

nguồn R_0 và A' là công do môi trường xung quanh thực hiện khi chu trình C , tác dụng sao cho nó truyền nhiệt lượng Q_i cho nguồn R_i . Theo (3.5), ta có

$$Q'_i = \frac{T_0}{T_i^{(e)}} Q_i \text{ và } A'_i = Q_i - Q'_i = Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i^{(e)}} \right).$$

Giả sử bây giờ chu trình ban đầu và các chu trình phụ C_1, C_2, \dots, C_n cùng tác dụng. Do đó, các nguồn R_1, R_2, \dots, R_n không nhận nhiệt và cũng không nhả nhiệt. Vì thế, kết quả cuối cùng là sự nhận nhiệt lượng $Q'_1 + Q'_2 + \dots + Q'_n$ từ nguồn R_0 và sự thực hiện công

$$\sum_{i=1}^n Q_i - \sum_{i=1}^n A'_i = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i^{(e)}}$$

lên bộ điều nhiệt.

Theo nguyên lí Thomson, đại lượng này cần phải bằng không hoặc âm. Do đó, ta suy ra bất đẳng thức (3.7). Đẳng thức trong (3.7) và (3.8) chỉ xảy ra đối với chu trình thuận nghịch vì khi đó, có thể thực hiện quá trình theo hướng ngược lại.

Từ nguyên lí Clausius ta có thể chứng minh bất đẳng thức Clausius (3.7). Có thể giả thiết rằng bộ điều nhiệt gồm các nguồn nhiệt R_1, R_2, \dots, R_n với các nhiệt độ tương ứng là $T_1^{(e)}, T_2^{(e)}, \dots, T_n^{(e)}$. Xét $n-1$ chu trình Carnot C_1, C_2, \dots, C_{n-1} tác dụng giữa các nguồn nhiệt R_1 và R_2, R_2 và R_3, \dots, R_{n-1} và R_n . Chu trình C_1 nhận nhiệt lượng Q'_1 từ nguồn R_1 và nhiệt lượng Q''_2 từ nguồn R_2 , chu trình C_2 nhận nhiệt lượng Q'_2 từ nguồn R_2 và nhiệt lượng Q''_3 từ nguồn R_3, \dots , chu trình C_{n-1} nhận nhiệt lượng Q'_{n-1} từ nguồn R_{n-1} và nhiệt lượng Q''_n từ nguồn R_n .

Giả sử hệ khảo sát thực hiện chu trình C . Nếu bây giờ tất cả các chu trình C_1, C_2, \dots, C_{n-1} cùng tác dụng thì các nhiệt lượng nhận được là $Q_1 + Q'_1$ từ R_1 , $Q_2 + Q'_2 + Q''_2$ từ $R_2, \dots, Q_{n-1} + Q'_{n-1} + Q''_{n-1}$ từ R_{n-1} và $Q_n + Q''_n$ từ R_n . Do đó, theo nguyên lí thứ nhất, có thể mô tả công tổng cộng thực hiện trên hệ khảo sát dưới dạng

$$A = -[(Q_1 + Q'_1) + (Q_2 + Q'_2 + Q''_2) + \dots + (Q_n + Q''_n)].$$

Ta chọn các chu trình Carnot sao cho $2(n-1)$ đại lượng $Q'_1, \dots, Q'_{n-1}; Q''_2, \dots, Q''_n$ thỏa mãn các hệ thức sau

$$Q_2 + Q'_2 + Q''_2 = 0,$$

$$Q_3 + Q'_3 + Q''_3 = 0,$$

.....

$$Q_{n-1} + Q'_{n-1} + Q''_{n-1} = 0,$$

$$A = 0.$$

Do đó, $Q_1 + Q'_1 + Q_n + Q''_n = 0$. Ngoài ra, đối với các chu trình Carnot, ta có

$$\frac{Q'_1}{T_1^{(e)}} + \frac{Q''_1}{T_2^{(e)}} = 0,$$

.....

$$\frac{Q'_{n-1}}{T_{n-1}^{(e)}} + \frac{Q''_n}{T_n^{(e)}} = 0.$$

Các phương trình trên tạo thành hệ của $2(n-1)$ phương trình. Do đó, các giới hạn áp đặt lên các chu trình Carnot C_1, C_2, \dots, C_n có thể luôn luôn được thỏa mãn. Từ đó ta thu được

$$\frac{Q'_1}{T_1^{(e)}} + \frac{Q''_n}{T_n^{(e)}} = \frac{Q_2}{T_2^{(e)}} + \frac{Q_3}{T_3^{(e)}} + \dots + \frac{Q_n}{T_n^{(e)}}.$$

Vì các điều kiện ở trên được thỏa mãn nên ảnh hưởng chung của tất cả các chu trình là sự mất nhiệt của các nguồn R_1 và R_n . Nếu $T_n^{(e)} > T_1^{(e)}$ thì từ nguyên lý Clausius suy ra

$$Q_n + Q''_n \geq 0, \quad Q_1 + Q'_1 \leq 0.$$

Mặt khác, từ trên ta có

$$Q_n + Q''_n = -(Q_1 + Q'_1).$$

Từ đó suy ra

$$\frac{Q_n + Q''_n}{T_n^{(e)}} \leq -\frac{Q_1 + Q'_1}{T_1^{(e)}}$$

hay

$$\frac{Q'_1}{T_1^{(\epsilon)}} + \frac{Q''_n}{T_n^{(\epsilon)}} \leq -\left(\frac{Q_1}{T_1^{(\epsilon)}} + \frac{Q_n}{T_n^{(\epsilon)}} \right).$$

Từ các kết quả trên suy ra bất đẳng thức cần chứng minh. Bất đẳng thức trên là hệ quả của bất đẳng thức cần chứng minh và chuyển thành đẳng thức trong trường hợp quá trình thuận nghịch.

3.6. Entrôpi

Giả sử ta chọn trạng thái cân bằng nhiệt α_0 nào đó làm trạng thái ban đầu của hệ khảo sát. Entrôpi $S(\alpha)$ của hệ ở trạng thái cân bằng khác α được xác định bởi hệ thức

$$S(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.9)$$

trong đó tích phân được thực hiện dọc theo một quá trình chuẩn tinh tùy ý liên quan đến các trạng thái α và α_0 . δQ là nhiệt lượng mà hệ nhận được ở nhiệt độ T trên một đoạn vô cùng bé của toàn bộ quá trình. Vì phân entrôpi có dạng

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.10)$$

Khi sử dụng nguyên lí thứ nhất, ta có

$$dS = \frac{1}{T} (dU - \delta A - \delta Z). \quad (3.11)$$

Nếu sử dụng (2.6), (2.7) thì từ (3.11) suy ra *hệ thức Gibbs* như sau

$$dU = TdS - pdV + \sum_i X_i dx_i + \sum_j \mu_j dN_j. \quad (3.12)$$

Đây là *hệ thức cơ bản của nhiệt động lực học*. Hệ thức này bao gồm cả nguyên lí thứ nhất và nguyên lí thứ hai của nhiệt động lực học. Đối với hệ kín mà trong đó chỉ xảy ra sự thay đổi thể tích, (3.12) trở thành

$$dU = TdS - pdV. \quad (3.13)$$

Giả sử L và L' là hai quá trình chuẩn tinh liên quan đến các trạng thái α_0 và α .

Khi áp dụng (3.8) cho chu trình thuận nghịch $\alpha_0(L)\alpha(L')\alpha_0$, ta có

$$\int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\alpha(L)}^{\alpha_0} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Điều đó có nghĩa là tích phân

$$\int_{a_n(L)}^a \frac{\delta Q}{T} = \int_{a_n(L')}^a \frac{\delta Q}{T}$$

được xác định bởi các trạng thái α_0 và α và không phụ thuộc vào L và L' . Do đó, nếu trạng thái α_0 cố định thì tích phân này hay $S(\alpha)$ là hàm trạng thái được xác định đơn trị đối với trạng thái α đã cho.

Lưu ý rằng $\delta Q, \delta A$ và δZ không phải là các vi phân toàn phần và phụ thuộc vào quá trình liên quan đến hai trạng thái. Còn đại lượng $\frac{\delta Q}{T}$ là một vi phân toàn phần đối với một quá trình chuẩn tĩnh và bằng sự thay đổi vô cùng bé của hàm trạng thái S . Nói cách khác, T^{-1} là *thừa số tích phân* đối với δQ .

Entrôpi là một thông số ngoài. Đối với hệ cân bằng nhiệt động nhất, entrôpi tỉ lệ với khối lượng hoặc thể tích vì khi chuyển hệ từ trạng thái nhiệt động ban đầu đến trạng thái nhiệt động khảo sát, nhiệt lượng nhận được trên mỗi giai đoạn của quá trình tỉ lệ với nhiệt độ.

Trạng thái nhiệt động theo nghĩa tổng quát là trạng thái cân bằng địa phương. Giả sử hệ bao gồm các hệ con cân bằng nhiệt. Trong trường hợp này, định nghĩa của entrôpi ở trên được mở rộng một cách tự nhiên và có thể coi entrôpi của hệ bằng tổng các entrôpi của các hệ con hay entrôpi có cộng tính. Điều đó có nghĩa là entrôpi toàn phần có dạng

$$S = S_A(\alpha) + S_B(\beta) + \dots, \quad (3.14)$$

trong đó các phần của hệ A, B, \dots ở trong các trạng thái α, β, \dots với các entrôpi tương ứng là $S_A(\alpha), S_B(\beta), \dots$. Biểu thức (3.14) chính là sự mở rộng khái niệm entrôpi cho trường hợp của trạng thái nhiệt động tổng quát.

3.7. Công thức tổng quát của nguyên lí thứ hai của nhiệt động lực học

Quá trình chuyển hệ khảo sát từ trạng thái α đến trạng thái α' thỏa mãn nguyên lí thứ nhất

$$\int_{\alpha(L)}^{\alpha'} \sum \delta Q = \Delta U - A - Z = U(\alpha') - U(\alpha) - A - Z \quad (3.15)$$

và nguyên lý thứ hai

$$\int_{\alpha(L)}^{\alpha'} \sum \frac{\delta Q}{T^{(e)}} \leq \Delta S = S(\alpha') - S(\alpha). \quad (3.16)$$

Ở đây, δQ là nhiệt lượng vô cùng bé (nhiệt lượng nguyên tố) do các phần khác nhau của hệ nhận được từ bộ điều nhiệt với nhiệt độ T . Σ có nghĩa là phép lấy tổng theo các phần khác nhau của hệ, còn phép lấy tích phân được tiến hành dọc theo quỹ đạo quá trình L . Đẳng thức trong (3.16) chỉ xảy ra trong trường hợp khi quá trình L là thuận nghịch. Đối với quá trình vô cùng bé, (3.16) có dạng

$$\frac{\delta Q}{T^{(e)}} \leq dS. \quad (3.17)$$

(3.16) và (3.17) là các *công thức tổng quát của nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học*. Nếu nhiệt độ của hệ là đồng nhất thì có thể giả thiết rằng bộ điều nhiệt có nhiệt độ rất gần nhiệt độ của hệ. Khi đó, có thể thay nhiệt độ $T^{(e)}$ bằng nhiệt độ T của hệ và (3.17) trở thành

$$\delta Q \leq T dS \quad (3.18)$$

hay

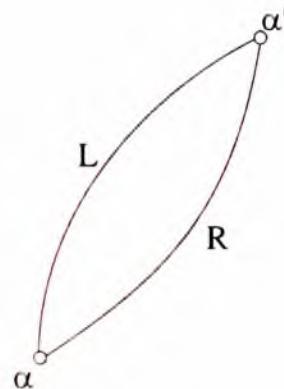
$$dU - T dS \leq \delta A + \delta Z. \quad (3.19)$$

Ta chứng minh bất đẳng thức (3.16). Xét quá trình chuẩn tĩnh R chuyển từ trạng thái α đến trạng thái α' và áp dụng (3.8) cho chu trình $\alpha(L)\alpha'(R)\alpha$ (H.3.8). Khi đó,

$$\int_{\alpha(L)}^{\alpha'} \frac{\delta Q}{T^{(e)}} + \int_{\alpha'(R)}^{\alpha} \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Từ đó suy ra

$$\int_{\alpha(L)}^{\alpha'} \frac{\delta Q}{T^{(e)}} \leq \Delta S = S(\alpha') - S(\alpha).$$



Hình 3.8

và (3.16), (3.17) là dạng vi phân của (3.16). Nếu nhiệt độ của hệ là đồng nhất thì sự trao đổi nhiệt xảy ra ở cùng nhiệt độ và do đó có thể giả thiết rằng $T^{(e)} = T$, nghĩa là có thể chuyển (3.17) thành (3.18). (3.19) thu được nhờ nguyên lý thứ nhất. Trong (3.18) và (3.19) chỉ có sự tham gia của các biến số của hệ.

3.8. Công cực đại và cực tiểu

Nguyên lý công cực đại. Xét các quá trình khả dĩ trong hệ của các vật không ở trong sự cân bằng nhiệt với nhau. Công thực hiện trong một quá trình nào đó từ các quá trình này trên môi trường xung quanh đạt giá trị cực đại nếu quá trình đó là thuận nghịch.

Nói riêng, giả sử bộ điều nhiệt được đặc trưng bởi nhiệt độ $T^{(e)}$, áp suất $p^{(e)}$ và thế hóa học của thành phần thứ j là $\mu_j^{(e)}$. Trạng thái của hệ thay đổi sao cho entrôpi, nội năng, thể tích và khối lượng của thành phần thứ j thay đổi những lượng tương ứng là $\Delta S, \Delta U, \Delta V$ và ΔM_j . Theo nguyên lý thứ nhất (2.5),

$$Q = \Delta U + p^{(e)} \Delta V - \sum_j \mu_j^{(e)} \Delta M_j - W,$$

trong đó W là công phụ do bộ điều nhiệt thực hiện trên hệ ngoài công $-p^{(e)} \Delta V$ liên quan đến sự thay đổi thể tích. Các định lí sau được suy ra từ nguyên lí thứ hai (3.16) $Q \leq T^{(e)} \Delta S$

$$\text{a. } W_{\min} = \Delta U - T^{(e)} \Delta S + p^{(e)} \Delta V - \sum_j \mu_j^{(e)} \Delta N_j \leq W. \quad (3.20)$$

Xét trường hợp khi $W_{\min} > 0$. Từ đó, công W mà bộ điều nhiệt cản thực hiện nó để tiến hành sự chuyển này trong hệ luôn luôn không nhỏ hơn công cực tiểu W_{\min} . Công W chỉ bằng W_{\min} trong trường hợp của sự thay đổi thuận nghịch.

$$\text{b. } W_{\max} = - \left(\Delta U - T^{(e)} \Delta S + p^{(e)} \Delta V - \sum_j \mu_j^{(e)} \Delta N_j \right) \geq -W. \quad (3.21)$$

Xét trường hợp khi $W_{\max} > 0$. Từ đó, công có thể nhận được từ hệ trong sự thay đổi như thế là $-W = |W| > 0$ và công này không vượt quá công cực đại W_{\max} . Công $|W|$ chỉ bằng W_{\max} đối với quá trình thuận nghịch.

BÀI TẬP CHƯƠNG III

3.1. Chứng tỏ rằng nội năng của một chất có phương trình trạng thái $p = f(V)T$ không phụ thuộc vào thể tích. Ở đây p là áp suất, T là nhiệt độ tuyệt đối và $f(V)$ chỉ là hàm của thể tích.

3.2. Nội năng u của một đơn vị thể tích khí chỉ là hàm của T , còn phương trình trạng thái của chất khí có dạng $p = \frac{u(T)}{V}$. Xác định dạng hàm của $u(T)$.

Đáp số: $u(T) = const.T^4$, nghĩa là nội năng u tỉ lệ với lũy thừa bậc bốn của nhiệt độ T . Khí này là trường bức xạ nhiệt, nghĩa là khí của các lượng tử ánh sáng (photon).

3.3. Giả sử chu trình Carnot tác dụng giữa hai nguồn nhiệt với các nhiệt độ T_1 và $T_2 = T_1 - dT$, còn tác nhân là chất khí. Sử dụng chu trình này để chứng minh phương trình sau

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right],$$

trong đó p là áp suất, V là thể tích và U là nội năng.

3.4. Chứng minh rằng đối với sự thay đổi đoạn nhiệt của nhiệt độ tuyệt đối T của vật liệu tuân theo định luật Curie $M = \frac{CH}{T}$ (M là độ từ hóa, H là cường độ từ trường và C là hằng số) tồn tại mối liên hệ sau

$$dT = \frac{CH}{C_H T} dH,$$

trong đó C_H là nhiệt dung ứng với một đơn vị thể tích ở cường độ từ trường không đổi.

3.5. Có sự trộn khuếch tán của hai loại khí lí tưởng. Lúc đầu, hai loại khí này ở trong hai bình có cùng áp suất và nhiệt độ. Chứng minh rằng khi đó entrópi tăng một lượng là

$$\Delta S = -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right),$$

trong đó n_1 và n_2 tương ứng là số mol của thành phần khí 1 và khí 2. Biết rằng trong quá trình khuếch tán không xảy ra sự thay đổi áp suất và nhiệt độ, còn áp suất riêng phần của từng thành phần hỗn hợp tỉ lệ với nồng độ mol.

- 3.6.** Nếu hệ quay trở lại trạng thái ban đầu của nó bằng một quá trình đẳng nhiệt thuận nghịch thì nhiệt lượng toàn phần nhận được bằng không và công thực hiện cũng bằng không. Chứng minh khẳng định nói trên từ
- Bất đẳng thức Clausius và
 - Nguyên lí Thomson.
- 3.7.** Sử dụng nguyên lí Thomson để chứng minh rằng không thể xảy ra sự cắt nhau của hai đường đoạn nhiệt chuẩn tĩnh.
- 3.8.** Chứng minh rằng hiệu suất η của động cơ nhiệt không thể vượt quá $1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$, trong đó T_{\max} là nhiệt độ lớn nhất của các nguồn nhiệt nhả nhiệt cho động cơ nhiệt và T_{\min} là nhiệt độ nhỏ nhất của các nguồn nhiệt nhận nhiệt của động cơ nhiệt.
- 3.9.** Chứng minh các biểu thức sau đây đối với hiệu suất chu trình
- Chu trình Otto (H.3.9a)

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1},$$

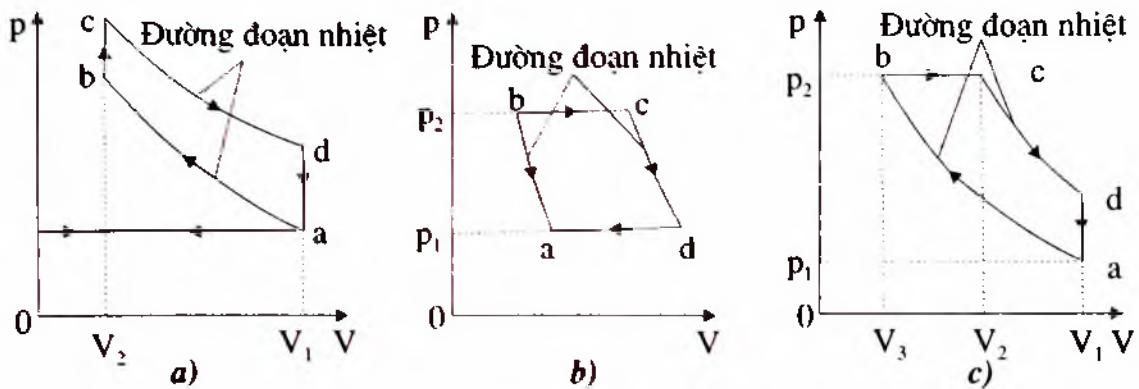
- b. Chu trình Joule (H.3.9b)

$$\eta = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma},$$

- c. Chu trình Diesel (H.3.9c)

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(V_2/V_1)^\gamma - (V_3/V_1)^\gamma}{(V_2/V_1) - (V_3/V_1)}.$$

Trên H.3.9, các quá trình $a \rightarrow b$ và $c \rightarrow d$ là các quá trình đoạn nhiệt. Giả thiết C_v, C_p và $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ là các hằng số.



Hình 3.9

- 3.10.** Xác định biểu thức entrôpi của khí lí tưởng trong trường hợp khi nhiệt dung mol đẳng tích $C_V = C_V^0 = \text{const.}$

Đáp số:

$$S = C_V^0 \ln T + R \ln V + S_0, \quad S_0 = \text{const.}, \quad S(T, V, n) = n \left(C_V^0 \ln T + R \ln \frac{V}{n} + S_0 \right).$$

- 3.11.** Khí lí tưởng dãy đoạn nhiệt từ thể tích V_1 trong chân không. Xác định độ tăng entrôpi của chất khí nếu ở trạng thái cuối, khí có thể tích V_2 , và chứng tỏ rằng quá trình dãy là không thuận nghịch.

- 3.12.** Xét sự tăng entrôpi khi nung nóng khí lí tưởng từ nhiệt độ T_1 đến nhiệt độ T_2 trong hai trường hợp:

- Ở áp suất không đổi và
- Ở thể tích không đổi.

Chứng minh rằng độ tăng entrôpi trong trường hợp thứ nhất lớn hơn γ lần độ tăng entrôpi trong trường hợp thứ hai trong đó γ là tỉ số của nhiệt dung đẳng áp và đẳng tích.

- 3.13.** Đối với một chất khí nào đó, từ thực nghiệm người ta phát hiện thấy rằng tích của áp suất p và thể tích riêng v cũng như nội năng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Phương trình trạng thái của chất khí này có dạng như thế nào?

Đáp số: $pv = AT(A = \text{const.})$.

- 3.14.** Một chất khí thỏa mãn các hệ thức $pV = f(\theta)$ và $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta = 0$. Chứng tỏ rằng $f(\theta)$ có ý nghĩa của nhiệt độ tuyệt đối. Ở đây, θ là nhiệt độ trong một thang nhiệt độ tùy ý, p là áp suất, V là thể tích và U là nội năng.

3.15. Giả sử đối với một chất nào đó, các đường đoạn nhiệt a , a' và các đường đẳng nhiệt t , t' trên giản đồ $p-V$ cắt nhau tại các điểm A, B, C, D . Chứng minh rằng trong chu trình $A-B-C-D-A$, tỉ số của nhiệt lượng nhận được trong quá trình $A-B$ trên nhiệt lượng nhả ra trong quá trình $C-D$ được xác định bởi nhiệt độ trên các đường t và t' và không phụ thuộc vào việc chọn các đường đoạn nhiệt.

3.16. Xác định mật độ entrôpi s của trường bức xạ bằng cách sử dụng các hệ thức giữa mật độ năng lượng u , áp suất bức xạ p và nhiệt độ tuyệt đối T như sau:

$$p = \frac{u}{3}, \quad u = \sigma T^4 \quad (\sigma = \text{const}).$$

Vẽ đồ thị của các đường đẳng nhiệt và đoạn nhiệt và khảo sát chu trình Carnot đối với chất khí như thế.

3.17. Nội năng của chất thuận từ không phụ thuộc vào độ từ hóa M của nó. Chứng minh rằng $\theta = \frac{1}{\chi}$ ($\chi = \frac{M}{H}$ là độ cảm từ, H là cường độ từ trường) của chất này tỉ lệ với nhiệt độ tuyệt đối.

3.18. a. Sử dụng khái niệm entrôpi để chứng minh rằng tỉ số của hệ số chịu nén đoạn nhiệt trên hệ số chịu nén đẳng nhiệt bằng tỉ số của nhiệt dung đẳng tích trên nhiệt dung đẳng áp.

b. Chứng minh rằng tỉ số của độ cảm từ đoạn nhiệt trên độ cảm từ đẳng nhiệt bằng tỉ số của nhiệt dung đẳng độ từ hóa trên nhiệt dung đẳng cường độ từ trường.

3.19. Chứng minh các hệ thức sau

a. $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$

b. $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T},$

c. $\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v},$

d. $\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$

$$e. c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha^2 v T}{\chi_T},$$

$$f. \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p, \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v.$$

3.20. Xác định sự thay đổi entrôpi khi nén 1 mol khí lí tưởng từ 1 đến 100 atm ở 20°C.

$$\text{Đáp số: } \Delta S = S(T, 100) - S(T, 1) = -R \ln 100 \approx -4,6R \approx 9,2 \text{ cal/độ.}$$

3.21. Ở 25°C, thể tích V của nước được xác định bởi biểu thức sau

$$V = 18,066 - 0,000715p + 0,000000046p^2 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

đối với các áp suất từ 0 đến 1000 atm, còn

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0,0045 + 0,0000014p \text{ cm}^3/\text{độ.mol.}$$

Xác định công cần để nén 1 mol nước từ 1 đến 1000 atm ở 25°C và tìm độ tăng nội năng của nó.

$$\text{Đáp số: } A = 33,166 \text{ J/mol, } \Delta U \approx -123,9 \text{ J/mol.}$$

3.22. Nhiệt nóng chảy của nước đá ở 1 atm và 0°C bằng $\Delta H = 1436,3 \text{ cal/mol}$ và nhiệt bay hơi ở 1 atm và 100°C bằng $\Delta H = 9717,1 \text{ cal/mol}$. Biết rằng nhiệt dung trung bình của nước ở 1 atm giữa 0 và 100°C bằng 18,046 cal/độ.mol, tính hiệu giữa entrôpi của 1 mol nước đá ở 1 atm và 0°C và entrôpi của 1 mol hơi nước ở 1 atm và 100°C.

$$\text{Đáp số: } \Delta S \approx 37 \text{ cal/độ.mol.}$$

3.23. Nhiệt dung của một chất nào đó có khối lượng M ở trạng thái rắn bằng c_s , còn nhiệt dung của chất này ở trạng thái lỏng bằng c_l . Khi chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng ở nhiệt độ T_0 , ẩn nhiệt nhận được là Q_0 . Giả thiết rằng tất cả các nhiệt dung riêng không phụ thuộc vào nhiệt độ, tính độ tăng entrôpi của chất này ở nhiệt độ $T_1 < T_0$ ở trạng thái lỏng quá lạnh so với trạng thái rắn ở cùng nhiệt độ. Nhiệt dung riêng của chất lỏng quá lạnh cũng bằng c_l .

$$\text{Đáp số: } \Delta S = \frac{MQ_0}{T_0} - M(c_l - c_s) \ln \frac{T_0}{T_1}.$$

3.24. Đối với một chất rắn nào đó ở nhiệt độ T trong khoảng áp suất $p_A \leq p \leq p_B$ xảy ra mối liên hệ sau

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = a + bp + cp^2.$$

Xác định độ tăng entropi khi nén chất này từ áp suất p_A đến áp suất p_B ở nhiệt độ T không đổi.

$$\begin{aligned} \text{Đáp số: } \int dS &= \int_{p_A}^{p_B} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = - \int_{p_A}^{p_B} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = \\ &= - \left[a(p_B - p_A) + \frac{1}{2}b(p_B^2 - p_A^2) + \frac{1}{3}c(p_B^3 - p_A^3) \right]. \end{aligned}$$

3.25. Biểu diễn hệ số $V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$ xác định sự thay đổi nhiệt độ trong sự dãn đoạn nhiệt chuẩn tinh của chất khí qua các đại lượng có thể tìm được từ phương trình trạng thái.

$$\text{Đáp số: } V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial \ln V} \right)_S = - \frac{VT}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Vì đối với chất khí, $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V > 0$ nên trong sự dãn đoạn nhiệt xảy ra sự giảm nhiệt độ T . Điều này là do khi dãn, chất khí thực hiện công trên bộ điều nhiệt.

3.26. Gay Lussac tiến hành đo sự thay đổi nhiệt độ của chất khí dãn tự do trong chân không. Viết phương trình xác định sự thay đổi nhiệt độ dT trong sự dãn tự do của chất khí từ thể tích V đến thể tích $V + dV$.

$$\text{Đáp số: } \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{(\partial U / \partial V)_T}{(\partial U / \partial T)_V} = \frac{1}{C_V} \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right].$$

3.27. Độ cảm từ của chất thuận từ tuân theo định luật Curie $\chi = \frac{C}{T}$ ($C = \text{const}$), còn nội năng được xác định bằng biểu thức $U = aT^4$ ($a = \text{const} > 0$).

a. Xác định nhiệt từ hóa khi cường độ từ trường tăng từ 0 đến H_1 , còn nhiệt độ giữ giá trị T_1 không đổi.

- b. Nhiệt độ thay đổi như thế nào trong sự khử từ đoạn nhiệt, nghĩa là khi cường độ từ trường giảm đoạn nhiệt từ H_1 đến 0?

$$\text{Đáp số: } Q = -\frac{CH_1^2}{2T_1}, \quad \Delta T = T_2 - T_1 \approx -\frac{CH_1^2}{8aT_1^4}.$$

- 3.28. Từ thực nghiệm người ta phát hiện thấy rằng trong một vùng nhiệt độ nào đó, độ từ hóa M của chất thuận từ chỉ phụ thuộc vào $\frac{H}{T}$, nghĩa là $M = f\left(\frac{H}{T}\right)$.

Chứng minh rằng nội năng không phụ thuộc vào M và tìm dạng hàm của entropi S .

Đáp số:

$$S = \int \frac{dU(T)}{T} - \int_0^{\frac{H}{T}} xf'(x)dx + \text{const} = g(T) - \frac{H}{T} f\left(\frac{H}{T}\right) + \int_0^{\frac{H}{T}} f(x)dx + \text{const.}$$

- 3.29. Khảo sát tất cả các quá trình khả dĩ mà nhờ đó vật với nhiệt dung C có thể được làm lạnh bằng cách truyền nhiệt từ nhiệt độ T_1 đến nhiệt độ $T_0 (< T_1)$ của nguồn nhiệt. Làm thế nào để công thực hiện trong quá trình này đạt giá trị cực đại? Giá trị cực đại này bằng bao nhiêu? Để đơn giản giả thiết C không đổi.

- 3.30. Ở 0°C , nhiệt nóng chảy của nước đá bằng 1436,3 cal/mol. Máy lạnh cần làm tan nước đá ở nhiệt độ phòng (25°C). Cần tiêu tốn một điện năng tối thiểu là bao nhiêu kWh để làm điều đó?

Đáp số: 11,2 kWh.

- 3.31. Chứng minh rằng quá trình trộn hai khí lí tưởng khác nhau bằng sự khuếch tán không thể là quá trình thuận nghịch vì nó vi phạm nguyên lý Thomson.

- 3.32. 1 mol khí lí tưởng này và 1 mol khí lí tưởng khác với các nhiệt dung C'_V và C''_V ở trong một xilanh nằm ngang mà chúng được tách ra bởi một pittông có thể di chuyển một cách đoạn nhiệt. Chứng minh rằng hệ không đồng nhất về nhiệt này là không holonôm, nghĩa là không tồn tại thừa số tích phân đối với δQ .

- 3.33. Chứng minh rằng đối với một chất có nội năng không phụ thuộc vào thể tích, các khẳng định sau là đúng

- a. Nhiệt dung riêng đằng tích c chỉ phụ thuộc vào T .

- b. Thể tích riêng v chỉ phụ thuộc vào tỉ số $\frac{P}{T}$.
- c. Hiệu nhiệt dung $c_p - c_v$ chỉ phụ thuộc vào tỉ số $\frac{P}{T}$.

3.34. Chứng minh rằng đối với khí thực van der Waals, nhiệt dung mol đẳng tích C_v chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và tìm biểu thức đối với nội năng và entrôpi.

Đáp số:

$$U = \int_0^T C_v dT - \frac{a}{V} + U_0, \quad U_0 = \text{const}, \quad S = \int_0^T C_v \frac{dT}{T} + R \ln(V - b) + S_0, \quad S_0 = \text{const.}$$

3.35. Đối với khí thực van der Waals, nhiệt dung mol đẳng tích C_v là hằng số và không phụ thuộc vào nhiệt độ. Chứng tỏ rằng nội năng U của 1 mol khí này được xác định bởi biểu thức

$$U = C_v T - \frac{a}{V} + \text{const.}$$

và quá trình đoạn nhiệt chuẩn tinh của khí này thỏa mãn phương trình

$$T(V - b)^{\gamma-1} = \text{const} \quad \text{hay} \quad \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b)^\gamma = \text{const},$$

trong đó $\gamma = \frac{C_v + R}{C_v}$. Tìm sự thay đổi nhiệt độ của khí này khi nó dẫn tự do trong chân không.

$$\text{Đáp số: } T_2 - T_1 = \frac{a}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

3.36. Tính hệ số Joule-Thomson $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ đối với khí loãng van der Waals với độ chính xác đến bậc hai theo $\frac{nb}{V} (\ll 1)$ và $\frac{na}{VRT} (\ll 1)$. Xác định nhiệt độ đảo T_c mà ở đó hệ số Joule-Thomson bằng không và biểu diễn nhiệt độ này theo nhiệt độ tới hạn $T_c = \frac{8a}{27Rb}$.

3.37. Ở các giá trị áp suất p nhỏ, có thể mô tả phương trình trạng thái của khí thực dưới dạng

$$pV = A + Bp + Cp^2 + \dots$$

và

$$U = \alpha + \beta p + \gamma p^2 + \dots,$$

trong đó A, B, C, \dots và $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ là các hàm cho trước của nhiệt độ. Chứng tỏ rằng nhờ chất khí này có thể đo được nhiệt độ tuyệt đối.

3.38. Chứng minh hệ thức sau giữa từ giảo khối và đạo hàm của mômen từ theo áp suất

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{p,T} = - \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_{H,T}.$$

Chứng tỏ rằng khi tăng đẳng nhiệt cường độ từ trường từ 0 đến H thì sự thay đổi thể tích (khi $|\Delta V| \ll V$) có dạng

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{H^2}{2} \left[\beta \chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p} \right)_T \right].$$

Ở đây, I là mômen từ của toàn bộ mẫu, $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{H,T}$ là hệ số chịu nén

đẳng nhiệt và $\chi = \frac{I}{HV}$ là độ cảm từ đẳng nhiệt. Coi từ trường và độ từ hóa là như nhau trong toàn bộ thể tích mẫu.

3.39. Để xác định nhiệt độ tuyệt đối cần phải định cỡ một nhiệt độ kinh nghiệm θ đo được nhờ nhiệt kế khí (ở áp suất không đổi). Do đó, khi cố định áp suất cần xác định sự phụ thuộc vào θ của mật độ, nhiệt dung và hệ số Joule-Thomson. Rút ra công thức cơ bản đối với sự định cỡ như thế.

Chương IV

CÁC THẾ NHIỆT ĐỘNG VÀ ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG

Trong chương này trình bày một nguyên lí mới là nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học. Tuy nhiên, nhiệm vụ cơ bản của chương này là nhằm tạo ra một quan niệm rõ ràng hơn về cấu trúc chung của nhiệt động lực học. Trước hết, ta xem xét việc ứng dụng các thế nhiệt động và thiết lập các phương trình đối với các thế này. Cân hiểu rõ các ý tưởng vật lí bao hàm trong các tính toán. Ở đây, một lần nữa đưa ra các điều kiện của sự cân bằng nhiệt vì chính các điều kiện này là cơ sở cho các ứng dụng của nhiệt động lực học. Liên quan đến chúng là các bất đẳng thức nhiệt động và ứng dụng của chúng trong các hệ đơn giản nhất.

4.1. Các thế nhiệt động

Hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt động lực học được đặc trưng bởi các *thế nhiệt động lực học* hay các *thế nhiệt động* (còn gọi là các *hàm nhiệt động lực học* hay các *hàm nhiệt động*). Đó là các đại lượng quảng tính, nghĩa là các hàm của các biến số độc lập tương ứng. Tất cả các đại lượng nhiệt động đặc trưng cho hệ đã cho có thể thu được như là các đạo hàm riêng của các hàm nhiệt động, còn các phương trình nhiệt động là các mối liên hệ giữa các đại lượng này (*phát biểu giải tích của nhiệt động lực học*). Nhiệt động lực học chỉ có thể cung cấp mối liên hệ chung của các hàm nhiệt động chứ không thể xác định mối liên hệ cụ thể đối với mỗi hệ riêng. Mỗi liên hệ này cần được thiết lập bằng con đường kinh nghiệm hoặc nhờ vật lí thống kê.

Mỗi một thế nhiệt động phụ thuộc vào một bộ biến số riêng. Các biến số này gọi là các *biến số độc lập tự nhiên*. Nếu thế nhiệt động là hàm của các biến số độc lập tự nhiên thì có thể hoàn toàn xác định các tính chất nhiệt động của hệ. Còn nếu nó là hàm của một bộ biến số độc lập khác thì không thể xác định tất cả các tính chất nhiệt động của hệ. Trong Bảng 4.1 đưa ra các thế nhiệt động cơ bản đối với một hệ đồng nhất, các biến số tự nhiên và các vi phân toàn phần của chúng.

Bảng 4.1. Các thế nhiệt động

Các thế nhiệt động (định nghĩa)	Các biến số tự nhiên	Các vi phân toàn phần
Nội năng U	S, V, N_i	$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$ (4.1)
Entanpi $H = U + pV$	S, p, N_i	$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$ (4.2)
Năng lượng tự do (hoặc thế Helmholtz) $F = U - TS$	T, V, N_i	$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$ (4.3)
Thế Gibbs (hoặc entanpi tự do) $G = F + pV$	T, p, N_i	$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$ (4.4)
Thế lớn $J = -pdV = F - G$	T, V, μ_i	$dJ = -SdT - pdV - \sum_i N_i d\mu_i$ (4.5)
Entrôpi S	U, V, N_i	$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (4.6)
Hàm Masse $\Psi = -\frac{F}{T}$	$\frac{1}{T}, V, N_i$	$d\Psi = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (4.7)
Hàm Planck $\Phi = -\frac{G}{T}$	$\frac{1}{T}, p, N_i$	$d\Phi = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{V}{T} dp - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i$ (4.8)
Hàm Cramers $q = -\frac{J}{T}$	$\frac{1}{T}, V, \frac{\mu_i}{T}$	$dq = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV + \sum_i N_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right)$ (4.9)

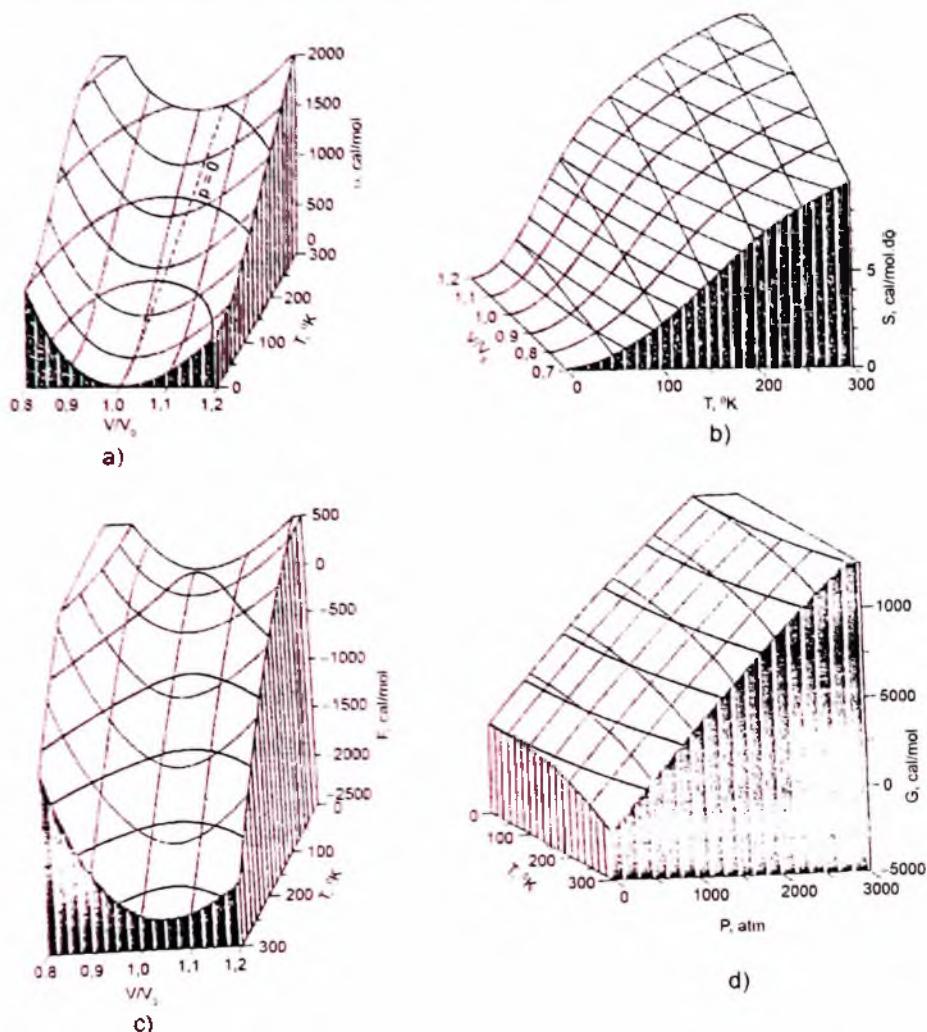
Các bề mặt biểu diễn một số thế nhiệt động đối với tinh thể natri được đưa ra trên H.4.1a – H.4.1d.

Trong trường hợp tổng quát, hàm nhiệt động L của các biến số độc lập tự nhiên x, y, z, \dots có vi phân toàn phần sau

$$dL = Xdx + Ydy + Zdz + \dots \quad (4.10)$$

Tên gọi này xuất hiện trong nhiệt động lực học thống kê vì nó liên quan đến tổng thống kê theo tập hợp chính tắc lớn.

Ở đây, X, Y, Z, \dots là hàm của các biến số x, y, z, \dots . Phép biến đổi Legendre là phép biến đổi sau đây của hàm L và các biến số độc lập



Hình 4.1. Các thế nhiệt động U, F, S, G của tinh thể Na

$$L \rightarrow \bar{L} = L - Xx, \quad (4.11)$$

$$x, y, z, \dots \rightarrow X, y, z, \dots$$

Từ đó

$$d\bar{L} = -xdX + Ydy + Zdz + \dots$$

Có thể thu được các hàm nhiệt động khác nhau trong Bảng 4.1 nhờ các phép biến đổi Legendre tương ứng từ các hàm U hoặc S . Ngoài các hàm đưa ra trong Bảng 4.1, còn có thể thu được một số lớn các hàm nhiệt động khác chẳng hạn như

từ nội năng $U(S, V, x_1, x_2, \dots, N_1, N_2, \dots)$ khi thực hiện một loạt các phép biến đổi Legendre theo các biến số $x_1, x_2, \dots, X_1, X_2, \dots$. Các biến số này có thể là cường độ điện trường, cường độ từ trường, lực kéo, v.v.... Do đó, khó chọn tên gọi đưa vào của mỗi một hàm nhiệt động như thế.

4.2. Nguyên lí entrôpi cực đại

Từ nguyên lí thứ hai suy ra rằng các hệ cô lập có xu hướng đạt tới một trạng thái cân bằng được đặc trưng bởi entrôpi cực đại. Theo quan điểm vi mô, đó là trạng thái khả dĩ nhất, nghĩa là trạng thái với số khả năng thực hiện vi mô lớn nhất.

Tất cả các quá trình tự phát (không thuận nghịch) trong một hệ cô lập đều làm tăng entrôpi cho tới khi entrôpi đạt giá trị cực đại ở trạng thái cân bằng

$$dS = 0, S = S_{\max}. \quad (4.12)$$

Mặt khác, theo cơ học, điện động lực học và cơ học lượng tử, các hệ không cô lập muôn làm cực tiểu năng lượng của chúng. Chẳng hạn như các hệ cơ học muôn đảm bảo một trạng thái với thế năng cực tiểu. Một giọt mưa rơi lên trái đất mà ở đó động năng của hạt mưa có được từ thế năng ban đầu của nó được biến đổi thành nhiệt. Có thể áp dụng các lập luận tương tự cho một con lắc mà nó cuối cùng tiến đến vị trí dừng (cân bằng) của nó do ảnh hưởng của ma sát, nghĩa là nó bảo đảm một trạng thái với thế năng cực tiểu. Tuy nhiên, nếu như trong cả hai trường hợp sinh ra một nhiệt năng thì năng lượng tổng cộng không đổi. Nó chỉ được phân bố về mặt thống kê dưới dạng nhiệt trong số một số lớn hạt (trái đất, vật đỡ). Trong quá trình này, entrôpi của hệ tổng cộng cô lập (trái đất + không khí + giọt mưa hoặc con lắc + không khí + vật đỡ) tăng. Điều này dẫn tới giả thiết cho rằng năng lượng cực tiểu có nguồn gốc từ entrôpi cực đại. Có thể giải thích điều đó từ các nguyên lí nhiệt động lực học. Xét một hệ cô lập gồm hai hệ con. Ta lấy ra một công $\delta A_1 < 0$ nào đó từ hệ con 1, nghĩa là một sự sai khác thế năng. Hệ con không trao đổi nhiệt với môi trường xung quanh trong quá trình này. Đối với quá trình thuận nghịch này, ta có

$$\delta Q_1 = TdS_1 = 0, \quad (4.13)$$

trong đó entrôpi S_1 vẫn không đổi. Nếu bây giờ ta chuyển một phần ε của công δA_1 , thành nhiệt và phần $(1 - \varepsilon)\delta A_1$, thành công cho hệ con 2 thì

$$dU_2 = \delta Q_2 + \delta A_2 = -dU_1 = -\delta A_1 > 0, \quad (4.14)$$

$$\delta Q_2 = -\varepsilon\delta A_1 > 0, \quad \delta A_2 = -(1 - \varepsilon)\delta A_1. \quad (4.15)$$

Nếu nhiệt được truyền qua hệ con 2 trong lúc nhiệt độ vẫn không đổi thì

$$\delta Q_2 = T dS_2 > 0. \quad (4.16)$$

Bây giờ do $S_1 = \text{const}$ và $dS_2 > 0$, entrôpi tổng cộng của hệ có lập rõ ràng tăng lên qua sự biến đổi của công từ hệ con 1 thành nhiệt ở hệ con 2 và nội năng của hệ con 1 giảm. Lưu ý rằng quá trình này xảy ra tự phát cho đến khi hệ con 1 có thể sinh công hay nói cách khác cho đến khi hệ tổng cộng đạt được trạng thái có entrôpi cực đại. Sự biến đổi công thành nhiệt luôn luôn là một quá trình không thuận nghịch và chỉ xảy ra cho tới khi không có một công nào được sinh ra (chẳng hạn như con lắc).

Kết luận này có thể được phát biểu theo một cách khác là một hệ không có lập có entrôpi không đổi ($\delta Q = 0$) chuyển tới trạng thái có năng lượng cực tiểu. Ở đây người ta giả thiết rằng ít nhất một phần công δA_1 được biến đổi thành nhiệt. Tuy nhiên, nếu ngược lại $\varepsilon = 0$ và $\delta A_1 = -\delta A_2$, khi đó $S_1 = \text{const}$ và $S_2 = \text{const}$ (do $\delta Q_2 = 0$). Quá trình là thuận nghịch và không thể xảy ra một cách tự phát. Như vậy, nguyên lí năng lượng cực tiểu có thể được rút ra từ nguyên lí entrôpi cực đại.

4.3. Entrôpi và nội năng như là các thế nhiệt động

Entrôpi và nội năng là các hàm trạng thái. Nếu biết nội năng U như là hàm của các biến số tự nhiên S, V, N, \dots sao cho

$$dU = T dS - p dV + \mu dN + \dots \quad (4.17)$$

thì

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N, \dots}, -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N, \dots}, \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V, \dots}, \dots \quad (4.18)$$

và

$$C_{V, N, \dots} = T \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V, N, \dots}, \quad \frac{1}{K_{S, N, \dots}} = K_{S, N, \dots} = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S, N, \dots}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N, \dots} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, N, \dots}. \quad (4.19)$$

Do đó, nhiệt độ, áp suất và thế hóa học là hàm của các biến số tự nhiên. Tương tự, nếu biết entrôpi là hàm của các biến số tự nhiên U, V, N, \dots dưới dạng

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN - \dots \quad (4.20)$$

thì

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N,\dots}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N,\dots}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V,\dots}. \quad (4.21)$$

Các phương trình (4.18) và (4.21) là các phương trình trạng thái của hệ. Mặt khác, nếu biết tất cả các phương trình trạng thái ta có thể tính được entrôpi và nội năng như là các hàm của các biến số tự nhiên bằng cách lấy tích phân.

Tuy nhiên, việc biết hàm trạng thái $S(U,V,N,\dots)$ dẫn tới nhiều thông tin hơn. Nếu entrôpi có thể tăng lên nhờ sự thay đổi của các biến số U,V,N,\dots thì quá trình tương ứng xảy ra một cách tự phát và không thuận nghịch. Trạng thái cân bằng của hệ cuối cùng được cho bởi một sự cực đại của entrôpi như là một hàm của các biến số U,V,N,\dots . Do các tính chất này mà entrôpi được gọi là *thể nhiệt động*. Dưới đây còn có các “thể” khác với các tính chất tương tự. Giống như thể năng của cơ học, entrôpi cho thông tin về vị trí (cân bằng) bền vững nhất của hệ. Cũng như những sai khác thể năng, những sai khác entrôpi là nguyên nhân tại sao một quá trình xảy ra trong một hệ cô lập. Cuối cùng là việc biết hàm trạng thái entrôpi $S(U,V,N,\dots)$ hàm trạng thái tương đương là nội năng $U(S,V,N,\dots)$ cũng chứa thông tin về phương trình trạng thái chính của một hệ.

Các biến số trạng thái cộng tính U,S,V,N,\dots rất có ích đối với các hệ cô lập mà trong đó chúng giả thiết không đổi khi hệ ở trạng thái cân bằng. Trong thực tế chẳng hạn như trong một bể nhiệt, các biến số trạng thái này thường là không thích hợp. Để điều khiển dễ hơn nhiều về mặt thực nghiệm, biến số cường tính là nhiệt độ được thay thế cho entrôpi. Tương tự, trong nhiều trường hợp, người ta dùng áp suất làm biến số thay cho thể tích. Do đó, cần có các thể nhiệt động khác mà chúng có những tính chất tương tự như entrôpi hoặc nội năng nhưng chúng phụ thuộc vào các biến số cường tính khác. Do đó, mục đích của chúng ta chẳng hạn như trong trường hợp nội năng $U(S,V,N,\dots)$ là thực hiện một phép biến đổi từ entrôpi S đến biến số cường tính $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N,\dots}$.

Phép biến đổi cần đến là phép biến đổi Legendre trong cơ học cổ điển. Người ta sử dụng phép biến đổi này để thay các vận tốc suy rộng \dot{q}_v trong hàm Lagrange $L(q_v, \dot{q}_v)$ bằng các biến số mới là các xung lượng suy rộng $p_v = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_v}$. Điều này xảy ra nhờ

$$H(q_v, p_v) = \sum_v \dot{q}_v p_v - L(q_v, \dot{q}_v). \quad (4.22)$$

Hàm $H(q_v, p_v)$ thu được hoàn toàn tương đương với hàm $L(q_v, \dot{q}_v)$ nhưng nó phụ thuộc vào biến số mới p_v . Có thể đưa ra chứng minh bằng cách lấy vi phân

$$\begin{aligned} dH &= \sum_v \left(p_v dq_v + \dot{q}_v dp_v - \frac{\partial L}{\partial q_v} dq_v - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_v} d\dot{q}_v \right) = \\ &= \sum_v \left(\dot{q}_v dp_v - \frac{\partial L}{\partial q_v} dq_v \right). \end{aligned} \quad (4.23)$$

Ở đây chỉ xảy ra những thay đổi dp_v và dq_v , đồng thời xét phép biến đổi Legendre rộng hơn trong phạm vi nhiệt động lực học.

4.4. Năng lượng tự do

Ta bắt đầu từ nội năng $U(S, V, N, \dots)$ như một hàm của các biến số tự nhiên. Biến số entropi S sẽ được thay thế bởi nhiệt độ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N, \dots}$. Ta sử dụng phép biến đổi Legendre

$$F = U - TS = -pV + \mu N. \quad (4.24)$$

nó được gọi là *năng lượng tự do* hoặc *thể Helmholtz*. Vì phân toàn phần của U có dạng (4.17). Do đó, vi phân toàn phần của F có dạng

$$dF = dU - SdT - TdS = -SdT - pdV + \mu dN + \dots \quad (4.25)$$

Ở đây, *năng lượng tự do* là một hàm của T, V, N, \dots mà nó chứa chính xác cùng một thông tin như nội năng U nhưng bây giờ nó phụ thuộc vào nhiệt độ thay cho phụ thuộc vào entropi. Đặc biệt là từ (4.25) suy ra phương trình trạng thái

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N, \dots}, -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N, \dots}, \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V, \dots}, \dots \quad (4.26)$$

và

$$\begin{aligned} C_{V, N, \dots} &= -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V, N, \dots}, \quad \frac{1}{\chi_{T, N, \dots}} = K_{T, N, \dots} = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T, N, \dots}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N, \dots} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N, \dots}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Để hiểu được tầm quan trọng của *năng lượng tự do*, ta xét một hệ không cô lập (dưới đây ta gọi là *hệ*) trong một bể nhiệt ở nhiệt độ T không đổi. Hệ tổng cộng (bao gồm *hệ* và *bể nhiệt*) cần phải là *hệ cô lập*. Do đó, có thể áp dụng trực tiếp nguyên lí thứ hai cho *hệ tổng cộng*. Khi đó, các quá trình không thuận nghịch xảy

ra trong hệ tổng cộng này cho đến khi ở trạng thái cân bằng entropi có giá trị cực đại và không thay đổi

$$dS_{tc} = dS_h + dS_b \geq 0, \quad (4.28)$$

trong đó S_{tc}, S_h, S_b tương ứng là các entropi của hệ tổng cộng, hệ và bể nhiệt. Do hệ và bể nhiệt tiếp xúc với nhau, chúng có thể trao đổi nhiệt và công. Theo nguyên lý thứ nhất, điều đó dẫn tới sự thay đổi nội năng của các hệ con (bao gồm hệ và bể nhiệt). Giả sử δQ_h là nhiệt lượng trao đổi với bể nhiệt (khi nhùn từ hệ) và δA_h là công còn lại trao đổi với bể nhiệt. Theo nguyên lý thứ nhất, sự thay đổi nội năng của các hệ con là

$$dU_h = \delta Q_h + \delta A_h, \quad dU_b = \delta Q_b + \delta A_b. \quad (4.29)$$

Do hệ tổng cộng là hệ cô lập,

$$\delta Q_h = -\delta Q_b, \quad \delta A_h = -\delta A_b \quad (4.30)$$

đối với các quá trình thuận nghịch. Theo nguyên lý thứ hai đối với các hệ con,

$$TdS = \delta Q_t \geq \delta Q_k, \quad \delta A_t \leq \delta A_k, \quad (4.31)$$

trong đó các chỉ số dưới t, k tương ứng với các quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch. Do đó,

$$dU_h - TdS_h = \delta A'_h \leq \delta A^k_h, \quad (4.32)$$

trong đó các chỉ số trên t, k có ý nghĩa tương tự. Đối với một nhiệt độ không đổi cho trước, từ (4.32) suy ra

$$dF_h = d(U_h - TS_h) = \delta A'_h \leq \delta A^k_h. \quad (4.33)$$

Sự thay đổi năng lượng tự do dF_h của hệ ở nhiệt độ không đổi (quá trình đẳng nhiệt) biểu diễn công sinh ra bởi hệ hoặc thực hiện trên hệ trong một quá trình thuận nghịch. Công này luôn luôn nhỏ hơn (bao hàm dấu) so với công trong các quá trình không thuận nghịch. Đối với các quá trình thuận nghịch, trong (4.28) xảy ra dấu đẳng thức. Do đó và $dU_h = TdS_h + \delta A'_h$,

$$dS_b = -dS_h = -\frac{\delta Q_h}{T} = -\frac{1}{T} dU_h - \delta A'_h. \quad (4.34)$$

Nếu thay (4.34) vào (4.28) thì đối với các quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt ($dS_{tc} = 0$),

$$TdS_{tc} = TdS_h - dU_h + \delta A'_h = -dF_h + \delta A'_h = 0 \quad (4.35)$$

hoặc đối với các quá trình không thuận nghịch,

$$TdS_{tc} = -dF_h + \delta A^k_h \geq 0. \quad (4.36)$$

Từ đó suy ra rằng năng lượng tự do đối với các hệ đẳng nhiệt có vai trò tương tự như entrôpi đối với các hệ cô lập. Khi công thực hiện $\delta A_h = 0$, entrôpi của hệ tổng cộng cô lập có giá trị cực đại nếu và chỉ nếu năng lượng tự do của hệ con đẳng nhiệt có giá trị cực tiểu. Đặc biệt là các quá trình giảm năng lượng tự do xảy ra một cách tự phát và không thuận nghịch trong một hệ đẳng nhiệt. Do

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS \leq 0 \text{ đối với } \delta A = 0 \text{ và } T = \text{const}, \quad (4.37)$$

năng lượng tự do đưa ra một sự kết hợp nguyên lý entrôpi cực đại và năng lượng cực tiểu. Các hệ đẳng nhiệt chỉ có thể trao đổi nhiệt mà không sinh công với môi trường xung quanh chúng và có xu hướng làm cực tiểu năng lượng đồng thời làm cực đại entrôpi của chúng. Điều này dẫn đến hệ quả là các quá trình đẳng nhiệt mà chúng cuối cùng làm tăng nội năng, nghĩa là chúng đòi hỏi nhận năng lượng, mặc dù xảy ra một cách tự phát nếu đổi với một nhiệt độ cho trước, sự tăng entrôpi hay tăng TdS lớn hơn sự mất mát năng lượng dU . Năng lượng ở đây được lấy từ bể nhiệt.

Nói chung, một hệ đẳng nhiệt không trao đổi công với môi trường xung quanh của nó có xu hướng tiến đến năng lượng tự do cực tiểu. Các quá trình không thuận nghịch xảy ra một cách tự phát cho đến khi chúng đạt được năng lượng tự do cực tiểu

$$dF = 0, F = F_{\min}. \quad (4.38)$$

Tương tự, các quá trình ở nhiệt độ không đổi có sự giảm nội năng lớn hơn sự giảm entrôpi cũng xảy ra một cách tự phát. Các quá trình xảy ra một cách tự phát làm tăng entrôpi và làm giảm năng lượng.

Việc áp dụng năng lượng tự do không chỉ giới hạn cho các hệ đẳng nhiệt. Năng lượng tự do về nguyên tắc có thể được tính toán cho bất kì hệ nào từ nội năng bằng một phép biến đổi Legendre. Nó hoàn toàn tương đương với nội năng. Đặc biệt là từ năng lượng tự do, người ta có thể tính nội năng cũng như tất cả các phương trình trạng thái. Do đó, năng lượng tự do là một thế nhiệt động.

Có một sự khác biệt định tính giữa nội năng và năng lượng tự do. $U(T, V, N)$ là một đại lượng vật lí khác với $F(T, V, N)$. Chẳng hạn như trong một quá trình đẳng nhiệt, năng lượng tự do có giá trị cực tiểu ở trạng thái cân bằng nhưng nội năng không nhất thiết như thế. $F(T, V, N)$ cũng như $U(S, V, N)$ chứa toàn bộ thông tin nhiệt động của hệ. Còn trong $U(T, V, N)$ thông tin bị mất đi. Người ta không thể xác định entrôpi từ $U(T, V, N)$ mà không cần đến các phương trình

trạng thái khác trong lúc điều này có thể thực hiện được đối với năng lượng tự do qua $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$.

4.5. Entanpi

Từ việc xem xét phép biến đổi Legendre cho năng lượng tự do và cặp biến số T và S , có thể dễ dàng áp dụng phương pháp này cho các cặp biến số khác. Trong hoá học, người ta đặc biệt quan tâm đến các quá trình ở áp suất không đổi (đẳng áp) vì các phản ứng hoá học thường xảy ra trong các bình hở, nghĩa là chịu ảnh hưởng trực tiếp của áp suất khí quyển. Do đó, ta biến đổi nội năng $U(S, V, N, \dots)$ từ biến số V đến biến số mới p . Do số hạng $-pdV$ trong vi phân của U mang dấu âm, ta cần thay đổi dấu trong phép biến đổi Legendre

$$H = U + pV = TS + \mu N. \quad (4.39)$$

(4.39) là định nghĩa của entanpi. Nó cũng là một thế nhiệt động theo các biến số S , p và N . Vi phân toàn phần của entanpi bằng

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN + \dots \quad (4.40)$$

Nếu biết entanpi $H(S, p, N, \dots)$, có thể thu được tất cả các hàm trạng thái khác từ các đạo hàm riêng của H giống như đối với U và F như sau

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N, \dots}, V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N, \dots}, \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, p, \dots}, \dots \quad (4.41)$$

và

$$C_{p, N, \dots} = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_{p, N, \dots}}, \quad \chi_{T, N, \dots} = K_{T, N, \dots} = -\frac{V}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_{S, N, \dots}}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S, N, \dots} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p, N, \dots}. \quad (4.42)$$

Cũng giống như tất cả các thế nhiệt động khác, về nguyên tắc có thể tính entanpi cho bất kỳ hệ nào. Tuy nhiên, entanpi đặc biệt có ích đối với các quá trình đẳng áp ($p = \text{const}$, $dp = 0$) và đoạn nhiệt ($\delta Q = 0$). Các hệ này không trao đổi nhiệt với môi trường xung quanh của chúng nhưng có thể thực hiện công thể tích chống lại áp suất bên ngoài không đổi trong sự giãn nở ($\delta A''_u = -pdV$, trong đó chỉ số trên u kí hiệu thuận nghịch, chỉ số dưới u kí hiệu thể tích) và hơn nữa có thể

trao đổi các dạng công khác với môi trường xung quanh của chúng (nghĩa là $\delta A_k^m = \mu dN$, trong đó chỉ số trên m kí hiệu thuận nghịch, chỉ số dưới k kí hiệu khác). Như vậy, công tổng cộng trao đổi thuận nghịch với môi trường xung quanh là $\delta A_{tc}^m = \delta A_n^m + \delta A_k^m$, trong đó chỉ số dưới tc kí hiệu tổng cộng.

Đặc biệt là đối với các hệ đẳng áp, từ nguyên lí thứ nhất

$$dU = \delta Q + \delta A = \delta Q + \delta A_k - pdV \quad (4.43)$$

suy ra rằng đối với những thay đổi thuận nghịch của trạng thái ở áp suất không đổi,

$$(dH)_p = [d(U + pV)]_p = (dU + pdV + Vdp)_p = (dU)_p + (pdV)_p,$$

$$(dH)_p = (\delta Q)_p + (\delta A_k^m)_p. \quad (4.44)$$

Đối với những thay đổi đẳng áp của trạng thái, sự thay đổi entanpi bằng nhiệt lượng trao đổi với môi trường xung quanh cộng với công sử dụng trao đổi. Công này không phải là công thể tích chống lại áp suất bên ngoài không đổi. Nếu hệ không thực hiện công như thế khi thay đổi trạng thái khảo sát (hoặc không có một công như thế được thực hiện lên hệ) thì $(dH)_p = (\delta Q)_p$. Trong trường hợp này, biến thiên entanpi cho nhiệt lượng trao đổi với môi trường xung quanh ở áp suất không đổi. Mặt khác, bằng cách đo nhiệt lượng này người ta có thể xác định những biến thiên entanpi. Điều này tương tự với $(dU)_r = (\delta Q)_r$ trong các hệ ở thể tích không đổi mà chúng không trao đổi công với môi trường xung quanh của chúng ($dU = \delta Q + \delta A, \delta A = 0$). Khi đó, nhiệt lượng trao đổi giống như sự thay đổi nội năng.

Xét một hệ đẳng áp đoạn nhiệt ($p = \text{const}$, $\delta Q = 0$ hay $S = \text{const}$). Khi đó, từ (4.44) suy ra

$$(dH)_{p,S} = (\delta A_k^m)_{p,S}. \quad (4.45)$$

Sự thay đổi entanpi đối với một sự thay đổi đẳng áp đoạn nhiệt của trạng thái bằng công đạt được một cách thuận nghịch từ (hoặc đòi hỏi bởi) hệ trao đổi công thể tích. Điều này tương ứng với sự thay đổi năng lượng tự do trong một hệ đẳng nhiệt. Đối với các quá trình không thuận nghịch, $\delta A_k^m \leq \delta A_k^{kn}$ và do đó,

$$(dH)_{p,S} = (\delta A_k^m)_{p,S} \leq (\delta A_k^{kn})_{p,S}, \quad (4.46)$$

trong đó chỉ số trên kn kí hiệu không thuận nghịch, chỉ số dưới k kí hiệu khác.

Đối với các quá trình không thuận nghịch, một công khả dĩ cực đại gọi là công thuận nghịch không được thực hiện. Đặc biệt là đối với một quá trình không thuận nghịch trong hệ đẳng áp đoạn nhiệt nếu $\delta A_k^{''''} = 0$, nghĩa là nếu không có công thực hiện thì

$$dH \leq 0. \quad (4.47)$$

Trong một hệ đẳng áp đoạn nhiệt xảy ra các quá trình không thuận nghịch làm giảm entanpi cho đến khi entanpi tiến đến giá trị trị cực tiểu ở trạng thái cân bằng

$$dH = 0, H = H_{\min}. \quad (4.48)$$

Như vậy, entanpi tương tự như nội năng. Tuy nhiên, trong một hệ đẳng áp, phần lớn những thay đổi trạng thái đòi hỏi công thể tích mà nó được xem xét một cách tường minh trong entanpi.

Nhờ entanpi, có thể chứng minh tác dụng của các thế nhiệt động khác nhau đối với các hệ đặc biệt. Nếu ta thêm nhiệt lượng δQ vào trong một hệ đẳng tích thì

$$(\delta A)_v = 0, (dU)_v = (\delta Q)_v \quad (4.49)$$

và do đó, nhiệt lượng trực tiếp làm tăng nội năng. Từ đó suy ra nhiệt dung đẳng tích

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (4.50)$$

Tuy nhiên, nếu thêm nhiệt lượng δQ vào trong một hệ đẳng áp, nói chung thể tích của hệ thay đổi và một công thể tích nào được thực hiện

$$dU = (\delta Q)_p - pdV. \quad (4.51)$$

Nội năng không thích hợp khi mô tả quá trình này do không chỉ nhiệt độ mà còn thể tích của hệ thay đổi. Tuy nhiên, ở áp suất không đổi, có thể đưa (4.43) về dạng

$$dH = d(U + pV) = (\delta Q)_p \quad (4.52)$$

mà nó tương tự với (4.49). Do đó, nhiệt dung đẳng áp bằng

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (4.53)$$

Trong hóa học, entanpi đóng vai trò quan trọng do nhiều phản ứng hóa học xảy ra trong các bình mở ở áp suất không đổi. Mặt khác, nhiều phản ứng xảy ra nhanh đến mức gần như không xảy ra sự trao đổi nhiệt với môi trường xung quanh

$(\delta Q = 0)$. Nhờ entanpi người ta có thể dễ dàng biết được trong trường hợp này phản ứng hóa học có xảy ra hay không và nó có xảy ra một cách tự phát trong các điều kiện (áp suất khí quyển, nhiệt độ) đã cho hay không. Để làm điều đó, người ta so sánh tổng entanpi của các sản phẩm phản ứng và tổng entanpi của các chất phản ứng. Nếu ΔH (bằng hiệu của tổng entanpi của các sản phẩm phản ứng và tổng entanpi của các chất phản ứng) trở nên âm, nghĩa là $\Delta H \leq 0$ thì phản ứng xảy ra một cách tự phát và không thuận nghịch. Để đơn giản hoá ta xét các nguyên tố hoá học tinh khiết ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển có entanpi $H_0(P_0, T_0) = 0$ và có thể xác định hằng số cộng tuỳ ý. Tuy nhiên, đối với các phản ứng hoá học sự giới hạn của nhiệt động lực học cũng trở nên rõ ràng. Trong hầu hết các trường hợp, cần có một năng lượng kích hoạt cho một phản ứng, nghĩa là phản ứng xảy ra một cách tự phát và đạt được sự tăng entanpi nhưng bị kìm hãm bởi một hàng rào năng lượng cần phải vượt qua. Các phản ứng xảy ra ở áp suất không đổi và giải phóng entanpi được gọi là *các phản ứng phát nhiệt (exothermal)* trong lúc các phản ứng làm tăng entanpi, nghĩa là chỉ xảy ra nếu sinh công được gọi là *các phản ứng thu nhiệt (endothermal)*.

4.6. Thế Gibbs

Đối với các hệ với nhiệt độ và áp suất cho trước, ta cần tiến hành phép biến đổi Legendre đối với nội năng $U(S, V, N, \dots)$ theo hai biến số S và V như sau

$$G = U - TS + pV. \quad (4.54)$$

Thế nhiệt động tương ứng là *thế Gibbs* (hoặc *entanpi tự do*) do J.W. Gibbs đưa vào năm 1875. Vì phân toàn phần của thế Gibbs bằng

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN + \dots \quad (4.55)$$

Do đó, G chỉ phụ thuộc vào T, p và N . Nếu biết hàm $G(T, p, N)$, ta có thể thu được tất cả các hàm trạng thái khác từ các đạo hàm riêng của H

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N, \dots}, V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N, \dots}, \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p, \dots}, \dots \quad (4.56)$$

và $C_{p, N, \dots} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p, N, \dots}, \chi_{T, N, \dots} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_{T, N, \dots},$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, N, \dots} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N, \dots}. \quad (4.57)$$

(4.56) lại dẫn đến các phương trình trạng thái của hệ. Đối với hệ của một loại hạt, nếu nội năng

$$U = TS - pV + \mu N \quad (4.58)$$

thì thế Gibbs bằng

$$G = U - TS + pV = \mu N. \quad (4.59)$$

Từ (4.58) suy ra $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p, \dots} = \frac{G}{N}$. Như vậy, G tỉ lệ trực tiếp với số hạt và *thế hóa học chính là thế Gibbs ứng với một hạt*. Điều này chỉ đúng đối với các hệ của một loại hạt không thể trao đổi các dạng năng lượng khác (chẳng hạn như điện năng) với môi trường xung quanh của chúng.

Thế Gibbs đặc biệt có ích đối với các hệ ở nhiệt độ và áp suất cho trước. Thế Gibbs (hoặc entanpi tự do) biểu diễn một sự kết hợp năng lượng tự do (thay S bằng T) và entanpi (thay V bằng p). Điều này giải thích tại sao thế Gibbs còn gọi là entanpi tự do.

Để hiểu ý nghĩa của thế Gibbs, xét một hệ tổng cộng cô lập (sau đây gọi là hệ tổng cộng) bao gồm hệ đẳng áp đẳng nhiệt (sau đây gọi là hệ) và môi trường xung quanh của nó là bể nhiệt. Khi đó,

$$dS_c = dS_h + dS_b \geq 0. \quad (4.60)$$

Dấu đẳng thức ứng với quá trình thuận nghịch, còn dấu lớn hơn hoặc bằng ứng với quá trình không thuận nghịch. Có thể loại bỏ bể nhiệt ra khỏi khảo sát tiếp theo nhờ nguyên lí thứ nhất đối với các quá trình thuận nghịch

$$dS_b = -dS_h = -\frac{1}{T} dU_h + pdV_h - \delta A'_k. \quad (4.61)$$

Kết hợp với (4.60) đối với các quá trình không thuận nghịch suy ra

$$TdS_c = TdS_h - dU_h - pdV_h + \delta A''_k \geq 0 \quad (4.62)$$

hay (bỏ chỉ số dưới h)

$$dG = d(U - TS + pV) = \delta A'''_k \leq \delta A^{km}_k. \quad (4.63)$$

Sự thay đổi thế Gibbs chính là công do hệ sinh ra trong một quá trình thuận nghịch đẳng áp đẳng nhiệt mà không có công thế tích chống lại áp suất ngoài không đổi. Cần nhấn mạnh tính thuận nghịch của quá trình. Khi đó, trong (4.60) và (4.62) xảy ra dấu đẳng thức và từ đó suy ra $dG = \delta A^{km}_k$. Đối với quá trình

không thuận nghịch, cần nhiều công hơn. Điều đó được mô tả bằng dấu bất đẳng thức trong (4.63).

Như vậy, các quá trình không thuận nghịch xảy ra trong hệ đẳng áp đẳng nhiệt cho đến khi thế Gibbs đạt được giá trị cực tiểu

$$dG = 0, G = G_{\min}. \quad (4.64)$$

Thế nhiệt động $G(T, p, N)$ hoàn toàn tương đương với các thế nhiệt động $U(S, V, N), S(U, V, N), F(T, V, N)$ và $H(S, p, N)$ và chứa cùng một thông tin.

Giống như entanpi, thế Gibbs được đặc biệt quan tâm trong hoá học. Nếu phản ứng hóa học xảy ra ở áp suất (khí quyển) không đổi, khi đó trong thực tế luôn luôn duy trì sự cân bằng nhiệt, nghĩa là $T = \text{const}$. Ví dụ, trong nhiều bộ pin hoặc ắc quy nhiên liệu, người ta có thể trực tiếp tính công điện thu được từ một bộ ắc quy như là sự sai khác thế Gibbs ở trạng thái đầu và trạng thái cuối. Các phản ứng làm giảm thế Gibbs, nghĩa là xảy ra một cách tự phát và cung cấp năng lượng được gọi là *các phản ứng ngoại nhiệt (exergonic)* trong khi các phản ứng làm tăng thế Gibbs được gọi là *các phản ứng nội nhiệt (endergonic)*.

Nếu hệ đẳng áp đẳng nhiệt bao gồm một số thành phần hóa học (loại hạt) thì

$$G = \sum_i \mu_i N_i. \quad (4.65)$$

Nếu xảy ra phản ứng giữa các hạt,



khi đó những thay đổi số hạt dN_{A_i} của loại hạt A_i và dN_{B_j} của loại hạt B_j thỏa mãn các hệ thức

$$dN_{A_i} = -a_i dN, dN_{B_j} = -b_j dN, \quad (4.67)$$

trong đó dN là một thừa số chung (chẳng hạn như sự thay đổi bởi một hạt). Do đó, ta có thể viết điều kiện cân bằng đối với một hệ đẳng áp đẳng nhiệt như sau

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = \left(-\sum_i \mu_{A_i} a_i + \sum_j \mu_{B_j} b_j \right) dN = 0. \quad (4.68)$$

Do thừa số chung dN là tùy ý, ta cần phải có

$$\sum_i \mu_{A_i} a_i = \sum_j \mu_{B_j} b_j. \quad (4.69)$$

Sự phụ thuộc của thế hoá học vào nồng độ trong các dung dịch loãng hoặc chất khí có dạng

$$\mu_i(p, T, X_i) = \mu_i^0(p, T) + k_B T \ln X_i, \quad (4.70)$$

trong đó X_i là phần mol của thành phần i và μ_i^0 là thế hoá học của thành phần i ở trạng thái ứng với $X_i = 1$. Thay (4.70) vào (4.68), ta có

$$dG = \left(\sum_i \mu_{B_i}^0 b_i - \sum_i \mu_{A_i}^0 a_i \right) dN + k_B T \ln \left[\frac{(X_{B_1})^{b_1} (X_{B_2})^{b_2} \dots}{(X_{A_1})^{a_1} (X_{A_2})^{a_2} \dots} \right] dN. \quad (4.71)$$

Do $\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} = \frac{G}{N}$, nghĩa là nó không phụ thuộc vào sự thay đổi số hạt dN nên ta có thể đặt $dN = 1$ và thu được

$$\Delta G(p, T, X_{A_1}, \dots, X_{B_1}, \dots) = \Delta G^0(p, T) + k_B T \ln \left[\frac{(X_{B_1})^{b_1} (X_{B_2})^{b_2} \dots}{(X_{A_1})^{a_1} (X_{A_2})^{a_2} \dots} \right]. \quad (4.72)$$

Đại lượng $\Delta G^0(p, T)$ là một hằng số đặc trưng cho phản ứng (4.66) phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ. Ở trạng thái cân bằng, $\Delta G = 0$ và do đó,

$$\frac{(X_{B_1})^{b_1} (X_{B_2})^{b_2} \dots}{(X_{A_1})^{a_1} (X_{A_2})^{a_2} \dots} = \exp \left[-\frac{\Delta G^0(p, T)}{k_B T} \right]. \quad (4.73)$$

Như vậy, điều kiện cân bằng $\Delta G = 0$ đối với một hệ đẳng áp đẳng nhiệt trực tiếp dẫn đến định luật tác dụng khói lượng. Đặc biệt là hằng số cân bằng được xác định bởi sự sai khác thế Gibbs ΔG^0 giữa các sản phẩm và các chất tham gia phản ứng ở nồng độ chuẩn.

Đối với các phản ứng ngoại nhiệt với $\Delta G^0 < 0$, nồng độ của các sản phẩm sẽ lớn hơn nhiều ở trạng thái cân bằng. Nếu tăng nhiệt độ trong trường hợp này, giá trị tuyệt đối của $\frac{\Delta G^0}{k_B T}$ trở nên nhỏ đi và sự cân bằng dịch chuyển về phía các chất tham gia phản ứng. Tương tự, sự tăng áp suất làm dịch chuyển cân bằng về phía có thể tích nhỏ đi. Như vậy, (4.73) chứa cả nội dung của nguyên lí Le Chatelier (xem phần 4.15). Theo nguyên lí này, một hệ thay đổi trạng thái cân bằng dưới tác động của một lực (sự thay đổi nhiệt độ, sự thay đổi áp suất hoặc sự thay đổi nồng độ) theo một cách sao cho hệ làm giảm tác dụng của lực đó.

Ta định nghĩa *hằng số cân bằng*

$$K(p, T) = \exp \left[-\frac{\Delta G^0(p, T)}{k_B T} \right]. \quad (4.74)$$

Ta có thể xác định sự phụ thuộc của hằng số cân bằng vào áp suất và nhiệt độ. Thể Gibbs phản ứng ứng với một hạt được xác định bởi

$$\Delta G^0(p, T) = \sum_j \mu_j^0 b_j - \sum_i \mu_i^0 a_i. \quad (4.75)$$

Do đó,

$$\left[\frac{\partial \ln K(p, T)}{\partial p} \right]_T = -\frac{\Delta v}{k_B T}, \quad (4.76)$$

trong đó

$$\Delta v = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\sum_j \mu_j^0 b_j - \sum_i \mu_i^0 a_i \right) \right]_T = \sum_j v_j^0 b_j - \sum_i v_i^0 a_i \quad (4.77)$$

là sự thay đổi thể tích ứng với một hạt ở nhiệt độ và áp suất đã cho. Chẳng hạn như $v = \frac{k_B T}{P}$ đối với khí lí tưởng. Do đó, nếu số hạt sinh ra trong phản ứng nhiều hơn so với số hạt ban đầu thì $\Delta v > 0$ do có nhiều hạt hơn chiếm thể tích lớn hơn ở nhiệt độ và áp suất đã cho. Khi đó, vế phải của (4.76) mang dấu âm và hằng số cân bằng giảm với sự tăng áp suất. Vì thế, trạng thái cân bằng dịch chuyển về phía các chất tham gia phản ứng do chúng chiếm thể tích nhỏ hơn. (4.76) lần đầu tiên được đưa ra bởi Planck và van Laar. Dĩ nhiên, người ta có thể nhân với 1 mol = N_A và viết $\Delta v N_A$ đối với sự thay đổi thể tích mol. Khi đó, hằng số khí $N_A k_B = R$ xuất hiện ở mẫu số trong vế phải của (4.76).

Tương tự, sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số cân bằng có dạng

$$\left[\frac{\partial \ln K(p, T)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta h}{k_B T^2}, \quad (4.78)$$

trong đó

$$\Delta h = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_j b_j \frac{\mu_j^0}{T} - \sum_i a_i \frac{\mu_i^0}{T} \right) \right]_p \quad (4.79)$$

là entanpi phản ứng ứng với một hạt vì

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right]_p = -\frac{\mu}{T^2} - \frac{s}{T} \quad (4.80)$$

$$\text{do } \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -s = -\frac{S}{N}, H = U + pV = \mu N + TS \text{ và } h = \frac{H}{N} = \mu + Ts \text{ (} h \text{ là entanpi ứng}$$

với một hạt). (4.78) là *hệ thức van't Hoff*. Nó mô tả sự thay đổi hằng số cân bằng do sự thay đổi nhiệt độ nếu biết entanpi phản ứng ứng với một hạt (hoặc ứng với một mol). Chẳng hạn như nếu $\Delta h > 0$, nghĩa là nếu người ta đòi hỏi năng lượng đổi với phản ứng ở áp suất không đổi và entrôpi không đổi (không có sự trao đổi nhiệt) thì về phải của (4.78) mang dấu dương và hằng số cân bằng tăng theo sự tăng nhiệt độ. Như vậy, khi tăng nhiệt độ, sự cân bằng dịch chuyển về phía các sản phẩm phản ứng đối với các phản ứng tiêu thụ năng lượng. Tương tự xét trường hợp $\Delta h < 0$.

Ở trên, ta chỉ xét đến các phản ứng trong hoá học. Tuy nhiên, nếu xét các phản ứng của các hạt cơ bản trong một sao nóng hoặc trong một plasma thay cho một phản ứng hoá học, các nguyên lí cơ bản vẫn được giữ nguyên nhưng thay đổi các kí hiệu và phương trình trạng thái.

4.7. Thế lớn

Bây giờ ta xét các hệ trong đó thế hoá học được cho như là một biến số trạng thái thay cho số hạt N ở trong các trường hợp trước. Giống như một nhiệt độ cố định được thiết lập bởi một bể nhiệt, thế hoá học có thể được cố định thông qua một bể hạt. Giống như sự trao đổi nhiệt với một bể nhiệt dẫn tới một nhiệt độ không đổi ở trạng thái cân bằng, sự trao đổi hạt với một nguồn hạt dẫn tới một thế hoá học không đổi. Do một sự trao đổi hạt như vậy trong hầu hết các trường hợp cũng kèm theo một sự trao đổi nhiệt và nguồn hạt do đó cũng tác động giống như một bể nhiệt, ta dùng phép biến đổi sau để chuyển từ nội năng theo các biến số S, V và N sang một hàm mới theo các biến số T, V và μ

$$J = U - TS - \mu N. \quad (4.81)$$

Thế tương ứng được gọi là *thế lớn*. Thế này có vai trò quan trọng trong nghiên cứu thống kê đối với các bài toán nhiệt động. Vì phân toàn phần của thế lớn bằng

$$dJ = dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu = -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (4.82)$$

Từ các đạo hàm riêng của thế lớn suy ra

$$-S = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V,\mu}, -p = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu}, -N = \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (4.83)$$

Từ định nghĩa của F, G, J suy ra

$$J = -pV = F - G. \quad (4.84)$$

Thể này đặc biệt thích hợp đối với các hệ đẳng nhiệt với một thể hoá học cố định. Nếu ta kết hợp bể nhiệt và hệ khảo sát thành một hệ tổng cộng cô lập thì

$$dS_k = dS_h + dS_b \geq 0 \quad (4.85)$$

đối với các quá trình thuận nghịch hoặc không thuận nghịch. Trong quá trình thuận nghịch,

$$TdS_b = -TdS_h = -\left(dU_h - \mu dN_h - \delta A_k''' \right). \quad (4.86)$$

Nếu thay (4.86) vào (4.85) và xét công $\delta A_k'''$ do hệ sinh ra một cách thuận nghịch (không xét năng lượng hoá học), ta có $\delta A_k''' \leq \delta A_k^{kin}$ và do đó,

$$dU_h - TdS_h - \mu dN_h = \delta A_k''' \leq \delta A_k^{kin}. \quad (4.87)$$

Ở nhiệt độ không đổi và thể hoá học không đổi, (4.87) tương đương với

$$dJ = d(U - TS - \mu N) = \delta A_k''' \leq \delta A_k^{kin}. \quad (4.88)$$

Nếu $\delta A_k^{kin} = 0$ thì $dJ \leq 0$. Ở trạng thái cân bằng, thể lớn đạt cực tiểu

$$dJ = 0, J = J_{min}. \quad (4.89)$$

4.8. Hướng của các quá trình thực

Quá trình L giữa các trạng thái α và α' của hệ đã cho không thể xảy ra nếu khi đó bất đẳng thức (3.16) không được thỏa mãn. Điều đó có nghĩa là trong trường hợp khi trên hệ áp đặt một số giới hạn và trạng thái của hệ chỉ có thể thay đổi nhằm thỏa mãn (3.19) trong các giới hạn đó. Còn nếu như một trong những thay đổi khả dĩ không thỏa mãn (3.19) thì không có bất kì thay đổi nào và hệ nằm ở trạng thái cân bằng. Do đó, (3.19) là điều kiện cho phép thay đổi trạng thái hay điều kiện cân bằng trong các giới hạn khác nhau. Các điều kiện này được đưa ra trong Bảng 4.2, trong đó A là công thức hiện trên hệ,

$$F = U - TS \quad (4.90)$$

là năng lượng tự do,

$$G = F + pV = H - TS \quad (4.91)$$

là thể Gibbs.

Bảng 4.2. Các điều kiện cân bằng

Các giới hạn	Hướng thay đổi	Điều kiện cân bằng
1. Quá trình đoạn nhiệt tổng quát: $Q = 0$. a. Hệ cô lập: $Q = A = Z = \Delta M = 0$ *	$\Delta S \geq 0$ $(\Delta S)_{U,V,M} \geq 0$	$S = \min$ $S = \max$
2. Entrôpi không đổi: $\Delta S = 0$ a. Hệ kín, không thực hiện công: $\Delta S = \Delta M = A = 0$	$\Delta U \leq A + Z$ $\Delta U \leq 0$	$U = \min$
3. Hệ kín, nhiệt độ không đổi: $\Delta M = \Delta T = 0$ a. Hệ kín, chu trình đẳng nhiệt: $\Delta M = \Delta T = 0$ b. Hệ kín, nhiệt độ và thể tích không đổi: $\Delta M = \Delta T = \Delta V = 0$ c. Hệ kín, nhiệt độ và áp suất không đổi: $\Delta M = \Delta T = \Delta p = 0$	$\Delta F \leq A$ $0 \leq A$ $\Delta F \leq 0$ $\Delta G \leq 0$	$F = \min$ $G = \min$

Trong trường hợp 1 trong Bảng 4.2, vẽ trái của (3.16) bằng không và do đó, $\Delta S \geq 0$ là điều kiện cho phép thay đổi. Tất nhiên, có thể áp dụng điều kiện này cả đổi với hệ kín (*nguyên lý tăng entrôpi*). Điều kiện khả năng thay đổi trong trường hợp 2 với entrôpi không đổi rút ra từ (3.19). Tuy nhiên, khi nói về entrôpi không đổi, ta chỉ đề cập đến entrôpi của hệ khảo sát. Còn trong quá trình không thuận nghịch tổng quát cũng vẫn xảy ra sự tăng entrôpi của bộ điều nhiệt. Trong quá trình đẳng nhiệt ở trường hợp 3, sự thay đổi entrôpi ΔS_T của nguồn nhiệt có dạng

$$\Delta S_T = -\frac{Q}{T^{(e)}} = -\frac{Q}{T}$$

* Điều kiện $\Delta M = 0$ có nghĩa là không xảy ra sự trao đổi chất.

do $T^{(e)} = T$. Vì nguyên lí tăng entropi xác định sự thay đổi entropi tổng cộng $\Delta S_{\text{tc}} = \Delta S + \Delta S_T$ của hệ và nguồn nhiệt nên cần phải có hệ thức

$$\Delta S_{\text{tc}} = \Delta S - \frac{Q}{T} \geq 0.$$

Sau khi thay $Q = \Delta U - A$, bất đẳng thức này trở thành

$$\Delta U - T\Delta S \leq A.$$

Tương ứng với định nghĩa của năng lượng tự do F , bất đẳng thức này là điều kiện cho phép thay đổi đối với trường hợp 3. Ở áp suất không đổi, $A = -p\Delta V$ và bất đẳng thức này dẫn đến điều kiện ứng với trường hợp 3c.

4.9. Phương trình Gibbs – Duhem

Phương trình Gibbs – Duhem có dạng

$$SdT - VdP + \sum_j N_j d\mu_j = 0. \quad (4.92)$$

Ta chứng minh phương trình này như sau. Ở đây, dạng tường minh chỉ xét công liên quan đến sự thay đổi áp suất. Do các số hạt N_1, N_2, \dots mà thế Gibbs phụ thuộc vào chúng là các biến số cộng tính nên

$$G(T, p, \alpha N_1, \alpha N_2, \dots) = \alpha G(T, p, N_1, N_2, \dots).$$

Khi lấy đạo hàm hệ thức này theo α và đặt $\alpha = 1$, ta thu được

$$\sum_j N_j \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, p, N_j} = G, \quad (4.93)$$

trong đó N_j kí hiệu tập hợp các số N_{i+j} ($i = 1, 2, \dots$). N_{i+j} ($i = 1, 2, \dots$). Phương trình này gọi là *phương trình Euler*. Từ (4.4) suy ra

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, p, N_j} = \mu_j.$$

Do đó, có thể viết

$$G = \sum_j N_j \mu_j = \sum_j n_j \overline{G}_j. \quad (4.94)$$

Khi thay (4.94) vào (4.4), ta nhận được phương trình (4.92).

4.10. Các đại lượng nhiệt động và hệ thức nhiệt động

4.10.1. Nhiệt dung, nhiệt dung riêng

Từ các hệ thức (2.21) và (3.10) suy ra các biểu thức của nhiệt dung đẳng tích

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (4.95a)$$

và nhiệt dung đẳng áp

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (4.95b)$$

4.10.2. Các đạo hàm bậc nhất của các thế nhiệt động

Từ (4.1) – (4.9) suy ra

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S,V,N_j'} = \mu_j, \quad (4.96)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U,V,N_j'} = -\frac{\mu_j}{T}, \quad (4.97)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T,V,N_j'} = -\mu_j, \quad (4.98)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,p,N_j'} = \mu_j. \quad (4.99)$$

Chỉ số N trong các đạo hàm riêng kí hiệu phép lấy đạo hàm khi tất cả các số hạt N_1, N_2, \dots là không đổi. Ở đây không đưa ra các đạo hàm của các thế nhiệt động khác.

4.10.3. Các đại lượng mol riêng

Trong hệ nhiều thành phần với các thành phần $j = 1, 2, \dots$, hệ thức

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_j} = \overline{\Phi}_j \quad (4.100)$$

xác định đại lượng mol riêng. Ở đây, n_j là số mol của thành phần thứ j và Φ là một biến số cộng tính nào đó. Chẳng hạn như $\overline{U}_j = \frac{\partial U}{\partial n_j}$ là năng lượng mol riêng,

$\bar{H}_j = \frac{\partial H}{\partial n_j}$ là entanpi mol riêng, $\bar{S}_j = \frac{\partial S}{\partial n_j}$ là entrôpi riêng, $\bar{V}_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_p$ là thể tích mol riêng và $\bar{G}_j = \frac{\partial G}{\partial n_j}$ là thế nhiệt động mol riêng. \bar{G}_j chính là thế hóa học ứng với 1 mol.

4.10.4. Các định lí của sự tương hỗ (các hệ thức Maxwell)

Nếu biểu thức (4.10) là vi phân toàn phần thì

$$\frac{\partial Y}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}, v.v... \quad (4.101)$$

Các hệ thức này là điều kiện để về trái của (4.10) là vi phân toàn phần chính xác (điều kiện khả tích hay điều kiện tồn tại hàm L). Có thể rút ra các phương trình tương ứng với điều kiện (4.90) đối với các vi phân (4.1) – (4.9). Không phải tất cả các điều kiện này gọi là *các hệ thức Maxwell* là các điều kiện độc lập. Chẳng hạn như các hệ thức Maxwell rút ra từ (4.98) và (4.99)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad (4.102a)$$

còn từ (4.7)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} = - \frac{\partial}{\partial(1/T)} \left(\frac{p}{T} \right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} - p. \quad (4.102b)$$

Ta thu được một số trong các hệ thức này trong các bài tập ở chương III. Tuy nhiên, ta xem xét chúng một cách có hệ thống hơn trong chương này.

4.10.5. Các hệ thức thu được nhờ sự biến đổi của các biến số

Các thế nhiệt động và đại lượng nhiệt động thu được từ chúng không phải luôn luôn được xem như các hàm của các biến số tự nhiên của chúng. Trong nhiệt động lực học, thường cần phải tiến hành một sự thay thế nào đó của các biến số độc lập và đưa ra các hệ thức giữa các đạo hàm khác nhau. Khi đó thường sử dụng công thức sau

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y} \quad (4.103a)$$

hay

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad (4.103b)$$

Khi biến đổi các biến số, để thuận tiện thường sử dụng các jacobi

$$\frac{\partial(u, v, \dots)}{\partial(x, y, \dots)} = \frac{\partial(u, v, \dots)/\partial(\xi, \eta, \dots)}{\partial(x, y, \dots)/\partial(\xi, \eta, \dots)}. \quad (4.104)$$

Trong trường hợp riêng,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y, z, \dots} = \frac{\partial(u, y, z, \dots)}{\partial(x, y, z, \dots)}. \quad (4.105)$$

4.11. Nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học (định lí Nernst – Planck)

Nguyên lí thứ ba của nhiệt động học hay còn gọi là định lí Nernst – Planck được phát biểu như sau: *Khi nhiệt độ tiến đến không độ tuyệt đối, entrôpi của một vật đồng nhất về mặt hóa học có mật độ hữu hạn tiến đến một giá trị giới hạn không phụ thuộc vào áp suất, mật độ hay pha.*

Do đó, để thuận tiện ta lấy trạng thái ở 0 K làm trạng thái ban đầu và

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \equiv 0. \quad (4.106)$$

Từ đó, entrôpi của một trạng thái tùy ý được xác định một cách đơn giản. Entrôpi tìm được bằng cách như thế gọi là *entrôpi tuyệt đối*.

Từ nguyên lí thứ ba có thể rút ra một số hệ quả quan trọng. Thứ nhất là không thể đạt được không độ tuyệt đối bằng bất cứ cách nào. Vì thế, nguyên lí thứ ba còn gọi là nguyên lí về việc không đạt được không độ tuyệt đối. Thứ hai là nhiệt dung, hệ số dẫn nở nhiệt và một số đại lượng tương tự khác cần phải tiến đến không khi nhiệt độ tiến đến không độ tuyệt đối. Nguyên lí thứ ba có vai trò quan trọng trong nghiên cứu các phản ứng hóa học.

Nếu nói về lịch sử của vấn đề thì nguyên lí này được rút ra một loạt các yếu tố thực nghiệm. Do đó, giống như các nguyên lí khác của nhiệt động lực học, nguyên lí thứ ba là một nguyên lí được thiết lập từ kinh nghiệm. Nguyên lí thứ ba cùng với các nguyên lí số không, nguyên lí thứ nhất và nguyên lí thứ hai tạo thành nền tảng của nhiệt động lực học. Theo quan điểm cơ học thống kê mà trong đó sử dụng cách tiếp cận thuyết nguyên tử, nguyên lí thứ ba là hệ quả của bản chất cơ học lượng tử đối với chuyển động vi mô của vật chất.

4.12. Nhiệt độ tuyệt đối âm

4.12.1. Khả năng tồn tại trạng thái có nhiệt độ tuyệt đối âm

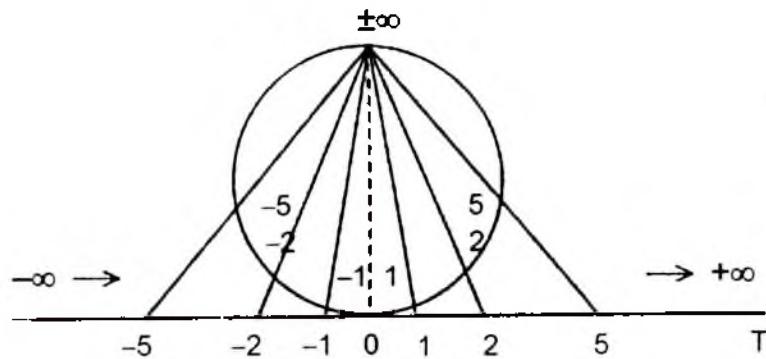
Trong phần 3.4.4, thang nhiệt độ tuyệt đối được xác định bằng phương pháp nhiệt động lực học sao cho nó không phụ thuộc vào chất do nhiệt. Điểm không của thang này được xác định như là nhiệt độ thấp nhất có thể có về mặt nhiệt động lực học. Trước đây người ta cho rằng trong thang nhiệt độ tuyệt đối không thể có nhiệt độ âm với lập luận như sau: nếu có một nhiệt độ $T_a < 0$ thì chu trình Carnot với nguồn nóng ở nhiệt độ $T_1 > 0$ và nguồn lạnh ở nhiệt độ $T_a < 0$ có hiệu suất

$$\eta_J = \frac{T_1 - T_a}{T_1} > 1 \quad (4.107)$$

và điều này trái với nguyên lý thứ hai. Thực ra thì chu trình Carnot như vậy về nguyên tắc là không thực hiện được. Người ta chứng minh được rằng nếu có nhiệt độ tuyệt đối âm thì nhiệt độ của một hệ cũng không thể đổi dấu trong quá trình cân bằng (chu trình Carnot là quá trình cân bằng). Như thế thì khả năng tồn tại trạng thái có nhiệt độ tuyệt đối âm vẫn chưa bị phủ định.

Nguyên lý thứ ba đã khẳng định rằng không thể đạt tới nhiệt độ 0K. Điều này cũng không phản ánh khả năng tồn tại nhiệt độ tuyệt đối âm mà chỉ loại trừ khả năng chuyển từ trạng thái có nhiệt độ tuyệt đối dương sang trạng thái có nhiệt độ tuyệt đối âm qua trạng thái có nhiệt độ 0K.

Trạng thái có nhiệt độ tuyệt đối âm đã được thiết lập bằng thực nghiệm. Năm 1951 người ta đã tạo ra các trạng thái như vậy trong các thí nghiệm cộng hưởng từ hạt nhân. Muốn cho một hệ có nhiệt độ tuyệt đối dương chuyển sang trạng thái có nhiệt độ tuyệt đối âm thì không phải là cần lấy đi năng lượng từ hệ đó mà trái lại cần truyền cho hệ một năng lượng lớn hơn lượng cần thiết để đưa hệ đến nhiệt độ $+\infty$. Đối với phần lớn các vật, không thể làm được như vậy vì nội năng bằng vô cực ở nhiệt độ vô cực. Vật đã ở nhiệt độ tuyệt đối dương thì không bao giờ đạt được nhiệt độ dương vô cực. Tuy nhiên, có một số hệ khi nhiệt độ T dẫn tới ∞ thì nội năng dẫn tới một giá trị giới hạn hữu hạn. Nếu truyền cho hệ một năng lượng đủ lớn khiến cho nội năng của hệ lớn hơn giá trị giới hạn ứng với $T = \infty$ thì ta đã đưa hệ đến một trạng thái có nhiệt độ “siêu vô cực”. Trong toán học không có siêu vô cực trên trục số mà chỉ có điểm xa vô cực ở hai phía. Nếu vượt quá điểm xa vô cực ở phía dương thì trong trường hợp này quy ước là chuyển từ $+\infty$ sang $-\infty$ và dẫn tới 0K từ phía âm (xem H.4.2).



Hình 4.2

Có thể chiếu trực số lên vòng tròn số. Hai điểm xa vô cực của trực số về hai phía ứng với điểm cao nhất của vòng tròn số. Nếu di chuyển một điểm từ điểm 0 trên vòng tròn theo chiều mũi tên (ngược chiều kim đồng hồ) thì nhiệt độ tương ứng với điểm ấy biến đổi từ $+0\text{ K}$ qua 1 K , 2 K , 5 K , ..., 300 K , ..., $+\infty$ rồi đến $-\infty$, ..., -300 K , ..., -5 K , ..., -0 K . Nếu quy ước như vậy thì nhiệt độ tuyệt đối âm không phải ở dưới 0 K mà ở trên $+\infty$. Nhiệt độ 1000 K sẽ nằm trong khoảng 300 K đến -300 K . Nếu chọn thang nhiệt độ

$$T^* = -\frac{1}{T} \quad (4.108)$$

thì sẽ có sự tương ứng sau đây trong *Bảng 4.3*.

Bảng 4.3

T	$+0\text{ K}$	$+1\text{ K}$	1000 K	$+\infty$	$-\infty$	-1000 K	-1 K	-0 K
T^*	$-\infty$	-1	-0,001	-0	+0	0,001	1	$+\infty$

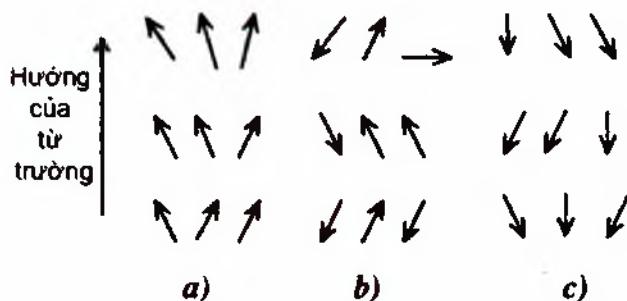
và giá trị đại số T^* sẽ tăng theo thứ tự từ lạnh đến nóng trong toàn bộ khoảng biến thiên có thể có của nhiệt độ.

4.12.2. Hệ có nhiệt độ tuyệt đối âm

Mẫu đơn giản sau đây chứng tỏ rằng thực tế có thể thực hiện được nhiệt độ tuyệt đối âm.

Giả sử có một hệ “nam châm sơ cấp” (ví dụ như mômen từ electron, mômen từ hạt nhân, mômen từ nguyên tử) trong từ trường ngoài H . Theo cơ học lượng tử, sự định hướng của các nam châm sơ cấp trong từ trường H bị lượng tử hoá, nghĩa là

góc giữa hướng của từ trường H và hướng của nam châm chỉ có thể có những giá trị xác định. Trong trường hợp mômen từ spin, góc đó chỉ có thể có hai giá trị là 0° và 180° . Cả hai định hướng này của mômen từ spin đều bền như nhau. Điều này khác với trường hợp nam châm vĩnh cửu trong đó nam châm chỉ cân bằng bền theo một hướng khi mômen của nó cùng hướng với từ trường.



Hình 4.3

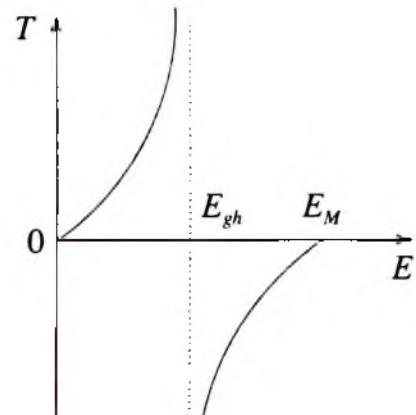
Ở nhiệt độ thấp, các nam châm sơ cấp định hướng trong từ trường mạnh giống như H.4.3a, nghĩa là phần lớn chúng có hướng gần trùng với hướng của từ trường. Hướng này ứng với năng lượng thấp bằng $E = -pH\cos\theta$, trong đó p là độ lớn của mômen từ, H là cường độ từ trường, θ là góc hợp bởi hướng từ trường và hướng mômen từ. Khi nhiệt độ càng tăng, tức sự truyền năng lượng cho hệ các nam châm càng lớn thì càng có nhiều nam châm có hướng hợp với hướng từ trường góc θ lớn, nghĩa là các nam châm sẽ định hướng càng hỗn loạn. Nếu cứ tiếp tục truyền năng lượng cho hệ thì sẽ đến một lúc mà sự định hướng của các nam châm sơ cấp trở thành hoàn toàn hỗn loạn và hệ mất hết độ từ hóa. Trạng thái đó của hệ ứng với nhiệt độ $T = \infty$ mà ở đó các hạt (nam châm) phân bố đồng đều theo các mức năng lượng, tức là đồng đều theo các góc θ (xem H.4.3b). Nếu tiếp tục truyền năng lượng cho hệ thì sẽ làm cho phần lớn các nam châm sơ cấp có hướng gần ngược chiều với từ trường (θ gần với 180° , xem H.4.3c), nghĩa là số hạt có năng lượng cao nhiều hơn số hạt có năng lượng thấp. Ở trạng thái này, nội năng của hệ lớn hơn nội năng ứng với nhiệt độ $T = +\infty$. Ta quy ước rằng nhiệt độ của hệ ở trạng thái này là nhiệt độ âm.

Như vậy, điều kiện để cho một hệ có thể ở trạng thái có nhiệt độ tuyệt đối âm là *năng lượng của hệ nhiệt động phải có giá trị hữu hạn khi $T \rightarrow \infty$ và số mức năng lượng là hữu hạn*.

Đi nhiên là hệ phải cách nhiệt với các hệ khác không thỏa mãn điều kiện nói trên. Nếu không cách nhiệt một cách lí tưởng thì cũng phải bảo đảm được rằng trong thời gian thiết lập cân bằng nhiệt động trong hệ, nhiệt truyền từ hệ ra ngoài rất nhỏ có thể bỏ qua.

Sự phụ thuộc của nội năng của một hệ có thể có nhiệt độ tuyệt đối âm vào nhiệt độ được minh họa trên H.4.4 (E_{gh} là giá trị giới hạn của năng lượng khi $T = \infty$).

Phần lớn các hệ không thỏa mãn điều kiện nói trên. Do đó, chỉ có một số rất ít hệ có thể ở trạng thái có nhiệt độ tuyệt đối âm. Hệ có spin hạt nhân ở một vài kim loại thỏa mãn các điều kiện về tồn tại trạng thái có nhiệt độ tuyệt đối âm.



Hình 4.4

Năm 1951 Purcell và Pound lần đầu tiên đã tạo ra hệ cân bằng có nhiệt độ tuyệt đối âm trong các thí nghiệm với hệ spin hạt nhân trong tinh thể fluorua liti LiF rất tinh khiết.

4.12.3. Một vài tính chất của hệ có nhiệt độ tuyệt đối âm

Hệ đặc biệt ở nhiệt độ tuyệt đối âm có một số tính chất khác với hệ bình thường ở nhiệt độ tuyệt đối dương như sau:

a. Những khái niệm “công”, “nhiệt lượng”, “vật nóng hơn” vẫn giữ nguyên ý nghĩa như khi xét các trạng thái có nhiệt độ tuyệt đối dương. Nguyên lý thứ nhất đối với hệ có nhiệt độ tuyệt đối âm vẫn có dạng như trước, nghĩa là $\delta Q = dU - \delta A$.

b. Đối với hệ cân bằng ở nhiệt độ tuyệt đối âm vẫn tồn tại entrôpi với tính cách là một hàm trạng thái

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Khi truyền nhiệt lượng cho hệ ở nhiệt độ tuyệt đối âm, entrôpi của hệ giảm và hệ sẽ chuyển từ trạng thái hỗn loạn có xác suất lớn đến trạng thái trật tự hơn với xác suất nhỏ hơn. Tính chất này trái ngược với tính chất của hệ có nhiệt độ tuyệt đối dương.

c. Quá trình biến đổi công thành nhiệt và nhiệt thành công ở các hệ thông thường có thể tóm tắt như sau

$$Q \rightarrow A, Q > A \text{ và } A \rightarrow Q, A = Q$$

(nhiệt không thể biến hoàn toàn thành công, công có thể biến hoàn toàn thành nhiệt).

Đối với các hệ đặc biệt ở trạng thái có nhiệt độ tuyệt đối âm,

$$Q \rightarrow A, Q = A \text{ và } A \rightarrow Q, A > Q$$

(nhiệt có thể biến hoàn toàn thành công, công không thể biến hoàn toàn thành nhiệt).

Vì nhiệt dễ dàng chuyển thành công trong các hệ có nhiệt độ tuyệt đối âm nên phần lớn lực cản trong các hệ này là âm và hệ có tính khuếch đại, nghĩa là sóng điện từ đi qua hệ có nhiệt độ tuyệt đối âm không bị hấp thụ mà lại mạnh lên (nguyên tắc của laze).

4.13. Điều kiện cân bằng đối với các hệ nhiệt động

Nếu hai hệ A và B nằm trong tiếp xúc nhiệt động lực học thì theo bản chất tiếp xúc có thể tồn tại các điều kiện cân bằng sau đây

a. Tương tác cơ học (cân bằng cơ học)

$$p_A = p_B, \dots \quad (4.109a)$$

(áp suất sê không như nhau trong trường hợp của biên giới không phẳng và sức căng bề mặt khác không).

b. Tương tác nhiệt (trao đổi nhiệt)

$$T_A = T_B. \quad (4.109b)$$

c. Tương tác vật chất (trao đổi bởi các hạt chất)

$$\mu_j^A = \mu_j^B. \quad (4.109c)$$

Ta chứng minh các điều kiện nói trên như sau. Nếu ta khảo sát một hệ cô lập thì điều kiện cân bằng của hệ có dạng (xem phần 3.8)

$$S_A + S_B = \max. \quad (4.110a)$$

Vì hệ $A + B$ là hệ cô lập nên ta cũng có các điều kiện sau

$$U_A + U_B = \text{const}, V_A + V_B = \text{const}, N_j^A + N_j^B = \text{const}, j = 1, 2, \dots$$

Có thể viết các điều kiện này như sau

$$\delta S_A + \delta S_B = 0, \quad (4.110b)$$

$$\delta U_A + \delta U_B = 0, \delta V_A + \delta V_B = 0, \delta N_j^A + \delta N_j^B = 0, j = 1, 2, \dots \quad (4.110c)$$

Nhờ (4.6), ta viết lại (4.110b) dưới dạng

$$\frac{\delta U_A}{T_A} + \frac{p_A}{T_A} \delta V_A - \sum \frac{\mu_j^A}{T_A} \delta N_j^A + \frac{\delta U_B}{T_B} + \frac{p_B}{T_B} \delta V_B - \sum \frac{\mu_j^B}{T_B} \delta N_j^B = 0$$

hay nếu tính đến (4.110c)

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \delta U_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} \right) \delta V_A - \sum \left(\frac{\mu_j^A}{T_A} - \frac{\mu_j^B}{T_B} \right) \delta N_j^A = 0.$$

Từ đó có thể nhận được các điều kiện (4.109a) – (4.109c) khi khảo sát những sự thay đổi trạng thái khác nhau có thể có trong các giới hạn cho trước.

Điều kiện cân bằng nhiệt đã được trình bày trên đây và ở phần 4.8. Bây giờ, ta xem xét nó theo quan điểm tổng quát hơn.

4.13.1. Điều kiện cân bằng tổng quát

Giả sử hệ khảo sát nằm trong tiếp xúc với bộ điều nhiệt được đặc trưng bởi nhiệt độ $T^{(e)}$, áp suất $p^{(e)}$, thế hóa học của thành phần thứ j là $\mu_j^{(e)}$ ($j = 1, 2, \dots$) và giả sử trên nó chịu tác dụng của các lực $X_i^{(e)}$. Nếu trạng thái của hệ thay đổi sao cho các đại lượng U, S, V, N_j ($j = 1, 2, \dots$) và x_i ($i = 1, 2, \dots$) thay đổi những lượng vô cùng bé là $\delta U, \delta S, \delta V, \delta N_j$ và δx_i trong các điều kiện nói trên thì theo nguyên lí thứ nhất,

$$-\delta Q = \delta U + p^{(e)} \delta V - \sum_i X_i^{(e)} \delta x_i - \sum_j \mu_j^{(e)} \delta N_j.$$

Theo nguyên lí thứ hai, sự thay đổi như thế không thể xảy ra nếu

$$\delta U - T^{(e)} \delta S + p^{(e)} \delta V - \sum_i X_i^{(e)} \delta x_i - \sum_j \mu_j^{(e)} \delta N_j > 0. \quad (4.111)$$

Đó chính là điều kiện cân bằng ở dạng tổng quát nhất của nó.

Từ (4.111) suy ra rằng hàm $U(S, V, x_1, x_2, \dots, N_1, N_2, \dots)$ cần thỏa mãn các điều kiện sau

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial S} &= T = T^{(e)}, & -\frac{\partial U}{\partial V} &= p = p^{(e)}, \\ \frac{\partial U}{\partial x_i} &= X_i = X^{(e)}, & i &= 1, 2, \dots, \\ \frac{\partial U}{\partial N_j} &= \mu_j = \mu_j^{(e)}, & j &= 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (4.112)$$

(4.112) là các điều kiện cân bằng giữa hệ và bộ điều nhiệt. Các điều kiện này là hệ quả của sự bằng không đối với biến phân bậc nhất của vế trái bất đẳng thức (4.111). Đối với các đại lượng bậc hai xem phần 4.14.

Đối với các trường hợp riêng khác nhau, có thể biểu thị hệ thức (4.111) ở các dạng dưới đây.

4.13.2. Các điều kiện cân bằng đối với hệ kín trong trường hợp khi công chỉ liên quan đến sự thay đổi thể tích

Trong trường hợp thể tích V và entropi S của hệ không đổi,

$$\delta U > 0. \quad (4.113a)$$

Trong trường hợp áp suất $p = p^{(e)}$ và entropi S của hệ không đổi,

$$\delta H > 0. \quad (4.113b)$$

Đối với sự chuyển độan nhiệt,

$$\delta F < 0. \quad (4.113c)$$

Trong trường hợp thể tích V và $T = T^{(e)}$ không đổi,

$$\delta G > 0. \quad (4.113d)$$

Trong trường hợp áp suất $p = p^{(e)}$ và $T = T^{(e)}$ không đổi,

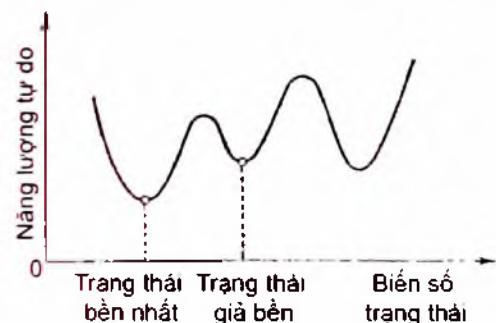
$$\delta S > 0. \quad (4.113e)$$

4.13.3. Cân bằng bền và không bền

Trong tĩnh học, cực đại của thế tương ứng với cân bằng không bền. Tuy nhiên, trong nhiệt động lực học, không thể tồn tại cân bằng không bền. Các bất đẳng thức (4.111) hoặc (4.113a) – (4.113e) có nghĩa là điều kiện cần của sự cân bằng là sự bằng không của biến phân bậc nhất. Tuy nhiên, việc thỏa mãn điều kiện này không bảo đảm sự bền vững cân bằng. Điều kiện của cực tiểu hoặc cực đại cần được thỏa mãn cả ở bậc hai hoặc bậc cao hơn (xem phần 4.14).

4.13.4. Cân bằng giả bền

Xét trường hợp khi năng lượng tự do F có hơn hai cực tiểu chẵng hạn ở T và V không đổi như chỉ ra trên H.4.5. Trong những điều kiện như thế, trạng thái bền vững



Hình 4.5

nhất là trạng thái tương ứng với giá trị nhỏ nhất của năng lượng tự do. Ngược lại, trạng thái tương ứng với chính cực tiểu là trạng thái cân bằng giả bền. Trạng thái giả bền thường xuyên có mặt trong thực tế giống như trạng thái bền (chẳng hạn như trạng thái làm lạnh dưới nhiệt độ đóng băng hoặc trạng thái quá bão hòa). Tuy nhiên, trạng thái giả bền bị phá hủy một cách tự phát hoặc do một tác động bên ngoài nào đó và hệ chuyển đến trạng thái bền với giá trị nhỏ nhất của năng lượng tự do.

4.14. Các bất đẳng thức nhiệt động

Để trạng thái xác định bởi các phương trình (4.99) là trạng thái cân bằng, về trái của bất đẳng thức (4.111) cần phải dương khi xảy ra sự thay đổi tùy ý đối với các thông số trạng thái của bộ điều nhiệt. Để đơn giản, ta sử dụng kí hiệu mới

$$(S, V, x_1, x_2, \dots, N_1, N_2, \dots) = (Y_1, Y_2, \dots), \quad (4.114a)$$

$$(T, -p, X_1, X_2, \dots, \mu_1, \mu_2, \dots) = (y_1, y_2, \dots) \left(y_i = \frac{\partial U}{\partial Y_i} \right). \quad (4.114b)$$

Vì biến phân bậc hai có dạng

$$\delta_2 U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_k} \delta Y_i \delta Y_k = \frac{1}{2} \sum_i \delta y_i \delta Y_i$$

nên điều kiện đưa ra trên đây có nghĩa là

$$\sum_i \sum_k \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i \partial Y_k} \delta Y_i \delta Y_k \geq 0 \quad (4.115a)$$

hay

$$\sum_i \delta y_i \delta Y_i \equiv \delta T \delta S - \delta p \delta V + \sum_i \delta X_i \delta x_i + \sum_j \delta \mu_j \delta N_j \geq 0. \quad (4.115b)$$

Điều kiện (4.115b) tổng quát hơn điều kiện (4.115a). Chẳng hạn như nếu chọn $(y_1, y_2, \dots, y_r, Y_{r+1}, Y_{r+2}, \dots)$ cùng với (4.114a) dùng làm các biến số độc lập thì ta thu được

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_j} \right)_{y'_j Y'_{j+1} \dots} \delta y_i \delta y_j + \sum_{i=1}^r \sum_{k \geq r+1} \left(\frac{\partial Y_i}{\partial Y_k} \right)_{y'_j Y'_{j+1} \dots} \delta y_i \delta Y_k + \\ & + \sum_{i=1}^r \sum_{k \geq r+1} \left(\frac{\partial y_k}{\partial y_i} \right)_{y'_j Y'_{j+1} \dots} \delta y_i \delta Y_k + \sum_{k \geq r+1} \sum_{i \geq r+1} \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i} \right)_{y'_j Y'_{j+1} \dots} \delta Y_k \delta Y_i \geq 0. \end{aligned} \quad (4.115c)$$

4.14.1. Điều kiện dương của biến phân bậc hai

Để biến phân bậc hai, nghĩa là dạng bậc hai (4.115a) hoặc (4.115c) là dương thì các định thức con chính đối với ma trận của các hệ số của nó cần phải dương. Dạng bậc hai

$$\Phi = \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m a_{ik} x_i x_k$$

có thể đưa đến dạng chéo

$$\Phi = \sum_{i=1}^m a_i y_i^2$$

nhờ phép biến đổi trực giao $x_i = \sum T_{ik} y_k$. Tính xác định dương của Φ có nghĩa là tất cả các trị riêng a_1, \dots, a_n của ma trận $A = (a_{ik})$ là dương. Vì $a_1, \dots, a_n = \det T^{-1} A T = \det T^{-1} \det A \det T = \det A$ (do $\det T = \det T^{-1} = 1$) nên $\det A$ cần phải dương. Định thức chính của ma trận A là định thức $n \times n$ của ma trận tạo thành từ ma trận A bằng cách chọn n cột và dòng tương ứng (i_1, i_2, \dots, i_n) . Dạng bậc hai tương ứng với ma trận này là trường hợp riêng của dạng Φ nhận được trong điều kiện là chỉ các x_i xác định có thể lấy các giá trị hữu hạn. Do đó, dạng bậc hai này cần phải dương. Bằng cách chứng minh tương tự, ta cũng chứng tỏ rằng định thức chính cần phải dương. Do đó, đối với dạng xác định dương Φ , tất cả các định thức chính cần phải dương. Chẳng hạn như đối với dạng (4.115a), ta có

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_1}^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_1} \partial Y_{k_2}} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_1} \partial Y_{k_n}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_2}^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_2} \partial Y_{k_1}} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_2} \partial Y_{k_n}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_n} \partial Y_{k_1}} & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_n}^2} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (4.116)$$

Ở đây, Y_{k_1}, \dots, Y_{k_n} là n biến số tùy ý từ tập hợp Y_1, Y_2, \dots . Có thể viết các điều kiện tương tự cả đối với (4.115c).

4.14.2. Các bất đẳng thức nhiệt động I

a. Điều kiện đơn giản nhất trong các điều kiện (4.116) là điều kiện trong đó tất cả các phần tử chéo của ma trận của các hệ số (4.115a) hoặc (4.115c) cần phải dương

$$\frac{\partial^2 U}{\partial Y_k^2} = \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k} \right)_{Y_k} \geq 0 \quad (4.117a)$$

hay

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_1, y_{i+1}, \dots} \geq 0, \quad \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k} \right)_{y_1, \dots, y_r, Y_k} \geq 0. \quad (4.117b)$$

Chẳng hạn như

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} \geq 0 \quad (C_V \geq 0), \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T}{C_P} \geq 0 \quad (C_P \geq 0), \quad (4.118a)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \leq 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \leq 0, \quad (4.118b)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j} \geq 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} \right)_{S, P, N_j} \geq 0. \quad (4.118c)$$

b. Điều kiện đơn giản nhất sau đây là điều kiện xác định dương đối với định thức con bậc hai. Chẳng hạn như

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \geq 0. \quad (4.119)$$

4.14.3. Các bất đẳng thức nhiệt động II

Nếu lấy (Y_1, Y_2, \dots) và (y_1, y_2, \dots) dùng làm các biến số độc lập trong (4.114a) hoặc (4.114b) thì cần có các bất đẳng thức sau

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{y_i} < \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i} \right)_{Y_i}, \quad (4.120a)$$

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{Y_i} < \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i} \right)_{y_i}. \quad (4.120b)$$

Chẳng hạn như

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \text{ hay } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v < \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \text{ và } C_v < C_p, \quad (4.121a)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S, \quad \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right| > \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right|. \quad (4.121b)$$

Ta chứng minh (4.120a) như sau

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{y_k} &= \frac{\partial(y_i, y_k)}{\partial(Y_i, y_k)} = \frac{\partial(y_i, y_k)}{\partial(Y_i, Y_k)} \frac{\partial(Y_i, Y_k)}{\partial(Y_i, y_k)} = \\ &= \frac{\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{y_k} \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k}\right)_{y_i} - \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_k}\right)_{y_k} \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i}\right)_{y_i}}{\left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k}\right)_{y_i}} = \\ &= \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{y_k} - \frac{\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_k}\right)^2}{\left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i}\right)_{y_i}} < \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{y_k}. \end{aligned} \quad (4.122)$$

Ở đây, ta đã sử dụng (4.117a) và hệ thức Maxwell

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_k}\right)_{Y_i} = \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_i} = \frac{\hat{c}^2 U}{\hat{c} Y_i \partial Y_k}.$$

Chứng minh tương tự đối với (4.120b).

4.15. Nguyên lí Le Châtelier – Braun

4.15.1. Nguyên lí Le Châtelier

Nguyên lí này được phát biểu như sau: *Nếu hệ ở trạng thái cân bằng chịu tác dụng A thì phản ứng trực tiếp a của hệ làm giảm tác dụng A.*

Nguyên lí Le Châtelier là giải thích vật lí của bất đẳng thức (4.117a) và (4.117b) biểu diễn điều kiện cân bằng bền vững.



Hình 4.6

Giả sử hai vật 1 và 2 nằm ở trạng thái cân bằng ở nhiệt độ T (H.4.6). Giả thiết rằng cân bằng bị phá vỡ chẳng hạn như nhiệt độ của vật 1 tăng lên (tác dụng A).

Khi đó xảy ra sự truyền nhiệt từ vật 1 đến vật 2 (phản ứng a). Điều đó dẫn đến sự giảm của hiệu nhiệt độ dT . Sự có mặt của nhiệt lượng δQ có nghĩa là sự giảm của entrôpi $dS = -\frac{\delta Q}{T}$ của vật 1. Vì $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0$ nên nhiệt độ của vật 1 giảm đi

$$\text{một lượng là } dT = \frac{T}{C_V} dS = -\frac{\delta Q}{C_V}.$$

Tác dụng A và phản ứng trực tiếp a tương ứng được xác định bởi sự thay đổi của các đại lượng nhiệt động liên hợp (y_i và Y_i hoặc Y_i và $-y_i$).

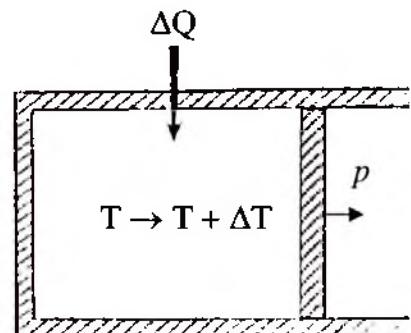
4.15.2. Nguyên lí Le Chatelier – Braun

Nguyên lí này được phát biểu như sau: *Nếu hệ ở trạng thái cân bằng chịu tác dụng A thì phản ứng gián tiếp b gây ra bởi tác dụng này hướng đến làm giảm tác dụng A .* Nguyên lí Le Chatelier – Braun là giải thích vật lí của các bất đẳng thức (4.120a) và (4.120b).

Giả sử một chất nằm trong một xilanh dẫn nhiệt trong đó có pittông (H.4.7). Pittông được cân bằng bởi áp suất bên ngoài p . Sau đó, truyền cho chất nhiệt lượng Q (tác dụng A) và sự cân bằng bị phá vỡ. Phản ứng trực tiếp là sự tăng nhiệt độ của chất lên một lượng là ΔT (phản ứng a). Ngoài ra, áp suất và thể tích có thể thay đổi. Khi đó, pittông dịch chuyển (phản ứng b). Bất đẳng thức (4.119a) có nghĩa là

$$(\Delta T)_v > (\Delta T)_p \left(\Delta S = \frac{Q}{T} \right).$$

Như vậy, sự thay đổi nhiệt độ sẽ lớn hơn trong trường hợp khi không có sự thay đổi thể tích (pittông đứng yên) so với trong trường hợp khi có sự thay đổi thể tích (pittông di chuyển). Bất đẳng thức thu được cũng có nghĩa là trong trường hợp thứ hai, pittông sẽ dịch chuyển sao cho làm giảm ảnh hưởng của tác dụng A .



Hình 4.7

BÀI TẬP CHƯƠNG IV

4.1. Chứng minh hệ thức

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} = -C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N}.$$

4.2. Chúng tỏ rằng phương trình trạng thái $p = f(T, V)$ xác định sự phụ thuộc của nhiệt dung đẳng áp vào áp suất $C_p(T, p)$ và sự phụ thuộc của nhiệt dung đẳng tích vào thể tích $C_V(T, V)$.

Đối với trường hợp riêng khi phương trình trạng thái có dạng khai triển

$$pV = A(T) + B(T)p + C^*(T)p^2 + \dots,$$

có thể thu được khai triển đối với nhiệt dung khi sử dụng sự phụ thuộc nhiệt độ của các hệ số A, B, C^*, \dots . Chúng tỏ rằng đối với chất khí thỏa mãn phương trình trạng thái của khí lí tưởng, $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 0$ và nếu biết phương trình trạng thái thì có thể thu được sự phụ thuộc nhiệt độ của C_p từ sự phụ thuộc nhiệt độ của C_V và ngược lại.

4.3. Chứng minh rằng nếu $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ thì $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$.

4.4. Chứng tỏ rằng trong trường hợp của hệ kín đồng nhất, các nhiệt dung đẳng áp và đẳng tích là dương và khi tăng áp đẳng nhiệt, thể tích giảm. Cũng chứng tỏ rằng nhiệt dung đẳng áp không bao giờ nhỏ hơn nhiệt dung đẳng tích.

4.5. Chứng minh rằng trong trường hợp dẫn chuẩn tinh của một vật đồng nhất ở áp suất không đổi, entrôpi của vật tăng hay giảm phụ thuộc vào hệ số dẫn nở nhiệt đẳng áp dương hay âm.

Hướng dẫn

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} = \frac{C_p}{TV\alpha}.$$

- 4.6.** Đối với khí lí tưởng, nhiệt dung đẳng tích $C_v = Nf(T)$, trong đó N là số phân tử. Tìm năng lượng tự do F , nội năng U , entrôpi S và thế hóa học μ .
- 4.7.** Một lò xo đàn hồi tuân theo định luật Hook: ở nhiệt độ không đổi, độ dãn x của lò xo tỉ lệ với lực căng X . Hệ số tỉ lệ (hằng số đàn hồi) k là một hàm của nhiệt độ. Tìm năng lượng tự do F , nội năng U và entrôpi S như một hàm của x . Bỏ qua sự dãn nở nhiệt.
- 4.8.** Xuất phát từ nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học để chứng tỏ rằng nhiệt dung dẫn tới không khi nhiệt độ dẫn tới không độ tuyệt đối.
- 4.9.** Chứng minh các tính chất sau đây của năng lượng tự do Helmholtz
- Hệ A tiếp xúc nhiệt với nguồn nhiệt R có nhiệt độ $T^{(e)}$ bằng nhiệt độ đồng nhất T ở bên trong hệ. Sự thay đổi năng lượng tự do Helmholtz F của hệ A bằng sự thay đổi tổng nội năng của hệ A và nguồn nhiệt R trong điều kiện nguồn R chỉ truyền nhiệt cho hệ A và trên nguồn không thực hiện bất kì một công bên ngoài nào.
 - Trong quá trình đẳng nhiệt, công thực hiện trên hệ bằng độ tăng năng lượng tự do của nó.
- 4.10.** Nội năng U và entanpi H của hệ được xác định bởi áp suất p và thể tích V .
Chứng minh các hệ thức sau
- $dU = \frac{C_v \chi}{\alpha} dp + \left(\frac{C_p}{\alpha} - pV \right) \frac{dV}{V},$
 - $dH = \left(\frac{C_v \chi}{\alpha} + V \right) dp + \frac{C_p}{\alpha} \frac{dV}{V}.$
- Ở đây, C_p và C_v là các nhiệt dung đẳng áp và đẳng tích, χ là hệ số chịu nén đẳng nhiệt và là hệ số dãn nở đẳng áp.
- 4.11.** Trong trường hợp nén đoạn nhiệt chuẩn tĩnh, hãy biểu diễn hệ số nhiệt độ đoạn nhiệt $\chi_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s$ theo hệ số dãn nở nhiệt đẳng áp α và nhiệt dung

dâng áp C_p . Trong trường hợp dẫn chuẩn tĩnh của hệ ở áp suất không đổi, hãy biểu diễn độ tăng entropi theo χ_s .

Hướng dẫn

$$\chi_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{\partial(S, T)}{\partial(S, p)} = \frac{\frac{\partial(S, T)}{\partial(p, T)}}{\frac{\partial(S, p)}{\partial(p, T)}} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \frac{TV\alpha}{C_p},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \frac{1}{\chi_s}.$$

4.12. Tìm công thức tính thế Gibbs G , entanpi H và entropi S theo các giá trị thực nghiệm của các hệ số $A(T), B(T), C(T), \dots$ trong khai triển phương trình trạng thái $pV = A(T) + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$

Hướng dẫn

$$G(T, p) = G(T, p_0) + A \ln \frac{p}{p_0} + B(p - p_0) + \frac{1}{2}C(p^2 - p_0^2) + \dots$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = S(T, p_0) - A' \ln \frac{p}{p_0} - B'(p - p_0) - \frac{1}{2}C'(p^2 - p_0^2) + \dots,$$

$$H = G + TS = H(T, p_0) + (A - TA') \ln \frac{p}{p_0} + (B - TB')(p - p_0) + \frac{1}{2}(C - TC')(p^2 - p_0^2) + \dots$$

4.13. Sử dụng năng lượng tự do F và thế Gibbs G để chứng minh các hệ thức sau

a. $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$

b. $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$

4.14. Chứng minh rằng

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T.$$

4.15. Chứng minh rằng trong trường hợp chất khí có áp suất ở thể tích không đổi tỉ lệ với nhiệt độ tuyệt đối, entropi S tăng theo sự tăng của thể tích V .

4.16. Chứng minh rằng

- a. $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_H < 0,$
- b. $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U > 0.$

4.17. Chứng minh rằng các quá trình sau đây là các quá trình không thuận nghịch

- a. Sự dãn đoạn nhiệt tự do của chất khí từ thể tích V đến thể tích $V + dV$ ($dV > 0$).
- b. Quá trình Joule – Thomson, nghĩa là sự dãn đoạn nhiệt của chất khí từ áp suất p đến áp suất $p + dp$ ($dp > 0$).

4.18. Hệ số dãn nở khối đẳng áp đối với các chất khí là dương. Chứng tỏ rằng trong trường hợp dãn nở đoạn nhiệt chuẩn tinh luôn luôn xảy ra sự giảm nhiệt độ mà nó có giá trị tuyệt đối lớn so với sự giảm tương ứng của áp suất trong quá trình đoạn nhiệt Joule – Thomson.

- 4.19.** a. Chứng minh rằng tỉ số của các hệ số chịu nén đoạn nhiệt và đẳng nhiệt bằng tỉ số của các nhiệt dung đẳng tích và đẳng áp (sử dụng phép biến đổi biến số nhờ jacobi).
- b. Chứng minh bất đẳng thức (3.107b) và sử dụng nó để so sánh các hệ số chịu nén ở entropi không đổi và ở nhiệt độ không đổi.
- c. Trình bày giải thích vật lí của so sánh nói trên trên cơ sở nguyên lí Le Chatelier – Braun.

4.20. Nhiệt dung đẳng áp (đối với n mol) của khí lí tưởng thường được mô tả dưới dạng

$$C_p = nC_p^0 + nC_0(T).$$

Ở đây C_p^0 là nhiệt dung riêng đẳng áp gây ra bởi chuyển động tịnh tiến và chuyển động quay của các phân tử ($C_p^0 = \frac{5}{2}R$ đối với chất khí của các phân tử đơn nguyên tử, $C_p^0 = \frac{7}{2}R$ đối với chất khí của các phân tử lưỡng nguyên tử và đối với chất khí của các phân tử đa nguyên tử), còn là nhiệt dung mol riêng gây ra bởi các dao động phân tử. Rút ra công thức xác định thế Gibbs và entrópi.

4.21. Xác định thế Gibbs đối với hỗn hợp của các khí lí tưởng gồm n_1 mol thành phần này và n_2 mol thành phần khác.

4.22. Lực căng X của một băng cao su kéo căng tới chiều dài l có dạng $X = AT$, trong đó $A > 0$ là hằng số chỉ phụ thuộc vào chiều dài l , còn T là nhiệt độ tuyệt đối. Chứng minh rằng nội năng U của băng cao su này chỉ là hàm của nhiệt độ, còn entrópi S của nó giảm theo sự tăng của chiều dài.

4.23. Chứng tỏ rằng trong sự kéo căng đoạn nhiệt của băng cao su ở bài tập 4.22, nhiệt độ tăng lên. Cũng chứng tỏ rằng băng bị nén nếu tăng nhiệt độ khi giữ lực căng không đổi.

4.24. Từ khảo sát năng lượng tự do rút ra phương trình Gibbs – Duhem.

4.25. Chứng tỏ rằng theo nguyên lí thứ ba, hệ số dẫn nở nhiệt đẳng áp $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ và hệ số $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ tiến đến không khi $T \rightarrow 0$.

4.26. Giả sử X và x là lực kéo của dây và chiều dài của nó. Chứng minh rằng

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_{S,p} > 0 \text{ và } \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_{T,p} > 0.$$

4.27. Chứng minh rằng $\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,p} > 0$.

4.28. Vật thuận từ có độ cảm từ đẳng nhiệt χ_T . Tìm năng lượng tự do F như một hàm của độ từ hóa M và nhiệt độ T và từ đó thu được nội năng U và entropi S .

4.29. Hệ bao gồm N hạt cùng loại. U, T, V và μ tương ứng là nội năng, nhiệt độ tuyệt đối, thể tích và thế hóa học ứng với một hạt. Chứng minh các hệ thức sau

$$\text{a. } \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} - \mu = -T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N};$$

$$\text{b. } \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu/T} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \frac{1}{T};$$

$$\text{c. } \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\mu/T} - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \frac{1}{T} \geq 0.$$

4.30. Rút ra công thức tính nhiệt dung đẳng tích C_V theo nhiệt độ tuyệt đối T , thể tích V và thế hóa học μ .

$$\text{Đáp số: } C_{V,N} = C_{V,\mu} - T \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu}^2}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}}.$$

4.31. So sánh nhiệt dung đẳng tích và đẳng số hạt $C_{V,N}$ của hệ với nhiệt dung đẳng tích và đẳng thế hóa học $C_{V,\mu}$ cũng của hệ đó. Giải thích ý nghĩa vật lí của kết quả thu được trên cơ sở nguyên lí Le Chatelier – Braun.

4.32. Chứng tỏ rằng đối với chất thuận từ tồn tại hệ thức sau giữa các độ cảm từ đẳng nhiệt và đoạn nhiệt

$$\chi_s = \chi_T \frac{C_M}{C_H},$$

trong đó C_M là nhiệt dung đẳng độ từ hóa và C_H là nhiệt dung đẳng cường độ từ trường. Sự thay đổi thể tích của chất thuận từ là nhỏ có thể bỏ qua. Nếu biết sự phụ thuộc của độ từ hóa M vào T và H , hãy xác định công thức tính hiệu nhiệt dung $C_M - C_H$ bằng cách sử dụng phép biến đổi biến số nhờ jacobi.

Hướng dẫn

$$\begin{aligned}
 C_M &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M = T \frac{\partial(S, M)}{\partial(T, M)} = T \frac{\frac{\partial(S, M)}{\partial(T, H)}}{\frac{\partial(T, M)}{\partial(T, H)}} = \\
 &= \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \right] \frac{T}{\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T} = \\
 &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H - T \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T} = C_H - T \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T}.
 \end{aligned}$$

4.33. Xét chất thuận từ có độ cảm từ tuân theo định luật Curie $\chi_T = \frac{C}{T}$, còn nhiệt dung khi độ từ hóa $M = 0$ có dạng $C_0 = \frac{b}{T^2}$. Xác định nhiệt dung đẳng cường độ từ trường C_H , nhiệt dung đẳng độ từ hóa C_M và độ cảm từ đoạn nhiệt $\chi_S(H_0) = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_S$ ($H = H_0$) trong sự thay đổi vô cùng bé của cường độ từ trường gần giá trị H_0 đã cho.

Đáp số

$$C_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M = \frac{b}{T^2} = C_{M=0}.$$

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \frac{b + CH^2}{T^2}.$$

$$\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{S, H=H_0} = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_M}{\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_H} = \frac{\frac{bM^2}{C^2 H_0^3}}{\frac{bM}{C^2 H_0^2} + \frac{M}{C}} = \frac{C}{T} \frac{b}{b + CH_0^2}.$$

4.34. Chứng minh rằng độ cảm từ đẳng nhiệt χ_T thỏa mãn điều kiện $\frac{\partial \chi_T}{\partial T} \rightarrow 0$ khi $T \rightarrow 0$.

4.35. Chứng minh rằng không thể đạt được không độ tuyệt đối nhờ sự khử từ đoạn nhiệt.

4.36. Năng lượng tự do của chất thuận từ với độ cảm từ đẳng nhiệt χ_T dịch chuyển trong từ trường có cường độ H thường được mô tả dưới dạng

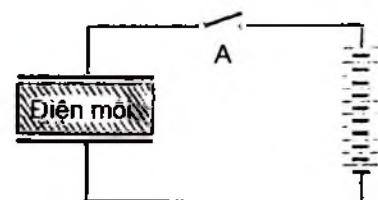
$$F^*(T, H) = F^*(T, 0) - \frac{1}{2} V \chi_T H^2.$$

Tương tự, năng lượng tự do của điện môi với độ thẩm điện môi ϵ trong điện trường có cường độ E là hàm

$$F^*(T, E) = F^*(T, 0) - \frac{V}{8\pi} (\epsilon - 1) E^2,$$

trong đó V là thể tích. So sánh các năng lượng tự do nói trên với các năng lượng tự do $F(T, M)$ và $F(T, P)$ trong đó M là độ từ hóa và P là độ phân cực. Xác định biểu thức entrôpi trong cả hai trường hợp.

4.37. Điện môi với độ thẩm điện môi ϵ phụ thuộc vào nhiệt độ dịch chuyển giữa các bản của tụ phẳng nối với nguồn có suất điện động không đổi (H.4.8). Xác định nhiệt dung trong trường hợp mạch kín và dáng điệu của nó khi ngắt mạch. Giả thiết thể tích của điện môi không thay đổi.

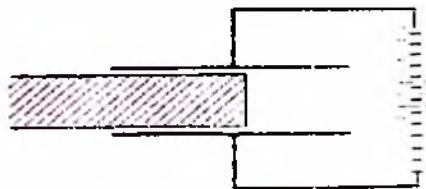


Hình 4.8

4.38. Xác định nhiệt lượng thoát ra trong tụ điện ở bài tập 4.37 khi tăng chuẩn tinh hiệu điện thế từ 0 đến Φ .

Đáp số: $-Q = \frac{1}{2} C \Phi^2 \frac{d \ln \epsilon^{-1}(T)}{d \ln T}$, trong đó $C = \frac{\epsilon A}{4\pi a}$ là điện dung của tụ phẳng, A là diện tích của bản tụ. Đại lượng $\frac{1}{2} C \Phi^2$ là năng lượng tinh điện tích trữ trong tụ điện.

- 4.39.** Hãy giải thích vì sao điện môi bị kéo vào tụ điện nếu ta đưa nó vào giữa các bản tụ như chỉ ra trên H.4.9.



- 4.40.** Thể hóa học của khí lí tưởng một thành

phần có dạng $\mu = \varphi(T) + kT \ln \frac{p(T)}{p_0}$. Xác

Hình 4.9

định biểu thức đối với thể lớn $J(T, V, \mu)$ và chứng minh sự đúng đắn của hệ thức (4.5).

- 4.41.** Trong thực nghiệm Joule-Thomson, chất khí ở trong một ống với thành cách nhiệt chuyển động trong các điều kiện dừng qua một màng xốp từ vùng có áp suất cao đến vùng có áp suất thấp. Hơn nữa, các áp suất ở hai phía của màng xốp được giữ không đổi. Do đó, các nhiệt độ ở hai phía của màng là khác nhau. Chứng minh rằng trong thực nghiệm này, entanpi là không đổi và biểu

diễn hệ số Joule-Thomson $\left(\frac{\hat{c}T}{\hat{c}p}\right)_H$ xác định sự thay đổi nhiệt độ qua C_p và

$\left(\frac{\hat{c}V}{\hat{c}T}\right)_p$. Ngoài ra, đối với các trường hợp khi phép gần đúng đủ tốt, có

thể mô tả phương trình trạng thái dưới dạng $pV = RT + B(T)p$, biểu diễn hệ số Joule-Thomson qua B .

$$\text{Hướng dẫn: } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right).$$

Nếu 1 là điểm tại đó tiếp tuyến đi qua gốc tọa độ tiếp xúc với đường cong của sự phụ thuộc của hệ số virian thứ hai B vào T thì ở nhiệt độ T_1 tương ứng với điểm này, hệ số Joule-Thomson đổi dấu.

- 4.42.** Chứng minh rằng nhiệt lượng δQ mà hệ không trao đổi chất với môi trường xung quanh nhận được trong trường hợp quá trình đẳng nhiệt ở thể tích không đổi liên quan đến công cực tiểu δW_{\min} bởi hệ thức

$$\text{a. } \frac{\delta Q}{T^2} = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\delta W_{\min}}{T} \right) \right]_V,$$

còn nhiệt lượng này trong trường hợp quá trình đẳng nhiệt ở áp suất không đổi liên quan đến công cực tiểu δW_{\min} bởi hệ thức

$$\text{b. } \frac{\delta Q}{T^2} = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\delta W_{\min}}{T} \right) \right]_p .$$

Các phương trình trên được gọi là các phương trình Gibbs – Helmholtz hay các phương trình Kelvin. Chúng được sử dụng để xác định δW_{\min} theo đại lượng δQ đo được.

4.43. Chứng minh rằng nếu không xảy ra sự trao đổi chất giữa hệ và bộ điều nhiệt thì công cực tiểu δW_{\min} bằng

- vì phân năng lượng tự do dF ở nhiệt độ và thể tích không đổi;
- vì phân thế Gibbs dG ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

Chương V

CÂN BẰNG PHA VÀ CÂN BẰNG HÓA HỌC

Chương này trình bày các ứng dụng quan trọng nhất của nhiệt động lực học trong vật lí và hóa lí, cụ thể là các ứng dụng của nhiệt động lực học trong nghiên cứu cân bằng giữa các pha khác nhau của hệ một cấu tử và cân bằng giữa các pha của hệ có hai cấu tử hoặc nhiều hơn. Ta cũng xem xét việc sử dụng nhiệt động lực học để giải các bài toán tổng quát của cân bằng hóa học liên quan đến sự phân li và sự kết hợp của các hạt tạo nên các cấu tử riêng biệt.

5.1. Pha

Một chất đồng nhất về mặt vật lí và hóa học được khảo sát như là một pha. Các trạng thái kết tụ (trạng thái khí, trạng thái lỏng) khác nhau và các trạng thái kết tinh khác nhau là các pha khác nhau.

5.2. Cân bằng giữa các pha khác nhau của chất tinh khiết (hệ một cấu tử)

Giả sử giữa hai pha 1 và 2 (các đại lượng đặc trưng của chúng tương ứng được kí hiệu ở số mũ bằng một dấu phẩy và hai dấu phẩy) tiếp xúc với nhau tồn tại sự cân bằng. Khi đó, áp suất ở hai phía của bề mặt giới hạn có thể như nhau hoặc khác nhau phụ thuộc vào bản chất của bề mặt này.

5.2.1. Bề mặt phẳng truyền áp suất

Từ các hệ thức (4.96a) – (4.96c) ta có

$$p' = p'' = p, \quad (5.1)$$

$$T' = T'' = T \quad (5.2)$$

và

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T) \text{ hay } \overline{G'} = \overline{G''}. \quad (5.3)$$

Hệ thức (5.3) là điều kiện cân bằng pha. Trong không gian của các biến số μ, p, T , giao tuyến của các bề mặt $\mu = \mu'$ và $\mu = \mu''$ là đường tồn tại của hai pha. Khi chuyển qua đường này xảy ra sự biến đổi pha (sự chuyển pha). Luôn luôn tồn tại pha với giá trị thế hóa học nhỏ hơn vì nó bền vững hơn. Bậc chuyển

pha được xác định bởi bậc tiếp xúc giữa các bề mặt $\mu = \mu'$ và $\mu = \mu''$. Trên H.5.1 đưa ra chuyển pha loại I.

a. Chuyển pha loại I. Điều kiện của chuyển pha loại I có dạng

$$\Delta\mu = \mu' - \mu'' = 0, \quad \frac{\partial\Delta\mu}{\partial T} \neq 0, \quad \frac{\partial\Delta\mu}{\partial p} \neq 0.$$

Từ (5.3) ta có

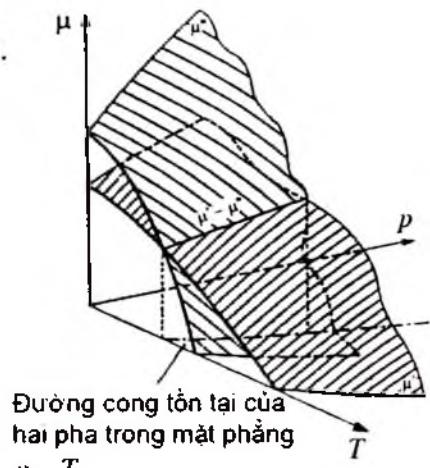
$$\Delta \frac{\partial \bar{G}}{\partial p} dp + \Delta \frac{\partial \bar{G}}{\partial T} dT = 0$$

hay

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} = \frac{q}{T \Delta \bar{V}} \quad (5.4)$$

(phương trình Clapeyron – Clausius). Ở đây,

$$q = T \Delta \bar{S} = T (\bar{S}' - \bar{S}'')$$



Hình 5.1

là nhiệt chuyển pha ứng với 1 mol, còn ΔV là sự thay đổi thể tích khi chuyển pha ứng với 1 mol.

b. Chuyển pha loại II. Điều kiện của chuyển pha loại II có dạng

$$\Delta\mu = 0, \quad \frac{\partial\Delta\mu}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial\Delta\mu}{\partial p} = 0,$$

trong lúc các đạo hàm bậc hai nói chung khác không. Như vậy, dọc theo đường tồn tại của các pha

$$\begin{aligned} \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} dp + \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} dT &= 0 \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial p} = 0 \right), \\ \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} dT - \frac{\Delta C_p}{T} dT &= 0 \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T} = 0 \right). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Để đại lượng $\frac{dp}{dT}$ là hữu hạn, cần có điều kiện

$$\begin{vmatrix} \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} & \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \\ \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} & -\frac{\Delta C_p}{T} \end{vmatrix} = 0 \text{ hay } \Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \Delta C_p + T \left(\Delta \frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)^2 = 0. \quad (5.6)$$

Trong phép biến đổi như thế không có ẩn nhiệt chuyển pha nhưng ở điểm chuyển pha, nhiệt dung có thể bị gián đoạn hoặc có điểm kì dị.

Có thể xuất hiện các chuyển pha loại II trong các hợp kim và vật liệu từ. Điều được đặc biệt quan tâm là chuyển pha trong chất khí ở điểm tối hạn $T = T_c$ ở mật độ không đổi bằng mật độ tối hạn.

c. *Các chuyển pha bậc cao hơn.* Nếu tất cả các đạo hàm riêng của μ cho đến bậc $n - 1$ là liên tục và chỉ có đạo hàm bậc n bị gián đoạn thì ta nói rằng xảy ra chuyển pha bậc n .

Sự phân loại chuyển pha do Ehrenfest đưa ra lần đầu tiên vào năm 1933. Ý tưởng của ông về bậc chuyển pha dựa trên cơ sở khai triển của đại lượng $\Delta\mu(T + dT, p + dp)$ thành chuỗi Taylor theo các luỹ thừa của dT và dp . Nếu các số hạng bậc nhất khác không thì ta có chuyển pha loại I. Còn nếu các số hạng bậc nhất bằng không đọc theo đường cong cân bằng và các số hạng bậc hai khác không thì ta có chuyển pha loại II mà nó nói chung kèm theo bước nhảy hữu hạn của nhiệt dung. Có nhiều ví dụ về chuyển pha loại I chẳng hạn như chuyển pha chất lỏng – hơi trong chất tinh khiết trừ điểm tối hạn khi nhiệt dung C_p tiến đến vô cùng. Không có nhiều ví dụ về chuyển pha loại II và hơn nữa, có những sự sai lệch đáng kể trong cách phân loại của Ehrenfest. Chẳng hạn như xét trường hợp chuyển pha từ trạng thái siêu dẫn sang trạng thái dẫn điện thông thường. Chuyển pha này được mô tả bởi đường cong cân bằng trong mặt phẳng $H - T$ (H là cường độ từ trường). Ẩn nhiệt chuyển pha chỉ bằng không ở điểm $H = 0$ của đường cong cân bằng khi nhiệt dung $C_H (= C_r)$ có bước nhảy. Khi nghiên cứu một loại chất sắt từ hai chiều ở $H = 0$, Onsager (1944) phát hiện lôga của nhiệt dung $C_H (= C_r)$ phân kì tại điểm chuyển pha và liên tục ở ngoài điểm này. Tisza (1951) chỉ ra rằng không thể khai triển thành chuỗi Taylor vì các hệ số trong các đạo hàm bậc hai và các bậc cao hơn của μ đối với một hoặc cả hai pha có thể bằng vô cùng. Như vậy, phân loại ban đầu của Ehrenfest là không hoàn chỉnh. Young và Lee (1952) đã chứng minh sự tương đương toán học của lí thuyết chuyển pha chất lỏng – hơi là lí thuyết chuyển pha đối với các mô hình đơn giản của chất sắt từ. Cả hai lí thuyết có cấu trúc như nhau. Có thể nhận được đường cong của độ từ hóa từ đường đẳng nhiệt trong mặt phẳng $p - V$ và ngược lại. Từ trường tương ứng với thế hóa học, còn độ từ hóa tương ứng với mật độ. Điều đó có nghĩa là chuyển pha chất lỏng – hơi trở thành chuyển pha loại II khi sự bay hơi của một chất xảy ra trong môi trường của nó. Cần coi nhiệt dung C_p là đại lượng cơ bản kém hơn so với nhiệt

dung C_v theo nghĩa là những dị thường trong dáng điệu của C_v liên quan đến cơ chế trật tự: tương tác phân tử tác dụng xa gây ra bước nhảy của C_v trong lúc tương tác tác dụng gần dẫn đến giá trị vô cùng của C_v ở điểm chuyển pha. Rice (1954) đã chứng minh rằng nếu tương tác tác dụng gần không phụ thuộc vào thể tích, chuyển pha là chuyển pha loại II nhưng trong trường hợp ngược lại, hệ có $C_v = \infty$ sẽ không biến đổi với sự thay đổi thể tích và chuyển pha trở thành chuyển pha loại I. Rice cho rằng nhiệt dung bằng vô cùng chỉ có thể quan sát thấy trong chuyển pha loại I.

5.2.2. Phương trình Gibbs – Pointing

Nếu bề mặt giới hạn không phải là phẳng sao cho nói chung tồn tại một ảnh hưởng nào đó gây ra bởi sức căng bề mặt đồng thời nếu thành giữa hai pha cho chất di qua nhưng không truyền áp suất thì áp suất sẽ khác nhau trong các pha khác nhau, nghĩa là

$$p' \neq p''.$$

Mặt khác, cần có các điều kiện (5.2) và (5.3). Điều đó có nghĩa là

$$\bar{G}'(p', T) = \bar{G}''(p'', T).$$

Như vậy, mối liên hệ giữa p' và p'' được xác định bởi điều kiện

$$\bar{V}'dp' = \bar{V}''dp'' \quad (\text{phương trình Gibbs – Pointing}). \quad (5.7)$$

5.3. Sức căng bề mặt

5.3.1. Định nghĩa sức căng bề mặt

Công để làm thay đổi diện tích bề mặt giữa hai pha là công chống lại các lực căng bề mặt. Nếu tính đến điều đó thì phương trình (3.12) đối với sự thay đổi năng lượng trong quá trình chuẩn tinh có dạng

$$dU = TdS - p'dV' - p''dV'' + \gamma d\sigma + \mu' dN' + \mu'' dN''. \quad (5.8a)$$

Ở đây, p' và p'' là các áp suất trong của các pha 1 và 2, $\mu'(T, p')$ và $\mu''(T, p'')$ là các thế hóa học của hai pha này và σ là diện tích của bề mặt giới hạn. *Sức căng bề mặt* γ được xác định bởi phương trình

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma} \right)_{S, V', V'', N', N''}. \quad (5.8b)$$

5.3.2. Hiệu áp suất gây ra bởi sức căng bề mặt

Trong trường hợp khi bề mặt giới hạn giữa hai pha là một mặt cầu có bán kính r , hiệu áp suất bằng

$$p' - p'' = \frac{2\gamma}{r}. \quad (5.9)$$

Có thể thu được biểu thức này từ điều kiện cân bằng $dU = 0$ (3.30a) ở $dS = dN' = dN'' = 0$, $dV'' = -dV'$ nếu tính đến $\frac{dV'}{d\sigma} = \frac{r}{2}$ trong (5.8a).

5.3.3. Các điều kiện cân bằng đối với năng lượng mang khối lượng

$$\mu'_i(T, p') = \mu''_i(T, p''). \quad (5.10a)$$

Chẳng hạn như bán kính r của giọt chất lỏng hình cầu và áp suất hơi của nó liên hệ với nhau bởi điều kiện

$$\mu_i\left(T, p_r + \frac{2\gamma}{r}\right) = \mu_h(T, p_r). \quad (5.10b)$$

5.4. Cân bằng trong hệ nhiều pha nhiều cấu tử

Để đơn giản, ta giả thiết rằng trên bề mặt giới hạn của các pha khác nhau tồn tại cân bằng cơ học và do đó, áp suất là như nhau. Ta kí hiệu các cấu tử khác nhau bởi các chỉ số $1, 2, \dots, c$ và các pha khác nhau bằng các chỉ số $1, 2, \dots, r$. Các điều kiện cân bằng có dạng

$$p' = p'' = \dots = p^{(r)} = p, \quad (5.11a)$$

$$T' = T'' = \dots = T^{(r)} = T, \quad (5.11b)$$

$$\mu'_1 = \mu''_1 = \dots = \mu^{(r)}_1, \quad (5.12a)$$

.....

$$\mu'_c = \mu''_c = \dots = \mu^{(r)}_c$$

hay

$$\bar{G}'_j = \bar{G}''_j = \dots = \bar{G}_j^{(r)}, \quad j = 1, 2, \dots, c. \quad (5.12b)$$

Ta chứng minh các điều kiện cân bằng ở trên. Giả sử mỗi một pha có entropi $S^{(k)}$, năng lượng $U^{(k)}$, thể tích $V^{(k)}$, còn số mol của mỗi một cấu tử là $N_j^{(k)}$. Do đó, có thể viết các điều kiện cân bằng dưới dạng

$$\delta S = \delta S' + \delta S'' + \dots + \delta S^{(k)} = \\ = \sum_{k=1}^r \left[\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}} \delta U^{(k)} + \frac{\partial S^{(k)}}{\partial V^{(k)}} \delta V^{(k)} + \sum_j \frac{\partial S^{(k)}}{\partial N_j^{(k)}} \delta N_j^{(k)} \right] = 0, \quad (a)$$

$$\delta U = \sum_{k=1}^r \delta U^{(k)} = 0, \quad (b)$$

$$\delta V = \sum_{k=1}^r \delta V^{(k)} = 0, \quad (c)$$

$$\delta N_j = \sum_{k=1}^r \delta N_j^{(k)} = 0, j = 1, 2, \dots, c. \quad (d)$$

Các hệ thức (a) – (d) thu được khi U, V và N_j không đổi. Khi sử dụng phương pháp hệ số bất định Lagrange, ta nhân hệ thức (b) với $-\frac{1}{T}$, (c) với $\frac{p}{T}$, (d) với $-\frac{\mu_j}{T}$ và bổ sung các biểu thức thu được vào (a). Kết quả thu được là

$$\delta S - \frac{1}{T} \delta U + \frac{p}{T} \delta V - \sum_{j=1}^c \frac{\mu_j}{T} \delta N_j = \\ \sum_{k=1}^r \left[\left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}} - \frac{1}{T} \right) \delta U^{(k)} + \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial V^{(k)}} - \frac{p}{T} \right) \delta V^{(k)} + \sum_j \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial N_j^{(k)}} - \frac{\mu_j}{T} \right) \delta N_j^{(k)} \right] = 0.$$

Vì có thể xem các biến phân là độc lập nên các hệ số phải bằng không. Như vậy, ta thu được các điều kiện (5.11a), (5.11b), (5.12a) và (5.12b).

Công trình của Clausius (1822 – 1888) mang tên “Về các dạng khác nhau thuận lợi việc áp dụng các phương trình cơ bản trong lý thuyết cơ học của nhiệt” được công bố năm 1865 sau khi nguyên lí thứ hai được phát hiện năm 1850. Đây là một công trình cực kì quan trọng, trong đó Clausius trình bày các phát biểu của các nguyên lí thứ nhất và thứ hai. Năm 1875, Gibbs (1839 – 1903) đặt các phát biểu của Clausius làm cơ sở cho bài báo của mình mang tên “Về sự cân bằng của các chất dị thể”. Ở đây, Gibbs xuất phát từ các nguyên lí thứ nhất và thứ hai đưa ra các điều kiện cân bằng tổng quát nhất đối với các hệ dị thể và lần đầu tiên đưa vào khái niệm thế hóa học. Bài báo nổi tiếng này phải đến hơn 15 năm sau (1891) mới được phổ biến ở châu Âu.

5.5. Quy tắc pha Gibbs

Quy tắc pha Gibbs là một trong các hệ quả đẹp nhất rút ra từ các điều kiện cân bằng của Gibbs. Theo quy tắc này, số bậc tự do f của trạng thái cân bằng của hệ bao gồm c cấu tử khác nhau trong r pha khác nhau được cho bởi biểu thức

$$f = c - r + 2. \quad (5.13)$$

Số bậc tự do là số biến số trong có thể thay đổi tùy ý ở các điều kiện cân bằng cho trước.

Ta chứng minh quy tắc pha Gibbs. Các điều kiện trong của sự cân bằng đối với một pha gồm c cấu tử được xác định bởi các nồng độ tương đối của các thành phần. Điều đó có nghĩa là ta có $c - 1$ biến số trong mô tả thành phần của pha. Ngoài các biến số này còn có các biến số p và T như nhau đối với mọi pha. Do đó, trong trường hợp r pha ta cần có tổng cộng $(c - 1)r + 2$ biến số. Các thế hóa học $\mu_j^{(k)}$ ($k = 1, 2, \dots, r$; $j = 1, 2, \dots, c$) giống như các đại lượng cường tính chỉ được xác định bởi các biến số trong này. Vì các điều kiện cân bằng (5.12) bao gồm $(r - 1)c$ phương trình, số thông số tự do có thể thay đổi ở trạng thái cân bằng bằng

$$f = (c - 1)r + 2 - (r - 1)c = c - r + 2.$$

Đối với cân bằng của hệ hai pha một cấu tử, $c = 1, r = 2, f = 1$. Đối với cân bằng của hệ ba pha một cấu tử, $c = 1, r = 3, f = 0$ (điểm ba). Đối với cân bằng của hệ hai pha hai cấu tử, $c = 2, r = 2, f = 2$.

5.6. Thế hóa học của chất khí

Thế hóa học ứng với 1 mol (thế Gibbs) $\bar{G}(T, p)$ của khí lí tưởng một cấu tử có dạng

$$\bar{G}(T, p) = \bar{G}(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0} = \quad (5.14a)$$

$$\equiv \bar{\bar{G}}(T) + RT \ln p. \quad (5.14b)$$

Ở đây

$$\bar{\bar{G}}(T) = U_0 - C_p^0 T \ln T - T \int_0^T \frac{dT_1}{T^2} \int_0^{T_1} C'(T_2) dT_2 - RTi + RT \ln p_0 \quad (5.15a)$$

là thế hóa học ở nhiệt độ T và áp suất thông thường p_0 (nếu nó bằng đơn vị thì số hạng sau cùng bằng không) và i là hằng số hóa học. Lưu ý các đại lượng có hai

dấu gạch ngang ở phía trên là các đại lượng ứng với một đơn vị thể tích ở áp suất thông thường.

Nội năng ứng với 1 mol có dạng

$$\bar{U}(T) = U_0 + (C_p^0 - R)T + \int_0^T C'(T_1) dT_1. \quad (5.15b)$$

Ở đây, U_0 là nội năng mol riêng ở $T = 0$, còn C_p^0 là nhiệt dung mol riêng ở áp suất không đổi gây ra bởi chuyển động tịnh tiến và quay của các phân tử (đối với khí đơn nguyên tử, $C_p^0 = \frac{5}{2}R$, đối với khí lưỡng nguyên tử, $C_p^0 = \frac{7}{2}R$ và đối với khí đa nguyên tử, $C_p^0 = 4R$); $C'(T)$ là nhiệt dung riêng gây ra bởi các dao động bên trong của các phân tử mà chúng thường là nhỏ ở nhiệt độ phòng.

Ở các điều kiện thường, nghĩa là đối với các nhiệt độ không quá thấp và các khí không quá nhẹ, hệ thức (5.15a) là một phép gần đúng tốt. Tuy nhiên, đối với các khí nhẹ chẳng hạn như hidrô, nhiệt dung quay không phải là hằng số ở dưới 100 K và hệ thức (5.15a) đòi hỏi một vài bổ chính.

Thể hóa học mol của thành phần thứ j trong *hỗn hợp của các khí lí tưởng* có dạng

$$\begin{aligned} \bar{G}_j(T, p) &= \bar{G}_j^0(T, p_0) + RT \ln \frac{p_j}{p_0} \equiv \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln p_j = \\ &= \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln P + RT \ln y_j. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Ở đây, $\bar{G}_j^0(T, p_0)$ là thể hóa học của thành phần thứ j tinh khiết ở áp suất p_0 , $\bar{\bar{G}}_j^0$ cùnh là thể hóa học ở áp suất thông thường $p_0 = 1$, p là áp suất toàn phần và

$$p_j = y_j p, y_j = \frac{n_j}{\sum n_j}, \quad (5.17)$$

trong đó p_j là áp suất riêng phần và y_j là phần mol của cấu tử thứ j . Từ đây, chỉ số 0 sẽ dùng kí hiệu chất một cấu tử tinh khiết. Thể Gibbs của hỗn hợp khí lí tưởng được mô tả dưới dạng

$$G(T, p, n_1, \dots, n_c) = \sum_{j=1}^c n_j \bar{G}_j(T, p) = \sum_{j=1}^c n_j G_j^0(T, p) - T \Delta S. \quad (5.18)$$

Ở đây

$$\Delta S = -R \sum n_j \ln y_j = -Rn \sum y_j \ln y_j, \quad (5.19)$$

là entropi của hỗn hợp.

Các khí lí tưởng. Để tính sự sai lệch khỏi tính lí tưởng, ta biến đổi các hệ thức (5.14b) và (5.16) như sau:

Đối với khí một cấu tử,

$$\bar{G}(T, p) = \bar{\bar{G}}(T) + RT \ln pv. \quad (5.20)$$

Đối với hỗn hợp,

$$\bar{G}_j(T, p) = \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln p_j v_j = \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln p + RT \ln y_j v_j. \quad (5.21)$$

Ở đây, \bar{G} hoặc $\bar{\bar{G}}^0$ kí hiệu thế hóa học của khí tinh khiết ở nhiệt độ T và áp suất thông thường p_0 . Đại lượng v (hoặc v_j) gọi là *hoạt áp* và có tính chất sau

$$\lim_{p \rightarrow 0} v = 1, \lim_{p \rightarrow 0} v_j = 1. \quad (5.22)$$

Trong trường hợp của các khí thực, biểu thức (5.15a) đối với \bar{G} hoặc $\bar{\bar{G}}^0$ không còn chính xác. Ngoài ra, áp suất riêng phần $p_j = py_j$ trong (5.21) bây giờ chỉ là một đại lượng xác định về mặt hình thức nào đó và không có ý nghĩa vật lí trực tiếp như trong trường hợp khí lí tưởng. Vì ở áp suất p tiến đến không, bất kì khí thực nào đều chuyển thành khí lí tưởng và hoạt áp v cần phải tiến đến đơn vị khi $p \rightarrow 0$.

5.7. Thế hóa học và áp suất hơi bão hòa của chất lỏng và chất rắn

Theo (5.3), *thế hóa học mol* của chất lỏng (chất rắn) tinh khiết $\bar{G}_l(T, p) [\bar{G}_r(T, p)]$ cần phải bằng thế hóa học của hơi bão hòa (ở áp suất p)

$$\bar{G}_l(T, p) = \bar{G}_r(T, p) = \bar{\bar{G}}_k(T) + RT \ln p. \quad (5.23)$$

Ở đây, \bar{G}_k là thế hóa học của hơi bão hòa. Ta đã sử dụng phương trình đối với khí lí tưởng (5.14) vì áp suất hơi bão hòa của các chất lỏng và chất rắn là khá nhỏ.

Thế hóa học mol của cấu tử thứ j của dung dịch (hoặc dung dịch rắn) $\bar{G}_{j,l}(T, p)$ được xác định bởi hệ thức

$$\bar{G}_{j,l}(T, p) = \bar{G}_{j,k}(T, p) = \bar{\bar{G}}_{j,k}^0(T) + RT \ln p_j. \quad (5.24)$$

Ở đây, $\bar{G}_{j,k}$ là thể hóa học của cấu tử thứ j trong pha khí được khảo sát như hỗn hợp của các khí lí tưởng, $\bar{\bar{G}}_{j,k}^0$ là thể hóa học của cấu tử thứ j ở áp suất thông thường p_0 và nhiệt độ T , còn p_j là áp suất hơi bao hòa của cấu tử thứ j trong dung dịch (dung dịch rắn) (xem (5.16)). Khi so sánh hệ thức (5.24) với hệ thức tương tự đối với cấu tử lỏng tinh khiết thứ j , có thể viết lại nó như sau

$$\bar{G}_{j,l}(T, p) = \bar{G}_{j,l}^0(T, p_j^0) + RT \ln \frac{p_j}{p_j^0}. \quad (5.25)$$

Ở đây, $\bar{G}_{j,l}^0$ là thể hóa học của cấu tử lỏng tinh khiết thứ j . Đối với nó, ta có

$$\bar{G}_{j,l}^0 = \bar{\bar{G}}_{j,k}^0 + RT \ln \frac{p_j^0}{p_0}, \quad (5.26)$$

trong đó p_j^0 là áp suất hơi bao hòa của cấu tử lỏng tinh khiết thứ j ở nhiệt độ T . Khi khử $\bar{\bar{G}}_{j,k}^0$ từ (5.26) và (5.24), ta thu được (5.25).

Ở các áp suất gần với áp suất thông thường (chẳng hạn 1 atm), thể hóa học của chất lỏng (chất rắn) phụ thuộc yếu vào áp suất. Do đó, có thể thay p_j^0 trong $\bar{G}_{j,l}^0(T, p_j^0)$ trong hệ thức (5.25) thành p . Khi đó, hệ thức (5.25) được đơn giản hóa thành

$$\bar{G}_{j,l}(T, p) = \bar{G}_{j,l}^0(T, p) + RT \ln \frac{p_j}{p_j^0}. \quad (5.27a)$$

Như vậy, ta nhận được biểu thức thể hóa học của cấu tử dung dịch biểu diễn qua thể hóa học của chất lỏng tinh khiết và áp suất hơi bao hòa đối với mỗi một cấu tử. Nếu tính đến sự thay đổi áp suất mà ta bỏ qua nó khi đưa ra hệ thức (5.27) thì thu được

$$\bar{G}_{j,l}(T, p) = \bar{G}_{j,l}^0(T, p) + RT \ln \frac{p_j}{p_j^0} + \int_p^{p_j^0} \bar{V}_j^0 dp. \quad (5.27b)$$

Số hạng cuối cùng trong (5.27b) thường là nhỏ.

5.8. Các dung dịch pha lỏng

5.8.1. Dung dịch hai cấu tử

Ta kí hiệu dung môi bằng chỉ số 1 và chất tan bằng chỉ số 2. Nồng độ mol bằng $x_1 : x_2 (x_1 + x_2 = 1)$. Ở các nồng độ đủ nhỏ, áp suất hơi bao hòa của dung môi p_1 thỏa mãn điều kiện

$$p_1 = x_1 p_1^0 (T = \text{const}, x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0). \quad (5.28)$$

Hệ thức giới hạn này thiết lập theo kinh nghiệm và gọi là *định luật Raun* (1886) (đại lượng p_1^0 là áp suất hơi bão hòa của dung môi tinh khiết). Áp suất hơi bão hòa của chất tan p_2 thỏa mãn *định luật Henry* (1803)

$$p_2 = k_2 x_2 \quad (T = \text{const}, x_2 \sim 0). \quad (5.29)$$

Ở đây, k_2 là hằng số đặc trưng cho dung dịch và gọi là *hệ số Henry*. Thể hóa học của mỗi một cấu tử bằng

$$\bar{G}_1(T, p) = \bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln x_1 (x_1 \sim 1), \quad (5.30a)$$

$$\bar{G}_2(T, p) = \bar{G}_2^0(T, p) + RT \ln \frac{k_2 x_2}{p_2^0} = \varphi_2^0(T) + RT \ln x_2 (x_2 \sim 0). \quad (5.30b)$$

Các hệ thức (5.29) và (5.30b) được rút ra từ phương trình Gibbs – Duhem.

5.8.2. Dung dịch nhiều cấu tử

Ta ký hiệu dung môi bằng chỉ số 1 và các chất tan bằng chỉ số 2, 3,... Các nồng độ mol bằng $x_1 : x_2 : x_3 : \dots$. Tương tự với (5.28), ta có trong giới hạn $x_1 \sim 1, x_2 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 0, \dots$ (*định luật Raun đối với các dung dịch pha loãng*)

$$p_1 = x_1 p_1^0 \text{ hay } \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2 + x_3 + \dots \quad (5.31)$$

Trong trường hợp này, không thể xác định $\bar{G}_2, \bar{G}_3, \dots, p_2, p_3, \dots$ chỉ riêng từ phương trình Gibbs – Duhem. Tuy nhiên, nếu cho rằng trong giới hạn của dung dịch pha loãng mạnh, tương tác giữa các chất tan là nhỏ có thể bỏ qua thì có thể đặt

$$p_j = k_j x_j \quad (j = 2, 3, \dots; x_j \sim 0), \quad (5.32)$$

$$\bar{G}_j = \bar{G}_j^0 + RT \ln \frac{k_j x_j}{p_j^0} = \varphi_j^0 + RT \ln x_j. \quad (5.33)$$

Như vậy, ta có sự tương tự hoàn toàn với trường hợp hai cấu tử.

5.9. Các dung dịch lí tưởng (dung dịch rắn lí tưởng) và dung dịch ổn định

5.9.1. Dung dịch lí tưởng (dung dịch rắn lí tưởng trong trường hợp của các chất rắn)

Đó là hệ thỏa mãn các hệ thức sau đối với tất cả các vùng nhiệt độ, áp suất và nồng độ

$$\begin{aligned}\bar{G}_1(T, p) &= \bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln x_1, \\ \bar{G}_2(T, p) &= \bar{G}_2^0(T, p) + RT \ln x_2.\end{aligned}\quad (5.34)$$

Mặc dù một chất như thế chỉ là một sự lí tưởng hóa nhưng tồn tại các hệ thực sai lệch ít so với nó.

Nếu dung dịch lí tưởng tạo thành từ các chất tinh khiết thì khi đó, sự thay đổi thế Gibbs bằng

$$\Delta \bar{G} = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 - x_1 \bar{G}_1^0 - x_2 \bar{G}_2^0 = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

hay

$$\Delta \bar{H} = 0, \Delta \bar{S} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (5.35)$$

(5.35) xác định entrôpi của hỗn hợp đối với dung dịch lí tưởng ΔS_{h} .

Áp suất hơi bão hòa bằng

$$p_1 = x_1 p_1^0, p_2 = x_2 p_2^0. \quad (5.36)$$

5.9.2. Dung dịch ổn định

Hildebrand đã khảo sát các dung dịch mà ông gọi là các dung dịch ổn định. Đối với các dung dịch này,

$$\Delta \bar{H} \neq 0 \text{ và } \Delta \bar{S} = \Delta \bar{S}_{\text{h}}. \quad (5.37)$$

Tồn tại nhiều hệ thỏa mãn phép gần đúng này. Giả sử $\Delta \bar{H}$ là hàm của x_2 . Từ đó,

$$\begin{aligned}\bar{G}_1 &= \bar{G}_1^0 + \Delta \bar{H} - x_1 \frac{\partial \Delta \bar{H}}{\partial x_2} + RT \ln x_1 = \varphi_1^0(T, p, x_2) + RT \ln x_1, \\ \bar{G}_2 &= \bar{G}_2^0 + \Delta \bar{H} + x_2 \frac{\partial \Delta \bar{H}}{\partial x_2} + RT \ln x_2 = \varphi_2^0(T, p, x_2) + RT \ln x_2.\end{aligned}\quad (5.38)$$

5.10. Nồng độ dung dịch

Có nhiều cách khác nhau để xác định nồng độ dung dịch. Người ta thường sử dụng các cách sau đây

5.10.1. Phần mol

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

trong đó n_1 là số mol dung môi và n_2 là số mol chất tan.

5.10.2. Độ mol m_2 là số mol chất tan trong 1 kg dung môi.

5.10.3. Nồng độ mol C_2 , là số mol chất tan trong 1 lít dung môi.

Ta kí hiệu \bar{M}_1 và \bar{M}_2 tương ứng là trọng lượng phân tử của dung môi và chất tan, còn ρ và ρ_1 tương ứng là mật độ dung dịch và mật độ dung môi. Ta có

$$m_2 = \frac{1000 x_2}{\bar{M}_1}, x_2 = \frac{m_2}{m_2 + \frac{1000}{\bar{M}_1}}, \quad (5.39)$$

$$C_2 = \frac{m_2 \rho}{1000 + \bar{M}_2 m_2} \cdot 1000, m_2 = \frac{C_2}{\rho - \frac{C_2 \bar{M}_2}{1000}}. \quad (5.40)$$

Khi $x_2 \sim 0$,

$$m_2 \sim \frac{1000}{\bar{M}_1} x_2, C_2 \sim \rho_2 m_2. \quad (5.41)$$

5.11. Hoạt độ và hệ số hoạt độ

Tương tự (5.34), có thể mô tả thế hóa học đối với cấu tử thứ j của dung dịch dưới dạng

$$\bar{G}_j(T, p) = \bar{G}_j^0(T, p) + RT \ln a_j(T, p) \approx \quad (5.42a)$$

$$\approx \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln a_j(T). \quad (5.42b)$$

Các đại lượng \bar{G}_j^0 và $\bar{\bar{G}}_j^0$ đã được xác định ở phần 5.7. Hệ thức (5.42a) hoặc (5.42b) là định nghĩa *hoạt độ* $a_j(T, p)$ đối với cấu tử thứ j của dung dịch. Thường có thể bỏ qua sự phụ thuộc của $\bar{G}_j^0(T, p)$ và $a_j(T, p)$ vào áp suất và do đó, biểu thức (5.42b) là một phép gần đúng tốt. Khi đặt vào biểu thức (5.42b)

$$a_j = \gamma_j x_j \text{ hay } \gamma_j = \frac{a_j}{x_j}, \quad (5.43)$$

ta xác định *hệ số hoạt độ* γ_j . Giả sử p là áp suất hơi bão hòa, y_j là nồng độ của cấu tử thứ j , v_j là hoạt áp và giả sử v_j^0 và p_j^0 tương ứng là hoạt áp và áp suất của hơi bão hòa đối với cấu tử lỏng tinh khiết thứ j . Từ đó,

$$a_i = \frac{y_i p}{p_i^0} \frac{v_i}{v_j^0} \rightarrow \frac{y_i p}{p_j^0} \text{ khi hơi bão hòa} \rightarrow \text{khí lí tưởng}, \quad (5.44a)$$

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^0} \frac{v_i}{v_j^0} \rightarrow \frac{y_i p}{x_i p_i^0} \text{ khi hơi bão hòa} \rightarrow \text{khí lí tưởng}. \quad (5.44b)$$

Trong trường hợp dung dịch pha loãng lí tưởng ($x_1 \sim 1, x_2 \sim 0$), nếu tính đến (5.33) ta có

$$a_1 \sim x_1, \gamma_1 \sim 1, a_2 \sim \frac{k_2 x_2}{p_2^0}, \gamma_2 \sim \frac{k_2}{p_2^0}. \quad (5.45)$$

Hoạt độ của chất tan trong trường hợp tổng quát của các dung dịch pha loãng. Phụ thuộc vào việc sử dụng biểu thức nào đối với nồng độ, thế hóa học của các chất tan trong các dung dịch pha loãng lí tưởng có thể được mô tả bằng các cách khác nhau như sau

$$\overline{G}_2 = \varphi_2^0 + RT \ln x_2 = \quad (5.46a)$$

$$= \varphi'_2 + RT \ln m_2 = \quad (5.46b)$$

$$= \varphi''_2 + RT \ln C_2. \quad (5.46c)$$

Ở đây,

$$\varphi'_2 = \varphi_2^0 - RT \ln \frac{1000}{M_1} \text{ và } \varphi''_2 = \varphi'_2 - RT \ln \rho_1.$$

Trong trường hợp tổng quát, để mô tả thế hóa học của dung dịch pha loãng ở dạng tương tự (5.46a) – (5.46c), cần đưa vào các hoạt độ a_2^0, a'_2, a''_2 và các hệ số hoạt độ $\gamma_2^0, \gamma'_2, \gamma''_2$ nhờ các hệ thức sau

$$\overline{G}_2 = \varphi_2^0 + RT \ln a_2^0 \equiv \varphi_2^0 + RT \ln(\gamma_2^0 x_2) (a_2^0 = \gamma_2^0 x_2), \quad (5.47a)$$

$$\overline{G}_2 = \varphi'_2 + RT \ln a'_2 \equiv \varphi'_2 + RT \ln(\gamma'_2 m_2) (a'_2 = \gamma'_2 m_2), \quad (5.47b)$$

$$\overline{G}_2 = \varphi''_2 + RT \ln a''_2 \equiv \varphi''_2 + RT \ln(\gamma''_2 C_2) (a''_2 = \gamma''_2 C_2). \quad (5.47c)$$

Trong trường hợp giới hạn của dung dịch pha loãng lí tưởng, tất cả các đại lượng γ_2^0, γ'_2 và γ''_2 bằng 1.

5.12. Các dung dịch của các chất điện li mạnh

Các dung dịch mà trong đó các phân tử của chất tan hoàn toàn phân li thành các ion dương và âm được gọi là các chất điện li mạnh. Xét phân tử của chất tan

A_v, B_{v^-} bị phân li trong dung dịch thành v_+ ion dương A^{z+} với hóa trị z_+ và v_- ion âm B^{z-} với hóa trị $|z_-|$



Từ điều kiện trung hòa điện, ta có

$$v_+ z_+ + v_- z_- = 0. \quad (5.49)$$

Nếu x_2 là nồng độ của chất tan, x_+ là nồng độ của các ion dương và x_- là nồng độ của các ion âm (theo các phần mol) thì

$$x_+ = v_+ x_2, x_- = v_- x_2. \quad (5.50)$$

Giả sử γ_+ là hệ số hoạt độ của các ion dương, γ_- là hệ số hoạt độ của các ion âm. Do đó, hệ số hoạt độ trung bình $\bar{\gamma}$ được xác định từ hệ thức

$$\bar{\gamma} = \gamma_+^v \gamma_-^{v-}; v_+ + v_- = v. \quad (5.51)$$

Thể hóa học mol của chất tan trong dung dịch được mô tả như sau

$$\begin{aligned} \bar{G}_2 &\equiv \bar{G}_{A_v, B_{v^-}} = \varphi_{A_v, B_{v^-}}^0(T, p) + v_+ RT \ln(\gamma_+ x_+) + v_- RT \ln(\gamma_- x_-) = \\ &= \varphi_{A_v, B_{v^-}}^0 + vRT \ln x_2 + RT \ln(v_+^v v_-^{v-}) + vRT \ln \bar{\gamma}. \end{aligned} \quad (5.52)$$

Theo *phương trình Debye – Hukkel* đối với hệ số hoạt độ $\bar{\gamma}$,

$$\ln \bar{\gamma} = -\frac{z_+ |z_-| e^2}{2DkT} \frac{\chi}{1 + \chi a}, \quad (5.53a)$$

trong đó

$$\chi^2 = \frac{4\pi e^2 N_0 (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) C_2}{1000 D k T}. \quad (5.53b)$$

Ở đây, D là độ thám điện môi, $N_0 = 6,024 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ là số Avogadro, e là điện tích nguyên tố (điện tích của electron), a là đường kính trung bình của các ion và C_2 là nhiệt dung mol của chất tan.

Lực ion được xác định bởi hệ thức

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i = \frac{1}{2} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) C_2 \quad (5.54)$$

và do đó, có thể viết lại (5.53a) như sau

$$\ln \bar{\gamma} = -\frac{z_+|z_-|A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}, \quad (5.55a)$$

trong đó

$$A = \frac{e^2 N_0^2}{(DRT)^{3/2}} \left(\frac{2\pi}{1000} \right)^{1/2}, B = \left(\frac{8\pi e^2 N_0^2}{1000 DRT} \right)^{1/2}. \quad (5.55b)$$

Trong trường hợp của các dung dịch pha loãng, có thể bỏ qua đại lượng χa trong mẫu số của (5.53a). Khi đó, có thể thay (5.55a) bằng hệ thức gần đúng

$$\ln \bar{\gamma} = -z_+|z_-|A\sqrt{I}. \quad (5.56)$$

Công tính của các năng lượng đối với các ion. Đại lượng $\varphi_{A^{z+}B^{z-}}^0$ phụ thuộc vào lựa chọn trạng thái ban đầu. Trạng thái ban đầu chẳng hạn có thể là trạng thái của các chất tinh khiết A và B khi đặt

$$\varphi_{A^{z+}B^{z-}}^0 = v_+\varphi_{A^{z+}} + v_-\varphi_{B^{z-}}. \quad (5.57)$$

Ở đây, $\varphi_{A^{z+}}$ và $\varphi_{B^{z-}}$ là các năng lượng tự do đã biết của sự tạo thành 1 mol của các ion A^{z+} và B^{z-} trong dung dịch từ các chất tinh khiết. Các đại lượng này được xác định từ thực nghiệm. Giả thiết về cộng tính dựa trên cơ sở lí thuyết phân tử điện phân của Arrhenius. Tuy nhiên, vì các ion luôn luôn xuất hiện thành từng cặp mà mỗi một cặp bao gồm các ion dương và ion âm nên có thể chọn hằng số cộng tính tổng quát một cách tùy ý. Để thuận lợi người ta thường đặt

$$\varphi_H^0 \text{ (nước)} = 0. \quad (5.58)$$

5.13. Cân bằng hóa học

Bây giờ ta xét cân bằng trong trường hợp của phản ứng hóa học



hay

$$v_A A + v_B B + \dots + v_L L + v_M M + \dots = 0 \quad (5.59b)$$

$$(v_A = -a, v_B = -b, \dots, v_L = l, v_M = m, \dots).$$

Ở dưới đây, ta sẽ giả thiết rằng p và T là hằng số giống như điều này thường xảy ra trong các phản ứng hóa học.

5.13.1. Thé Gibbs, entanpi và entrôpi của phản ứng

Ta kí hiệu thé Gibbs là $G(n_A, n_B, \dots, p, T)$. Ta sẽ khảo sát những thay đổi của số mol của mỗi một cấu tử

$$\delta n_A = v_A \delta \lambda, \quad \delta n_B = v_B \delta \lambda, \dots, \quad \delta n_L = v_L \delta \lambda, \dots \quad (5.60)$$

Sự thay đổi tương ứng của δG được mô tả dưới dạng

$$\delta G = \sum_A \frac{\partial G}{\partial n_A} \delta n_A = \delta \lambda \sum_A v_A \overline{G}_A$$

và do đó, $\frac{\partial G}{\partial \lambda} = \Delta \overline{G}$,

$$\Delta \overline{G} = \sum_A v_A \overline{G}_A = -a \overline{G}_A - b \overline{G}_B - \dots + l \overline{G}_L + m \overline{G}_M + \dots \quad (5.61)$$

Ở đây, $\Delta \overline{G}$ là thé Gibbs của phản ứng và λ là hệ số xúc tiến phản ứng (còn gọi là biến số hóa học hoặc số hành trình của phản ứng). Có thể thu được entanpi phản ứng $\Delta \overline{H}$ và entrôpi phản ứng $\Delta \overline{S}$ từ $\Delta \overline{G}$ nhờ các hệ thức

$$\Delta \overline{G} = \Delta \overline{H} - T \Delta \overline{S}, \quad (5.62a)$$

$$\Delta \overline{H} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta \overline{G}}{T}, \quad \Delta \overline{S} = -\frac{\partial}{\partial T} \Delta \overline{G}. \quad (5.62b)$$

Khi $\Delta \overline{G} < 0$, phản ứng (5.59) xảy ra tự phát từ trái sang phải (cho đến khi không có sự ức chế phản ứng).

Điều kiện cân bằng có dạng $\delta G = 0$ hay

$$\Delta \overline{G} = \sum_A v_A \overline{G}_A = 0. \quad (5.63)$$

5.13.2. Thé Gibbs chuẩn của phản ứng

Giả sử $\overline{\overline{G}}_A^0, \overline{\overline{G}}_B^0, \dots$ tương ứng là các thé hóa học của các chất tinh khiết A, B, \dots ở nhiệt độ T và áp suất thường (thường là 1 atm). Từ đó có thể đưa vào các đại lượng sau

a. Thé Gibbs chuẩn của phản ứng

$$\Delta \overline{\overline{G}} = \sum_A v_A \overline{\overline{G}}_A^0. \quad (5.64a)$$

b. Entanpi chuẩn của phản ứng

$$\Delta \bar{H} = \sum v_A \bar{\bar{H}}_A^o = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{\Delta \bar{G}}{T} \right)}{\partial T}. \quad (5.64b)$$

c. Entròpi chuẩn của phản ứng

$$\Delta \bar{S} = \sum v_A \bar{\bar{S}}_A^o = -\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T}. \quad (5.64c)$$

5.13.3. Định luật các khối lượng tác dụng

Nếu phản ứng (5.59) xảy ra trong các chất khí thì

$$\Delta \bar{G} = \sum v_A \left[\bar{\bar{G}}_A + RT \ln(p_A f_A) \right]$$

trong đó f_A là hoạt áp. Đó là một đại lượng không thứ nguyên được đưa vào tương tự như đại lượng v_A trong (5.21). Áp suất p được biểu diễn qua áp suất thường p_0 . Biểu thức trên có dạng chính xác hơn như sau

$$\Delta \bar{G} = \sum v_A \left(\bar{\bar{G}}_A + RT \ln \frac{p_A f_A}{p_0} \right)$$

Bây giờ, có thể viết lại (5.63) dưới dạng

$$K \equiv \prod (p_A f_A)^{v_A} \equiv \frac{p_L^l p_M^m \cdots p_A^a f_L^l f_M^m \cdots f_A^a}{p_A^a p_B^b \cdots f_A^a f_B^b \cdots} = \exp \left(-\frac{\Delta \bar{G}}{RT} \right) \quad (5.65)$$

Đại lượng K được gọi là *hằng số cân bằng*. Nếu có thể khảo sát chất khí như là khí lí tưởng thì ta có $f_A = f_B = \dots = 1$.

Tương tự, trong trường hợp phản ứng trong dung dịch, có thể viết lại điều kiện (5.63) dưới dạng

$$K \equiv \prod a_A^{v_A} \equiv \frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} = \exp \left(-\frac{\Delta \bar{G}}{RT} \right) \quad (5.66)$$

Chẳng hạn xét phản ứng $\frac{1}{2} N_2(\text{khí}) + \frac{3}{2} H_2(\text{khí}) = NH_3(\text{khí})$. Nếu coi các khí là khí lí tưởng thì theo (5.65), ta có

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{\frac{1}{2}} p_{H_2}^{\frac{3}{2}}} = \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\bar{\bar{G}}_{NH_3} - \frac{1}{2} \bar{\bar{G}}_{N_2} - \frac{3}{2} \bar{\bar{G}}_{H_2} \right) \right].$$

5.14. Nhiệt động lực học của pin điện hóa

5.14.1. Pin điện hóa

Nếu đặt hai điện cực kim loại vào trong chất điện phân (thường là pha lỏng nhưng đôi khi là pha rắn) thì giữa hai điện cực này xuất hiện một hiệu điện thế tĩnh điện.

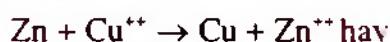
Xét các ví dụ sau



Nếu đóng mạch ngoài của pin thì xuất hiện dòng electron (e) theo dây dẫn từ anôt đến catôt. Hơn nữa, nói chung xảy ra *sự khử catôt* và *sự ôxi hóa anôt*. Chẳng hạn như



Do các phản ứng này trên các điện cực trong pin xảy ra một phản ứng tổng cộng xác định kèm theo sự truyền điện tích q . Theo (5.68a) và (5.68b), trong pin Danien (H.5.2) xảy ra phản ứng sau



Nói chung, từ (3.23) suy ra cần có điều kiện sau

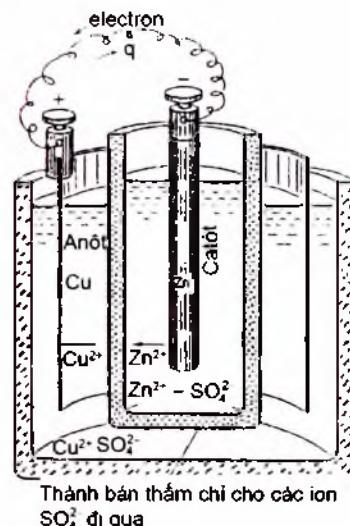
$$-W \leq -\delta G. \quad (5.70)$$

Ở đây, $-W$ là công do môi trường ngoài thực hiện và $-\delta G$ là độ giảm thế Gibbs.

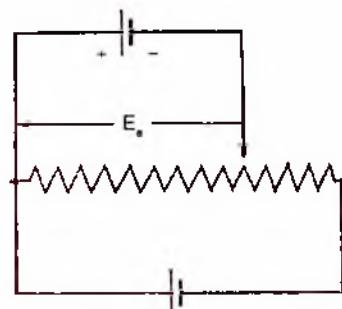
5.14.2. Pin thuận nghịch

Xét mạch trên H.5.3. Nếu đặt hiệu điện thế E_e với điện kế vào các lối ra của pin g thì xuất hiện dòng điện qua pin và phản ứng trong pin sẽ cân bằng

$$E_e = E_g$$



Hình 5.2. Pin Danien



Hình 5.3

trong đó E là suất điện động của pin g . Tuy nhiên, nếu hiệu điện thế E_e nhỏ hơn E ($E_e < E$) thì phản ứng sẽ tiếp tục. Còn nếu hiệu điện thế E_e lớn hơn E ($E_e > E$) thì phản ứng sẽ xảy ra theo hướng ngược lại. Nếu tất cả các hiện tượng vật lí và hóa học xảy ra trong pin là thuận nghịch thì khi giữ hiệu điện thế E_e bằng E , có thể gây ra trong pin *những sự thay đổi chuẩn tinh*.

Pin loại này được gọi là pin thuận nghịch. Còn các pin trong đó có các tiếp xúc giữa các dung dịch của các chất điện phân thường là không thuận nghịch. Tuy nhiên trong một số trường hợp, có thể xem xét chúng một cách gần đúng như là các pin thuận nghịch, ví dụ như pin Daniell.

5.14.3. Suất điện động của pin thuận nghịch

Ta mô tả phản ứng xảy ra trong pin dưới dạng (5.59). Nếu số mol của các cầu từ thay đổi $\delta\lambda$ lần thì khi đó, diện tích dịch chuyển là

$$\delta q = zC_F \delta\lambda,$$

trong đó $C_F = 96485,3 \text{ culông/g.ekV}$ là hằng số Faraday và $z = 2$ đối với phản ứng (5.69). Khi đó, công bằng $-W = E\delta q$. Vì trong trường hợp đã cho, ta có pin thuận nghịch nên trong (5.70) cần lấy dấu đẳng thức và đổi với suất điện động E , ta có

$$E = -\frac{\Delta\bar{G}}{zC_F}, \quad (5.71)$$

trong đó $\Delta\bar{G}$ là *thế Gibbs của phản ứng*.

5.14.4. Thế điện hóa

Nếu trong hệ khảo sát nằm trong trường tĩnh điện với thế Φ (tính từ thế không của môi trường) mà ta coi nó là tiếp đất, hạt j có diện tích $z_j e$ thì cần thay biểu thức (1.14) thành

$$\delta Z = \sum_j (\mu_j + z_j e\Phi) dN_j = \sum_j \eta_j dN_j. \quad (5.72)$$

Đại lượng $\eta_j = \mu_j + z_j e\Phi$ được gọi là *thế điện hóa* đối với cầu từ thứ j của nó (nếu tất cả các đại lượng ứng với 1 mol chất thì cần thay e bằng C_F).

Nếu có hai pha tương ứng ở các thế Φ' và Φ'' thì các điều kiện cân bằng sẽ không được xác định bởi hệ thức (5.3) mà được mô tả dưới dạng điều kiện

cân bằng đối với năng lượng mang khối lượng đối với cấu tử thứ j theo các pha 1 và 2

$$\eta'_j = \eta''_j. \quad (5.73)$$

Có thể thu được biểu thức (5.71) đối với suất điện động khi khảo sát cân bằng giữa các pha khác nhau nằm tiếp xúc với nhau bên trong pin.

5.15. Ứng dụng nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học

Theo nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học, có thể thu được thế Gibbs hoặc thế Gibbs chuẩn của phản ứng xác định bằng hệ thức

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S}$$

từ số liệu đo nhiệt lượng. Đại lượng $\Delta\bar{H}$ được xác định bởi *nhiệt phản ứng*. Có thể xác định đại lượng $\Delta\bar{S}$ nếu biết nhiệt dung, nhiệt nóng chảy và nhiệt hóa hơi trong khoảng nhiệt độ từ 0 K đến nhiệt độ xảy ra phản ứng đối với tất cả các chất tham gia vào phản ứng. Chẳng hạn như có thể sử dụng công thức

$$S_k(T, p) = \int_0^{T_s} C_{p,r} \frac{dT}{T} + \frac{L_{nc}}{T_{nc}} + \int_{T_{nc}}^{T_s} C_{p,l} \frac{dT}{T} + \frac{L_h}{T_s} + \int_{T_s}^T C_{p,k} \frac{dT}{T}, \quad (5.74)$$

trong đó T_{nc} là điểm nóng chảy ở áp suất p , L_{nc} là nhiệt nóng chảy, T_s là điểm sôi ở áp suất p , L_h là ẩn nhiệt hóa hơi. $C_{p,r}, C_{p,l}, C_{p,k}$ là các nhiệt dung đẳng áp tương ứng của các pha rắn, lỏng và khí. Các giá trị $\Delta\bar{S}$ hoặc $\Delta\bar{S}^\circ$ thu được như vậy trùng với các giá trị tìm được theo sự phụ thuộc nhiệt độ của tiếp xúc cân bằng hoặc theo suất điện động của pin. Trên cơ sở một số lớn các số liệu thực nghiệm như thế, Nernst đã đưa ra phát biểu nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học. Như vậy, ta có thể tính các hằng số cân bằng hóa học, suất điện động của pin,... theo số liệu đo nhiệt lượng.

Hằng số hóa học. Hằng số i trong hệ thức (5.15a) cho giá trị tuyệt đối của entropi khí lí tưởng. Đôi khi người ta gọi nó là hằng số áp suất hơi của pha lỏng hoặc pha rắn. Nhờ cơ học thống kê, có thể thu được giá trị của nó xuất phát từ cấu trúc phân tử của chất khí. Tuy nhiên, trong phạm vi nhiệt động lực học, đại lượng này đơn giản là hằng số đặc trưng cho chất đã cho mà cần xác định nó từ thực nghiệm. Vì hằng số này xác định các tiếp xúc cân bằng đối với các phản ứng khí nên người ta cũng gọi nó là hằng số hóa học.

BÀI TẬP CHƯƠNG V

- 5.1. Ở nhiệt độ nằm dưới một nhiệt độ tối hạn nào đó, các đường đẳng nhiệt van der Waals trong mặt phẳng $p - V$ có cực tiểu và cực đại. Trong khoảng giữa cực tiểu và cực đại, áp suất giảm khi thể tích giảm. Do đó, không thể xác định các trạng thái tương ứng vì chúng là các trạng thái không bền. Trong vùng này, hệ bị tách thành hai pha là pha lỏng và pha khí. Xác định áp suất cân bằng đối với sự cùng tồn tại của hai pha này đối với đường đẳng nhiệt van der Waals đã cho. Toàn bộ khối lượng của hệ giữa các pha này được phân bố như thế nào?

- 5.2. Thể Gibbs ứng với 1 mol trong hệ hai cấu tử được xác định bởi hệ thức

$$\bar{G}(x) = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2.$$

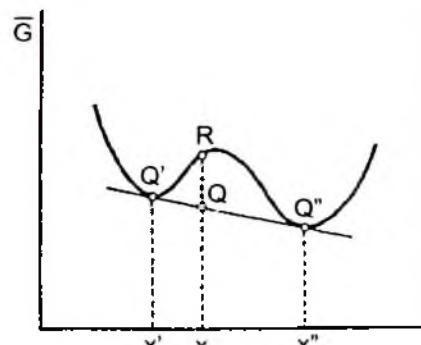
Ở đây, x_1 và x_2 là các nồng độ mol tương đối của các cấu tử 1 và 2, còn \bar{G}_1 và \bar{G}_2 là các thể hóa học của các cấu tử này ứng với 1 mol. Chứng minh rằng nếu đường cong của hàm $\bar{G}(x)$ ($x = x_1$ hoặc x_2) có tiếp tuyến chung $Q'Q''$ tại hai điểm Q' và Q'' (H.5.4) thì các trạng thái nằm giữa Q' và Q'' bị tách thành hai pha.

- 5.3. Trên cơ sở định nghĩa (5.8) chứng minh rằng năng lượng tự do ứng với một đơn vị diện tích bề mặt giới hạn bằng sức căng bề mặt γ và nội năng ứng với một đơn vị diện tích bề mặt giới hạn bằng $\gamma - T \frac{dy}{dT}$.

- 5.4. Chứng minh rằng áp suất hơi $p_h(T)$ trong trường hợp của pha ngưng tụ (pha lỏng hoặc pha rắn) được xác định bởi công thức

$$\ln p_h = -\frac{L_0}{RT} + \frac{C_p^0}{R} \ln T + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \frac{C'(T) - C''(T)}{R} dT + i.$$

Ở đây, L_0 là ẩn nhiệt hóa hơi ở 0 K, còn C_p^0 là nhiệt dung mol riêng ở áp suất không đổi đối với pha ngưng tụ. Có thể chỉ ra ý nghĩa của các đại lượng C_p^0 , $C'(T)$ và i từ các hệ thức (5.15) và thảo luận rút ra từ chúng.

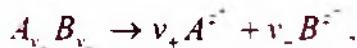


Hình 5.4

5.5. Trên H.5.5 đưa ra giản đồ pha của hệ Cu – Ag. Pha lỏng tương ứng với vùng ở trên đường cong AEB . Ở bên phải ACF là vùng pha α của dung dịch rắn, còn bên trái BDG là vùng pha β của dung dịch rắn. Điểm ba E được gọi là *điểm cùng tinh (otecti)*.

- Khi làm lạnh, dung dịch thay đổi như thế nào nếu ban đầu nó ở pha lỏng tương ứng điểm K trên H.5.5?
- Điều gì sẽ xảy ra khi nung nóng dung dịch rắn nếu ban đầu nó ở trạng thái tương ứng điểm H trong pha α ?

5.6. Trong trường hợp dung dịch pha lỏng của chất điện phân mạnh bị phân li theo phương trình



áp suất thẩm thấu được xác định bằng công thức

$$\pi = \frac{vC_2RT}{1000} g,$$

Hệ số thẩm thấu g thường được xác định như sau. Giả sử x_1 là phần mol của chất tan trong dung dịch, còn thể hóa học của nó có dạng

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^0 + gRT \ln x_1.$$

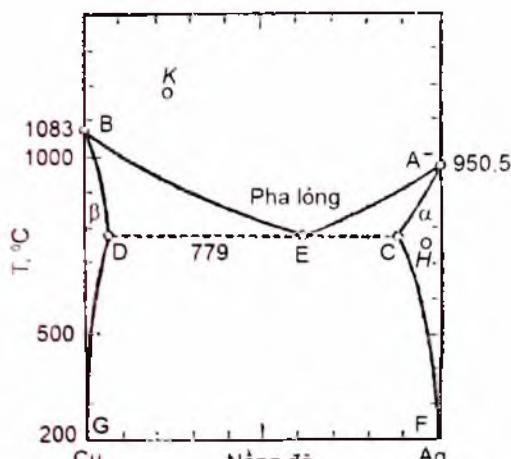
Từ đó, hệ số thẩm thấu g liên hệ với hoạt độ γ_1 (xem (5.43)) bằng hệ thức

$$\ln \gamma_1 = (g - 1) \ln x_1.$$

Chứng minh rằng hệ số thẩm thấu g được xác định bởi công thức

$$g = 1 + \frac{1}{m_2} \int_0^{m_2} m_2 \left(\frac{\bar{c} \ln \bar{\gamma}}{\hat{c} m_2} \right)_{T, p} dm_2,$$

trong đó các kí hiệu được giải thích ở (5.40) và (5.51).



Hình 5.5

5.7. Trong khí quyển của một số sao diễn ra mạnh mẽ quá trình nhiệt phân của hơi kim loại sau

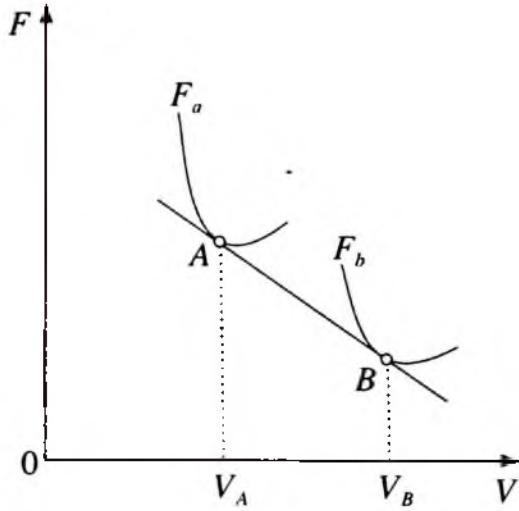


Từ định luật các khối lượng tác dụng hãy tìm sự phụ thuộc của bậc phân li α vào nhiệt độ và áp suất. Năng lượng phân li ứng với 1 mol khí bằng W .

5.8. Theo điều kiện cân bằng (5.73) đối với các pha trong pin Daniell, hãy chứng minh công thức (5.71) đối với suất điện động (hiệu điện thế) giữa hai tiếp xúc bằng đồng ở lối ra. Lưu ý rằng nếu các tiếp xúc ở lối ra được làm bằng các kim loại khác nhau thì giữa chúng tồn tại hiệu điện thế tiếp xúc. Suất điện động của pin được xác định như là hiệu điện thế tiếp xúc giữa hai tiếp xúc lối ra ngắt mạch được làm từ cùng một vật liệu để tránh ảnh hưởng của hiệu điện thế tiếp xúc. Biết rằng không xuất hiện hiệu điện thế trên bề mặt giới hạn của các dung dịch $CuSO_4$ và $ZnSO_4$.

5.9. a. Giả sử đối với các pha a và b của một chất đồng nhất biết các năng lượng tự do F_a và F_b là các hàm của F và T . Chứng minh rằng có thể xác định điểm chuyển pha bằng cách vẽ tiếp tuyến chung của các đường cong $F_a(V)$ và $F_b(V)$ ở nhiệt độ T cho trước (H.5.6).

b. Rút ra quy tắc Maxwell trên cơ sở lời giải của câu a.



Hình 5.6

5.10. Nhiệt nóng chảy của nước đá ở $0^\circ C$ và 1 atm là 80 cal/g. Tỉ số của các thể tích riêng của nước đá và nước là $1,091 : 1,000$. Đánh giá sự thay đổi điểm nóng chảy khi thay đổi áp suất.

Hướng dẫn

$$\frac{dT_{nc}}{dp} = \frac{T_{nc}(v_l - v_r)}{q_{nc}} = \frac{273(-0,091)}{80} \frac{1}{3,13 \cdot 10^3} = -0,99 \cdot 10^{-4} (K/cmHg),$$

$$1 \text{ cal/cm}^3 = 4,18 \cdot 10^7 \frac{1}{13,6 \cdot 10^3} \text{ cmHg} = 3,13 \cdot 10^3 \text{ cmHg}.$$

5.11. Biết hệ số thay đổi nhiệt độ sôi của nước theo áp suất (ở 100°C và 1 atm)

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{27,12} \text{ K/mmHg}.$$

Dánh giá nhiệt hóa hơi của nước ở 100°C.

Hướng dẫn

$$v_k = \frac{RT}{pM_{H_2O}} = \frac{1,987 \cdot 373}{760 \cdot 18,02} = 5,41 \cdot 10^{-2} (\text{cal/mmHg.g}) = 1699 (\text{cm}^3/\text{g}).$$

$$q = 27,12 \cdot 373 \cdot 5,41 \cdot 10^{-2} = 547 (\text{cal/g}).$$

Giá trị thực nghiệm của q là 539,032 cal/g. Trong tính toán đưa ra trên đây, nó tương ứng với giá trị v_k bằng $1672 \text{ cm}^3/\text{g}$.

5.12. Ở gần điểm ba, đường cong cân bằng trong hệ trục tọa độ $p-T$ giữa pha rắn và pha khí thường có độ nghiêng đối với trục nhiệt độ lớn hơn so với đường cong cân bằng giữa pha lỏng và pha khí. Hãy đưa ra giải thích nhiệt động của hiện tượng này.

Hướng dẫn

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{r-k} = \frac{S_k - S_r}{V_k - V_r} \text{ (khí - rắn)}, \quad \left(\frac{dp}{dT} \right)_{l-k} = \frac{S_k - S_l}{V_k - V_l} \text{ (khí - lỏng)}.$$

Ngoài ra, $V_k \gg V_l, V_r$ và $S_k > S_l > S_r$. Do đó,

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{r-k} \approx \frac{S_k - S_r}{V_k} > \frac{S_k - S_l}{V_k} \approx \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{l-k}.$$

5.13. Nhiệt nóng chảy của nước đá ở 0°C và 1 atm bằng 80 cal/g, còn tỉ số thể tích riêng của nước trên thể tích riêng của nước đá bằng 1,000 : 1,091. Áp suất hơi bão hòa và nhiệt hóa hơi của nước ở 0°C tương ứng là 4,58 mmHg và 600 cal/g. Theo số liệu nói trên hãy đưa ra đánh giá gần đúng đối với nhiệt độ điểm ba. Lưu ý rằng điểm ba cần phải rất gần 0°C vì nhiệt độ cân bằng giữa nước và nước đá thay đổi rất ít theo áp suất.

5.14. Giả thiết hệ khảo sát thỏa mãn các điều kiện sau

a. Nhiệt độ không quá gần nhiệt độ tối hạn sao cho áp suất hơi bão hòa p_{bh} của chất lỏng đủ nhỏ;

b. Có thể coi ẩn nhiệt hóa hơi L là không đổi trong toàn bộ vùng khảo sát.

Chứng minh rằng trong trường hợp này, áp suất hơi bão hòa của chất lỏng thỏa mãn công thức sau

$$p_{bh} \sim \exp\left(-\frac{L}{RT}\right).$$

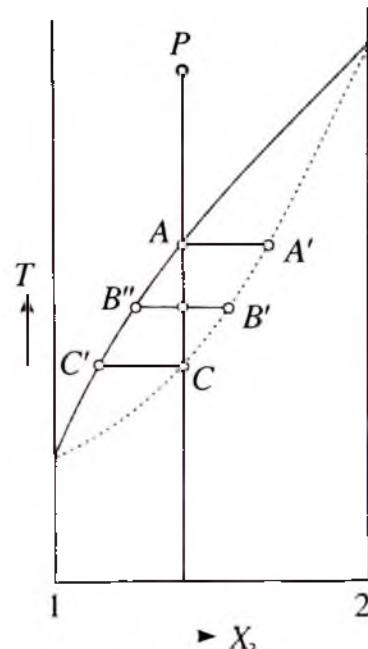
5.15. Giả sử γ là sức căng bề mặt của bề mặt cong với các bán kính độ cong chính là ρ_1 và ρ_2 . Chứng minh rằng hiệu của các áp suất theo hai phía bề mặt thỏa mãn công thức Laplace

$$\Delta p = \gamma\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right).$$

5.16. Sức căng bề mặt γ là một hàm của nhiệt độ T . Xác định nhiệt lượng hấp thụ khi dãn đẳng nhiệt của một màng bề mặt như thế (xem Bài tập 5.3). Chứng minh rằng sự thay đổi nhiệt độ trong sự dãn đoạn nhiệt được xác định bởi điều kiện

$$\sigma \frac{d\gamma}{dT} = \text{const.}$$

5.17. Dung dịch hai cấu tử ở trạng thái cân bằng với hơi của nó. Trên H.5.7 chỉ ra sự phụ thuộc nhiệt độ (ở áp suất không đổi) của các phân mol đối với pha lỏng và pha khí. Pha khí tương ứng với vùng ở trên đường cong liền nét, còn pha lỏng tương ứng với vùng ở trên đường cong đứt nét. Hỗn hợp của các chất khí được làm lạnh từ từ từ điểm P . Khi đó, ở điểm A bắt đầu xuất hiện pha lỏng, còn ở điểm C pha khí hoàn toàn biến mất.



Hình 5.7

- Tìm các phân mol của các chất tan ở điểm A .
- Tìm các phân mol trong pha khí ở điểm C .
- Tìm các phân mol của chất lỏng và chất khí ở trạng thái trung gian được chỉ ra bằng điểm B . Chứng minh rằng ở điểm này, tỉ số của khối lượng khí trên khối lượng chất lỏng bằng $\frac{BB'}{BB''}$.

5.18. Dung dịch hai cấu tử bao gồm n_1 mol của chất này và n_2 mol của chất khác. Giả sử J là một đại lượng cộng tính nào đó đặc trưng cho dung dịch. Sự phụ thuộc của đại lượng $\frac{J}{n_1 + n_2}$ vào phân mol x_2 được biểu diễn bởi

đường cong liền nét trên H.5.8. Đường đứt nét QPR tiếp xúc với đường cong này tại điểm P . Chứng minh các hệ thức sau

$$QO = \left(\frac{\partial J}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} \equiv J_1, \quad RO = \left(\frac{\partial J}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} \equiv J_2.$$

5.19. Kí hiệu các hoạt áp (xem (5.22)) đối với các cấu tử của hỗn hợp khí là v_i ($i = 1, 2, \dots, c$). Chứng minh hệ thức sau ở áp suất và nhiệt độ không đổi $\sum_{i=1}^c n_i d \ln v_i = 0$. Ở đây, n_i ($i = 1, 2, \dots, c$) là các phân mol của cấu tử thứ i .

5.20. Giả sử các phân mol của hai cấu tử trong dung dịch hai cấu tử bằng x_1 và x_2 . Thế hóa học của cấu tử thứ nhất được xác định bởi hệ thức

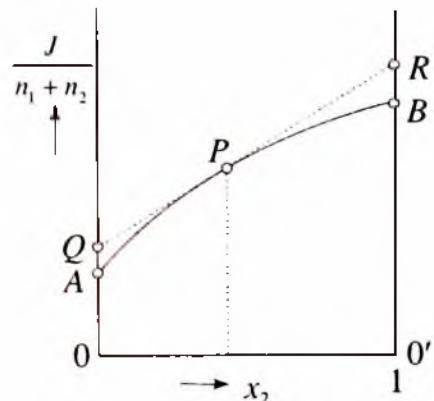
$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1^*(T, p) + RT \ln x_1.$$

Chứng minh rằng khi đó, thế hóa học của cấu tử thứ hai có dạng

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2^*(T, p) + RT \ln x_2.$$

5.21. Trong dung dịch hai cấu tử lí tưởng pha loãng (ở nhiệt độ không đổi), áp suất hơi của dung môi p_1 tuân theo định luật Raoult

$$p_1 = x_1 p_1^0,$$



Hình 5.8

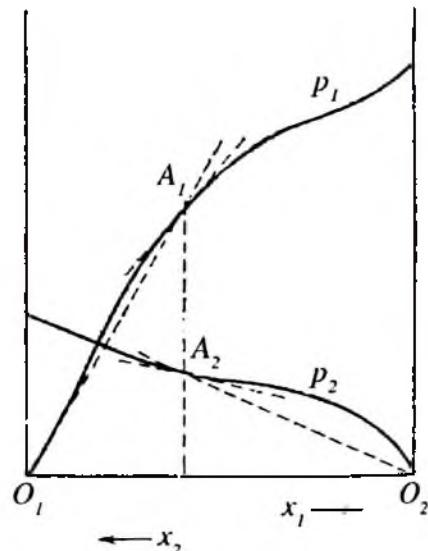
trong đó p_1^0 là áp suất hơi đối với dung môi tinh khiết. Hệ thức này đúng khi $x_1 \rightarrow 1$. Khi sử dụng định luật này và phương trình Gibbs – Duhem hãy rút ra định luật Henry (5.29) đối với áp suất hơi của chất tan và công thức (5.30b) đối với thể hóa học của chất tan.

5.22. Chứng minh sự đúng đắn của các kết quả dưới đây đối với các đường cong phụ thuộc của áp suất hơi p_1 hoặc p_2 vào phần mol x_1 hoặc x_2 trong trường hợp của dung dịch hai cấu tử (H.5.9).

- a. Giả sử α_1 và α_2 là các độ nghiêng của các tiếp tuyến với các đường cong này tương ứng tại các điểm A_1 và A_2 , còn β_1 và β_2 là các độ nghiêng của các đường thẳng nối các điểm A_1 và A_2 với các gốc tọa độ O_1 và O_2 . Từ đó,

$$\frac{\alpha_1}{\beta_1} = \frac{\alpha_2}{\beta_2}.$$

- b. Nếu tiếp tuyến tại điểm A_1 đi qua gốc tọa độ O_1 thì tiếp tuyến tại điểm A_2 đi qua gốc tọa độ O_2 .



Hình 5.9

5.23. Trong trường hợp của dung dịch hai cấu tử lí tưởng, thể hóa học của cấu tử thứ i được biểu thị bởi công thức (5.34)

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0(T, p) + RT \ln x_i.$$

Ở đây, x_i là phần mol của cấu tử thứ i , còn \bar{G}_i^0 là thể hóa học của cấu tử thứ i tinh khiết.

Giả sử có thể nhận được dung dịch lí tưởng như thế bằng cách trộn các cấu tử lỏng tinh khiết. Khi đó, chứng minh các kết quả sau

- a. Không xảy ra sự thay đổi thể tích.
b. Không xảy ra sự trao đổi nhiệt.

c. Sự thay đổi entropi bằng entropi hỗn hợp (5.19).

Tìm sự thay đổi nội năng.

Hướng dẫn

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i = n_1 \bar{G}_1^0(T, p) + n_2 \bar{G}_2^0(T, p) + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2).$$

a. $V = \sum_i n_i \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right)_{T, n} = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \bar{V}_2^0,$

b. $S = n_1 \bar{S}_1^0 + n_2 \bar{S}_2^0 - R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$

c. $H = n_1 \bar{H}_1^0 + n_2 \bar{H}_2^0 (\bar{H}_1^0 = \bar{G}_1^0 + TS_1^0)$

5.24. Có một dung dịch lí tưởng mà có thể khảo sát hơi của nó như là khí lí tưởng. Chứng tỏ rằng áp suất hơi có thể làm gần đúng tỉ lệ với phần mol (xem (5.36)). Cũng chứng tỏ rằng phép gần đúng đó có hiệu quả trong đa số trường hợp.

5.25. Rút ra công thức đối với áp suất thẩm thấu trong trường hợp của dung dịch hai cấu tử lí tưởng.

5.26. Trong trường hợp của dung dịch pha lỏng lí tưởng, áp suất hơi bão hòa p_1 của dung môi gần tỉ lệ với phần mol $x_1(\approx 1)$ của nó. Từ đó chứng tỏ rằng sự thay đổi điểm sôi của dung dịch này tỉ lệ với phần mol $x_2(\approx 1)$ của chất tan và chất tan cũng có thể bay hơi.

5.27. Nồng độ chất tan x'_2 trong pha rắn tách ra thành chất kết tủa từ dung dịch pha lỏng tỉ lệ với nồng độ (phần mol x_2) của chất tan trong dung dịch (ở pha lỏng): $x'_2 = kx_2$. Ở đây, k là một hàm nào đó của nhiệt độ. Giả thiết pha lỏng là dung dịch pha lỏng lí tưởng và pha rắn là dung dịch rắn pha lỏng lí tưởng. Rút ra công thức liên hệ sự thay đổi điểm kết tinh với phần mol x_2 .

5.28. Hai kim loại 1 và 2 với các điểm nóng chảy T_1 và T_2 và các nhiệt nóng chảy L_1 và L_2 được trộn đều trong pha lỏng và hoàn toàn không được trộn với nhau trong pha rắn. Rút ra giản đồ pha và phương trình xác định điểm cùng tinh

(stecti) nếu để đơn giản giả thiết rằng nhiệt nóng chảy về cơ bản không phụ thuộc vào nhiệt độ.

5.29. Hai kim loại A và B được trộn đều cả trong pha lỏng và pha rắn. Giả sử coi hỗn hợp như là dung dịch lí tưởng, còn nhiệt độ nóng chảy và nhiệt nóng chảy ứng với 1 mol đối với các kim loại A và B tương ứng là T_1, T_2 và L_1, L_2 .

- Rút ra phương trình đối với các đường pha lỏng không đổi (của pha rắn) và đường pha lỏng (của pha lỏng) trên giản đồ pha trong trường hợp tổng quát.
- Đơn giản các phương trình thu được và chứng tỏ giản đồ pha có dạng như trên H.5.10 nếu các giả thiết sau đây được thỏa mãn (i) entrôpi nóng chảy đối với các kim loại A và B ứng với 1 mol bằng nhau và có bậc độ lớn của hằng số khí R ; (j) có thể bỏ qua sự phụ thuộc nhiệt độ của các đại lượng L_1 và L_2 ; (k) $|T_1 - T_2| \ll T_1, T_2$.

5.30. Phản ứng khí



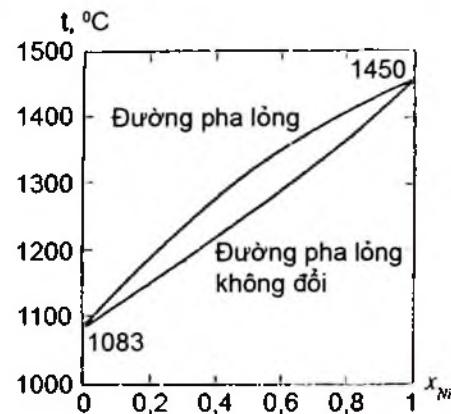
xảy ra ở nhiệt độ và thể tích không đổi. Chứng tỏ rằng đại lượng

$$\frac{[L]^l [M]^m \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = K_c(T)$$

chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Các ngoặc vuông kí hiệu số phân tử trong một đơn vị thể tích. Giả thiết mỗi một cấu tử tuân theo các công thức đối với khí lí tưởng.

5.31. Trong trường hợp phản ứng hóa học trong hỗn hợp của các khí lí tưởng hãy rút ra các phương trình

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta \bar{U}}{RT^2} \quad \text{và} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2}.$$



Hình 5.10. Giản đồ pha của hợp kim Cu – Ni

Ở đây, $\Delta\bar{U}$ và $\Delta\bar{H}$ kí hiệu nội năng chuẩn và entanpi chuẩn của phản ứng (ứng với 1 mol).

5.32. Hằng số cân bằng của phản ứng $A_2 \rightleftharpoons 2A$ xảy ra trong khí lí tưởng ở $18^\circ C$ được xác định bởi hệ thức

$$K_c(18^\circ C) = \frac{[A]^2}{[A_2]} = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3,$$

trong đó các mốc vuông kí hiệu số mol trong một đơn vị thể tích. Xác định bậc phân li khi áp suất của hỗn hợp khí bằng 1 atm. Bậc phân li ở $18^\circ C$ và 1 atm cần có giá trị bằng bao nhiêu nếu nhiệt phản ứng bằng $5,0 \cdot 10^4 \text{ cal/mol}$?

5.33. Xét sự hấp thụ khí A_2 bởi vật rắn T . Giả thiết trong T , các phân tử A_2 phân li thành các nguyên tử A . Tìm hệ thức giữa áp suất khí p_{A_2} và nồng độ A trong T .

$$\text{Đáp số: } x_A \sim p_{A_2}^{\frac{1}{2}}.$$

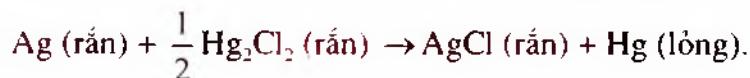
5.34. Khi nung nóng, CaCO_3 rắn bị phân li thành CaO rắn và CO_2 khí. Giá trị quan sát được của áp suất phân li tính theo atm (nghĩa là áp suất p_{CO_2} của CO_2 khí) giữa $1100^\circ C$ và $1500^\circ C$ có thể được biểu diễn bằng công thức sau

$$\lg p_{\text{CO}_2} = -\frac{11355}{T} - 5,388 \lg T + 26,238.$$

Tìm sự thay đổi entanpi chuẩn $\Delta\bar{H}_f^\circ$ của phản ứng phân li này.

$$\text{Đáp số: } \Delta\bar{H}_f^\circ = 51,957 - 10,707T \text{ cal.}$$

5.35. Bén trong pin điện hóa xảy ra phản ứng (4.67b)



Ở $25^\circ C$ và 1 atm, người ta thu được các giá trị thực nghiệm đối với suất điện động và sự phụ thuộc nhiệt độ của nó là $E = 0,0455 \text{ V}$ và $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0,000338 \text{ V/}^\circ\text{C}$. Xác định thế Gibbs, entanpi và entrôpi của phản ứng này.

5.36. Số liệu thực nghiệm đối với thủy ngân như sau: điểm nóng chảy $T_{nc} = 234,2^\circ K$; giá trị entrôpi của thủy ngân rắn ở nhiệt độ T_{nc} nhận được bằng cách lấy tích phân số nhiệt dung ở áp suất thường

$$S_r(234,2^\circ K) = \int_0^{234,2} C_p \frac{dT}{T} = 59,9 \cdot 10^7 \text{ erg/mol.deg};$$

nhiệt nóng chảy là $2330 \cdot 10^7 \text{ erg/mol}$; điểm sôi $T_s = 630^\circ K$; độ tăng entrôpi của thủy ngân lỏng xác định theo giá trị thực nghiệm của nhiệt dung ở áp suất thường không đổi

$$S_l(630^\circ K) - S_l(234,2^\circ K) = \int_{234,2}^{630} C_p \frac{dT}{T} = 26,2 \cdot 10^7 \text{ erg/mol.deg};$$

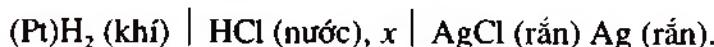
nhiệt hóa hơi là $59\ 300 \cdot 10^7 \text{ erg/mol}$. Xuất phát từ các số liệu này và giả thiết có thể khảo sát hơi thủy ngân như là khí lí tưởng đơn nguyên tử, hãy xác định giá trị hằng số hóa học i của nó.

Đáp số: $i = 4,2(atm)$.

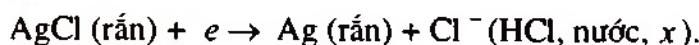
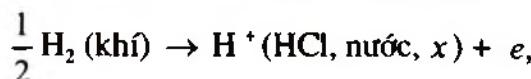
Để tính nhờ các bảng lôga, người ta thường sử dụng đại lượng $j = \frac{i}{\ln 10}$ được gọi là *hằng số hóa học quy ước*. Khi đó, $j = 1,83(atm)$.

5.37. Khi nung nóng đến nhiệt độ đủ cao, kim loại bắt đầu phát ra các electron. Chứng tỏ rằng có thể xác định hằng số hóa học của các electron nhiệt theo sự phụ thuộc nhiệt độ của áp suất khí electron ở trong trạng thái cân bằng với kim loại nếu giả thiết rằng thế hóa học của các electron trong kim loại là không đổi.

5.38. Xét pin điện hóa với điện cực hidrô



Trên các điện cực của nó xảy ra phản ứng sau



Phản ứng thu được diễn ra như thế nào? Chứng tỏ rằng có thể xác định suất điện động E của pin này theo hệ thức

$$E = E^0 - \left(\frac{2RT}{C_F} \right) \ln(x\bar{y}) + \left(\frac{RT}{C_F} \right) \ln p_{H_2}^{1/2},$$

trong đó x là nồng độ HCl, \bar{y} là hoạt hóa trung bình của các ion và p_{H_2} là áp suất của khí hiđrô.

5.39. Hai pha 1 và 2 nằm cân bằng với nhau. Chứng minh rằng sự phụ thuộc nhiệt độ của nhiệt chuyển pha L từ pha 1 thành pha 2 được xác định bởi phương trình

$$\frac{dL}{dT} = C_{p_1} - C_{p_2} + \frac{L}{T} - L \frac{\bar{V}_2 \beta_2 - \bar{V}_1 \beta_1}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1},$$

trong đó C_{p_1} và C_{p_2} là các nhiệt dung mol riêng đẳng áp, còn β_1 và β_2 là hệ số dẫn nở nhiệt của các pha 1 và 2. Chứng minh rằng nói riêng trong trường hợp khi pha thứ nhất là pha lỏng hoặc pha rắn, còn pha thứ hai là khí lí tưởng thì có thể làm gần đúng phương trình trên thành

$$\frac{dL}{dT} \approx C_{p_1} - C_{p_2}.$$

5.40. Chứng minh rằng nhiệt dung riêng của hơi bão hòa ở nhiệt độ T , nghĩa là nhiệt dung riêng tương ứng với quá trình nung nóng trong đó hơi luôn luôn là hơi bão hòa được cho bởi biểu thức

$$c = c_p^k - \frac{r}{T} = c_p' + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = c_p' + T \frac{d}{dT} \left(\frac{r}{T} \right),$$

trong đó c_p^k là nhiệt dung riêng đẳng áp của chất khí (hơi), r là nhiệt hóa hơi ứng với một đơn vị khối lượng và c_p' là nhiệt dung riêng đẳng áp của chất lỏng. Tính c đối với nước ở 100°C nếu đổi với nó,

$$c_p' = 1,01 \text{ cal/mol.deg}, \quad \frac{dr}{dT} = -0,64 \text{ cal/g.deg}, \quad r = 539 \text{ cal/g}.$$

Nêu ý nghĩa vật lí đối với các giá trị âm của c .

5.41. Ở các nhiệt độ thấp, một số kim loại trở thành các chất siêu dẫn. Ở trạng thái này, chúng có một tính chất đặc biệt gọi là *hiệu ứng Meissner*. Theo hiệu ứng này, từ trường ngoài không thể xâm nhập vào bên trong kim loại ($B = 0$ khi $H \neq 0$). Tuy nhiên, khi từ trường ngoài lớn hơn giá trị tới hạn xác định $H_c(T)$, nghĩa là $|H| > H_c$, thì trạng thái siêu dẫn bị phá hủy và chuyển thành

trạng thái thường. Khi đó, ta có $B = H$. Trên H.5.11 đưa ra đường cong đối với sự phụ thuộc của cường độ từ trường tới hạn H_c vào nhiệt độ T . Nó chia mặt phẳng $H - T$ thành hai phần tương ứng với trạng thái siêu dẫn s và trạng thái thường n .

a. Xác định ẩn nhiệt chuyển pha $s \rightarrow n$ khi $H \neq 0$ và $T < T_0$.

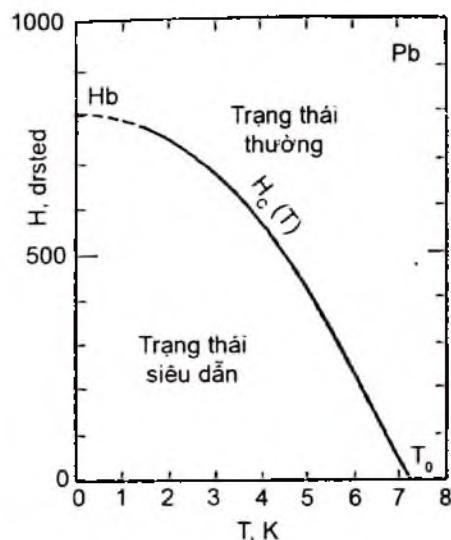
b. Chứng minh công thức sau

$$\left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_0}^2 = \frac{4\pi}{V} \left(\frac{C_s - C_n}{T} \right)_{T=T_0},$$

trong đó C_s và C_n tương ứng là các nhiệt dung mol riêng của trạng thái siêu dẫn và trạng thái thường, còn V là thể tích mol riêng.

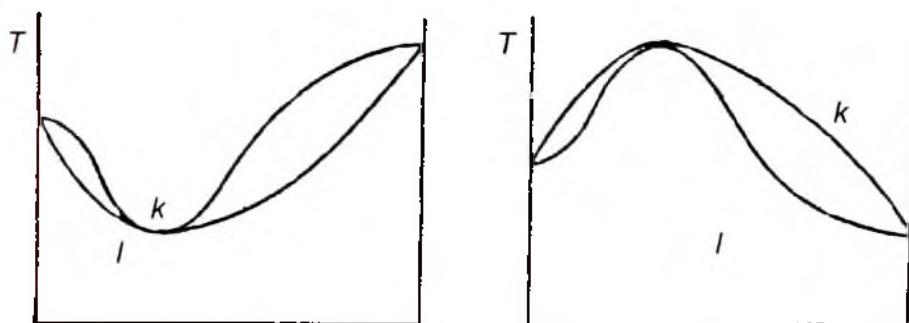
c. Tìm hệ thức giữa C_s và C_n ở nhiệt độ tùy ý nếu

$$H_c = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right]$$



Hình 5.11

5.42. Khi tăng hoa hỗn hợp của hai loại chất lỏng khác nhau có thể xuất hiện tình huống là đối với một nhiệt độ và nồng độ nào đó, thành phần dung dịch trùng với thành phần hơi. Hiện tượng đó được gọi là *sự đồng sói*. Chứng tỏ rằng nhiệt độ đó tương ứng với cực đại hoặc cực tiểu trên các đường cong của pha hơi là pha lỏng thuộc các giản đồ pha trên H.5.12.



Hình 5.12

Chương VI

MỘT SỐ ỨNG DỤNG KHÁC CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

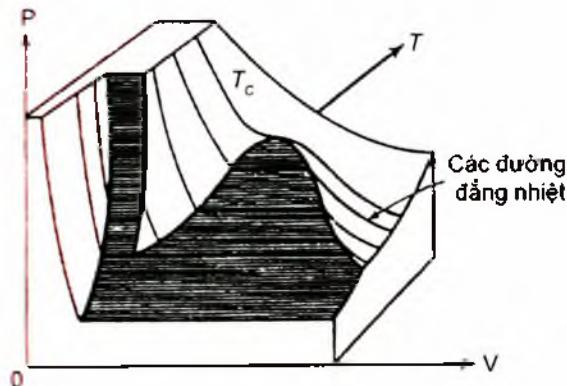
6.1. Chuyển pha

Bề mặt phương trình trạng thái của một chất thông thường được chỉ ra trên H.6.1, trong đó các vùng tối là các bề mặt trü mô tả các vùng chuyển pha. Các giàn đồ p - V và p - T được chỉ trên H.6.2. Ở đây ta áp dụng nguyên lí thứ hai cho các chuyển pha này.

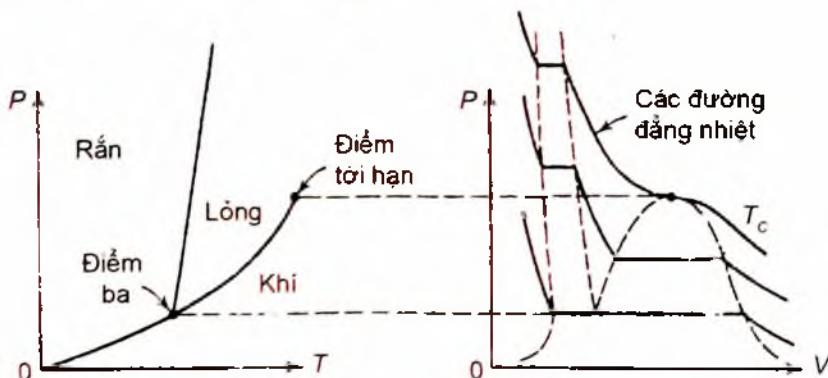
Xét chuyển pha giữa pha khí và pha lỏng. Sự chuyển pha xảy ra ở nhiệt độ và áp suất không đổi như trên

H.6.3. Áp suất $p(T)$ được gọi là áp suất hơi ở nhiệt độ T . Lúc đầu, hệ ở trạng thái 1 mà ở đó toàn bộ hệ là chất lỏng. Khi cung cấp nhiệt cho hệ, một phần chất lỏng chuyển thành chất khí và cho đến khi hệ tiến đến trạng thái 2 thì toàn bộ hệ là chất khí. Điều này được minh họa bằng sơ đồ trên H.6.4. Những vấn đề quan trọng ở đây là

1. Trong quá trình chuyển pha, cả p và T đều không đổi;
2. Trong hỗn hợp khí – lỏng, chất lỏng tồn tại ở cùng trạng thái giống như ở 1 và chất khí tồn tại ở cùng trạng thái giống như ở 2.

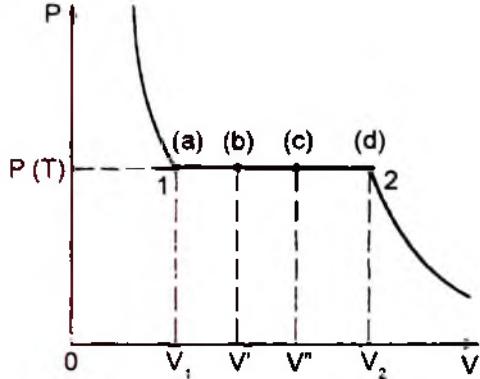


Hình 6.1. Bề mặt phương trình trạng thái của một chất thông thường

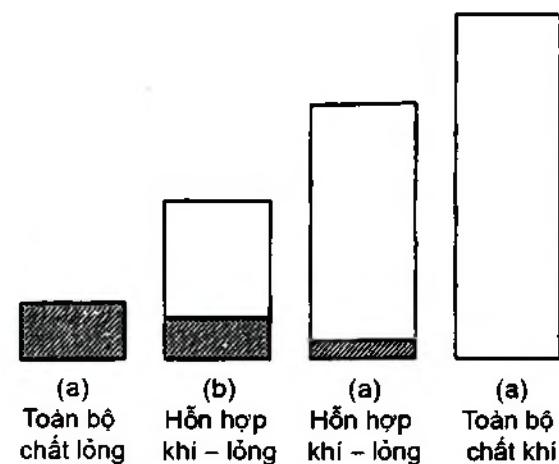


Hình 6.2. Các giàn đồ p - V và p - T của một chất thông thường

Do đó, tính chất của các pha 1 và 2 đủ để mô tả toàn bộ sự chuyển pha. Đường đẳng nhiệt trong giản đồ $p-V$ là đường nằm ngang trong quá trình chuyển pha do pha khí có mật độ nhỏ hơn so với pha lỏng. Vì thế, khi một khối lượng nào đó của chất lỏng được chuyển thành chất khí, thể tích tổng cộng của hệ tăng lên mặc dù cả p và T giữ không đổi. Một sự chuyển pha như vậy được gọi là *chuyển pha loại I*.



Hình 6.3. Đường đẳng nhiệt biểu diễn sự chuyển pha



Hình 6.4. Minh họa sơ đồ của chuyển pha loại I. Nhiệt độ và áp suất của hệ giữ không đổi trong suốt quá trình chuyển pha. Thể tích tổng cộng của hệ thay đổi giống như một lượng chất tương đối trong hai pha thay đổi do hai pha có mật độ khác nhau

Có thể tìm được sự phụ thuộc của áp suất hơi $p(T)$ vào nhiệt độ bằng cách áp dụng nguyên lý thứ hai. Xét một hỗn hợp khí - lỏng nằm ở trạng thái cân bằng ở nhiệt độ T và áp suất $p(T)$. Khối lượng của chất lỏng và chất khí tương ứng là m_1 và m_2 . Nếu hệ ở trạng thái cân bằng với T và $p(T)$ đã cho thì thế Gibbs của trạng thái này cần phải đạt giá trị cực tiểu. Điều đó có nghĩa là nếu bất kì thông số nào khác T và p thay đổi nhẹ thì ta cần phải có $\delta G = 0$. Ta thay đổi thành phần hỗn hợp bằng cách chuyển một lượng δm của chất lỏng thành chất khí sao cho

$$-\delta m_1 = \delta m_2 = \delta m. \quad (6.1)$$

Khi bỏ qua các hiệu ứng bề mặt, thế Gibbs tổng cộng của hỗn hợp khí - lỏng có thể được biểu diễn thành

$$G = m_1 g_1 + m_2 g_2, \quad (6.2)$$

trong đó g_1 và g_2 là các thế Gibbs ứng với một đơn vị khối lượng của chất lỏng ở trạng thái 1 và chất khí ở trạng thái 2. Chúng cũng được gọi là *các thế hóa học*. Chúng không phụ thuộc vào khối lượng tổng cộng của các pha nhưng phụ thuộc vào mật độ của các pha. Tuy nhiên, chúng không thay đổi khi ta chuyển khối lượng từ pha này sang pha khác. Do đó,

$$\delta G = 0 = -(g_1 - g_2) \delta m.$$

Điều kiện cân bằng khi đó là

$$g_1 = g_2. \quad (6.3)$$

Điều kiện này dùng để xác định áp suất hơi.

Các thế hóa học $g_1(p, T)$ và $g_2(p, T)$ tương ứng là các hàm trạng thái của chất lỏng và chất khí. Trong mỗi một pha, ta có

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s, \quad (6.4)$$

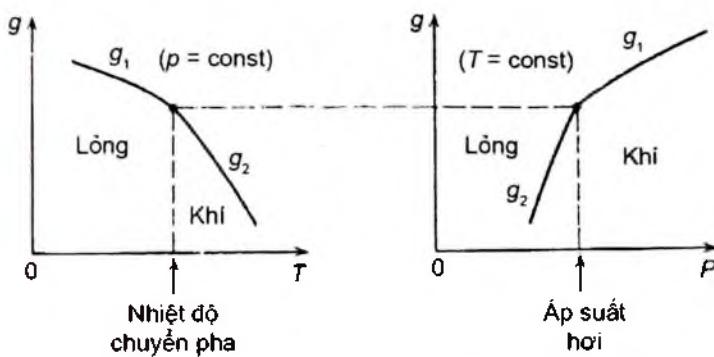
$$\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v, \quad (6.5)$$

trong đó s và v là entrôpi và thể tích ứng với một đơn vị khối lượng. Ta nhận thấy đạo hàm bậc nhất của g_1 khác với đạo hàm bậc nhất của g_2 tại nhiệt độ và áp suất chuyển pha

$$\left[\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial T} \right]_p = -(s_2 - s_1) < 0, \quad (6.6)$$

$$\left[\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial p} \right]_T = v_2 - v_1 > 0. \quad (6.7)$$

Đó là lí do tại sao chuyển pha này được gọi là chuyển pha loại I. Dáng điệu của $g_1(p, T)$ và $g_2(p, T)$ được biểu diễn trên H.6.5.



Hình 6.5. Các thể hóa học g_1, g_2 đổi với hai pha trong một chuyển pha loại I

Ta xác định áp suất hơi như sau. Đặt

$$\begin{aligned}\Delta g &= g_2 - g_1, \\ \Delta s &= s_2 - s_1, \\ \Delta v &= v_2 - v_1,\end{aligned}\tag{6.8}$$

trong đó tất cả các đại lượng được xác định tại nhiệt độ chuyển pha T và áp suất hơi p . Điều kiện cân bằng là điều kiện đổi với T và p để $\Delta g = 0$. Từ (6.6) và (6.7) suy ra

$$\frac{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial p}\right)_T} = -\frac{\Delta s}{\Delta v}.\tag{6.9}$$

Từ hệ thức

$$\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{\Delta g} \left(\frac{\partial p}{\partial \Delta g}\right)_T = -1$$

suy ra

$$\frac{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial p}\right)_T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\Delta g}.\tag{6.10}$$

Có thể sử dụng hệ thức trên vì Δg là hàm của T và p . Dưới đây cần phải tồn tại một hệ thức dưới dạng $f(T, p, \Delta g) = 0$. Đạo hàm

$$\frac{dp(T)}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\Delta g=0}\tag{6.11}$$

chính xác là đạo hàm của áp suất hơi theo nhiệt độ ở các điều kiện cân bằng vì Δg được giữ cố định ở giá trị không. Khi kết hợp (6.9), (6.10) và (6.11), ta có

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}. \quad (6.12)$$

Đại lượng

$$l = T \Delta s \quad (6.13)$$

được gọi là *ẩn nhiệt chuyển pha*. Do đó,

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{l}{T \Delta v}. \quad (6.14)$$

Đó là *phương trình Clapeyron – Clausius*. Nó chỉ phôi áp suất hơi trong bất kỳ chuyển pha loại I nào.

Nếu ta giả thiết hơi là khí lí tưởng và do $\Delta v \approx v_2 (= v_h)$,

$$p = p_0 \exp \left[\frac{l}{R_0} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (6.15)$$

Do đó, áp suất hơi thay đổi theo hàm mũ với nghịch đảo của nhiệt độ.

Có thể xảy ra chuyển pha trong đó $s_2 - s_1 = 0$ và $v_2 - v_1 = 0$. Khi đó, các đạo hàm bậc nhất của các thê hoá học sẽ liên tục khi đi qua điểm chuyển pha. Một chuyển pha như vậy không phải là chuyển pha loại I và không bị chi phối bởi phương trình Clapeyron – Clausius. Đường đẳng nhiệt của chuyển pha này không có phần nằm ngang trong giản đồ $p - V$. Ehrenfest định nghĩa một chuyển pha bậc n nếu như tại điểm chuyển pha,

$$\frac{\partial^n g_1}{\partial T^n} \neq \frac{\partial^n g_2}{\partial T^n} \text{ và } \frac{\partial^n g_1}{\partial p^n} \neq \frac{\partial^n g_2}{\partial p^n}$$

trong khi tất cả các đạo hàm bậc thấp hơn đều bằng nhau. Một ví dụ của chuyển pha loại II là chuyển pha trong siêu dẫn. Nhiều ví dụ chuyển pha không được mô tả bởi định nghĩa nói trên. Đáng chú ý là chuyển pha tại điểm Curie trong chất sắt từ, chuyển pha trật tự – hỗn độn trong các hợp kim nhị nguyên và chuyển pha trong héli lỏng. Trong những trường hợp này, nhiệt dung phản kí theo hàm lôga tại điểm chuyển pha. Do nhiệt dung liên quan đến đạo hàm bậc hai của g nên các ví dụ này không thể được đặc trưng bởi dáng điệu của các đạo hàm bậc cao của g vì chúng không tồn tại. Việc sử dụng hiện nay chỉ phân biệt giữa chuyển pha loại I và chuyển pha bậc cao; chuyển pha bậc cao thường được gọi chung là chuyển pha loại II.

Áp suất tại đó chất lỏng và hơi cùng tồn tại chỉ là một hàm của nhiệt độ. Nếu tăng nhiệt độ của chất lỏng trong khi giữ áp suất không đổi ở trên chất lỏng thì chất lỏng sẽ tiến đến trạng thái cân bằng và bay hơi. Nếu ta muốn giữ chất lỏng ở trạng thái cân bằng, ta cần phải tăng áp suất. Do đó, áp suất cân bằng là một hàm tăng của nhiệt độ. Đồ thị của hàm này là *đường cùng tồn tại* của chất lỏng và hơi như trên H.6.6.

Ở trên đường này, chỉ có chất lỏng tồn tại ở trạng thái cân bằng trong khi ở dưới đường cong, chỉ hơi tồn tại ở trạng thái cân bằng. Điều này chứng tỏ rằng khi giảm áp suất ở trên một chất lỏng, điểm sôi của nó cũng giảm. Đó là một phương pháp quan trọng để tạo ra nhiệt độ thấp. Chẳng hạn như khi giảm áp suất hơi trên ${}^3\text{He}$ lỏng (một đồng vị hiếm của hêli), người ta có thể giảm nhiệt độ một bậc độ lớn từ khoảng 3 K xuống còn 0,3 K.

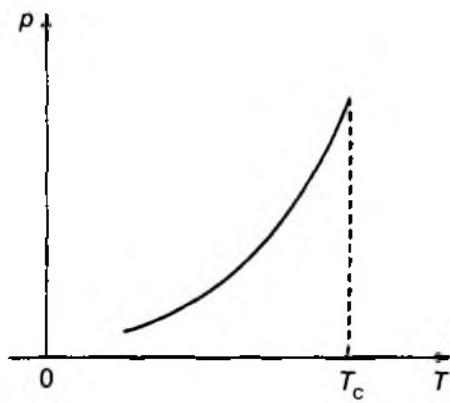
Trên giản đồ $p - V$, đường cong cùng tồn tại cần phải kết thúc tại một nhiệt độ cực đại T_c gọi là *nhiệt độ tới hạn*. Điểm này của đường cong cùng tồn tại $p_{cb}(T)$ tương ứng với điểm (p_c, V_c) trên giản đồ $p - V$ và được gọi là *điểm tới hạn*. Các hiện tượng xảy ra tại điểm tới hạn gọi là *các hiện tượng tới hạn*. Chẳng hạn như hệ số chịu nén đẳng nhiệt χ_T và nhiệt dung c_v phân kì tại điểm tới hạn. Do đó, chuyển pha tại điểm tới hạn là chuyển pha loại II. Mức độ phân kì có thể được biểu diễn theo *các số mũ tới hạn*. Ở gần điểm tới hạn, χ_T và c_v có dáng điệu gần giống với các hàm

$$\chi_T \sim k |T - T_c|^{-\gamma}, \quad (6.15)$$

$$c_v \sim l |T - T_c|^{-\alpha}, \quad (6.16)$$

trong đó k, l là các hệ số, γ, α là các số mũ tới hạn không phụ thuộc vào chất. Yếu tố đáng chú ý này được gọi là *tính phổ biến*. Có những hệ thức đơn giản giữa các số mũ tới hạn khác nhau được gọi là *các định luật định cỡ*.

Lưu ý rằng khi $T > T_c$, chất khí không thể ngưng tụ thành chất lỏng bất kể áp suất thế nào. Do $T_c(\text{H}_2\text{O}) = 647 \text{ K} = 374^\circ\text{C}$ nên ở nhiệt độ phòng có thể ngưng tụ



Hình 6.6. Đường cùng tồn tại của chất lỏng và hơi

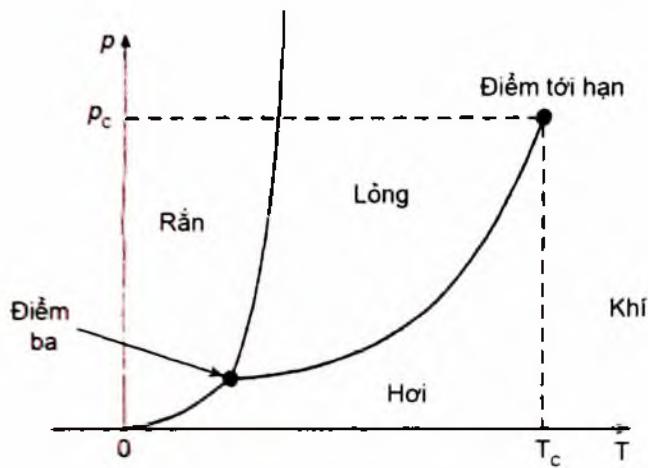
hơi nước. Do $T_c(O_2) = 154\text{ K} = -119^\circ\text{C}$, $T_c(N_2) = 126\text{ K} = -147^\circ\text{C}$, $T_c(^4\text{He}) = 5,2\text{ K}$ và $T_c(^3\text{He}) = 3,3\text{ K}$ nên để hóa lỏng các khí này người ta cần hạ nhiệt độ của chúng xuống nhiệt độ rất thấp.

Tồn tại một điểm duy nhất trên giản đồ pha $p-T$ mà ở đó, cả ba pha rắn, lỏng và khí đều ở trạng thái cân bằng. Đó là *điểm ba*. Điểm này chỉ ra áp suất tồn tại nhỏ nhất của chất lỏng. Chẳng hạn như điểm ba của CO_2 , nằm tại 5,11 bar và 216,8 K. Ở áp suất thông thường là 1 bar, nếu giảm nhiệt độ, khí CO_2 không hoá lỏng mà trở thành chất rắn gọi là *tuyết khô*. Điểm ba của nước nằm ở 0,006 bar và 273,16 K. Khi độ ẩm của không khí là rất thấp, áp suất riêng phần của nước có thể nhỏ hơn áp suất điểm ba của nước. Khi đó, nếu nhiệt độ giảm xuống dưới 0°C , hơi nước trong không khí hoá rắn. Đó là hiện tượng *sương muối*. Nhiệt độ điểm ba của nước lớn hơn một chút so với nhiệt độ nóng chảy thông thường và nhiệt độ nóng chảy giảm theo sự tăng áp suất. Đó là một tính chất khác thường của nước.

Các giản đồ pha của hầu hết các chất thực tế phức tạp hơn nhiều so với giản đồ trên H.6.6. Đặc biệt chất rắn thường tồn tại ở nhiều pha khác nhau phụ thuộc vào áp suất. Các pha khác nhau này tương ứng với các cách sắp xếp khác nhau của các phân tử. Chẳng hạn như giản đồ pha của *nước và băng* được minh họa trên H.6.8.

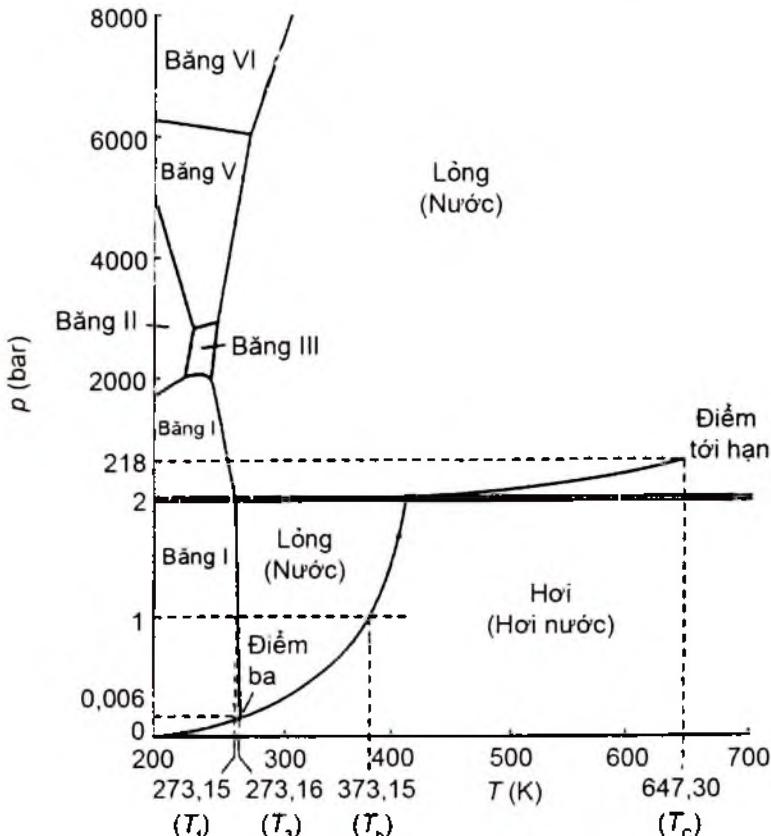
Băng thông thường được gọi là *băng I* nhưng ở các áp suất cao, nó không bền và biến đổi thành *băng II* hoặc *băng III*,... Các biến đổi này xảy ra ở đáy của các sông băng.

Gian đồ pha của *sắt* có vai trò quan trọng trong nghiên cứu lõi Trái Đất cũng như trong chế tạo thép,... Lõi Trái Đất được giả thiết chủ yếu là sắt. Có một lõi sắt lỏng phía ngoài và một lõi sắt rắn phía trong. Gian đồ pha đối với các áp suất cao băng các áp suất tại ranh giới lõi bên trong (khoảng 3,3 Mbar) còn chưa thể xác định được bằng thực nghiệm nhưng cần phải được suy ra từ các phép đo ở các áp suất thấp và các tính toán lí thuyết. Thực ra gian đồ pha chưa đủ độ tin cậy thậm chí ở



Hình 6.7. Gian đồ pha của một vật liệu
bên vững thông thường

các áp suất khoảng 500 kbar. H.6.9 chỉ ra hai phần của giản đồ pha là phần “áp suất thấp” đã được thiết lập tốt và pha “áp suất cao” đưa ra từ một dự đoán.



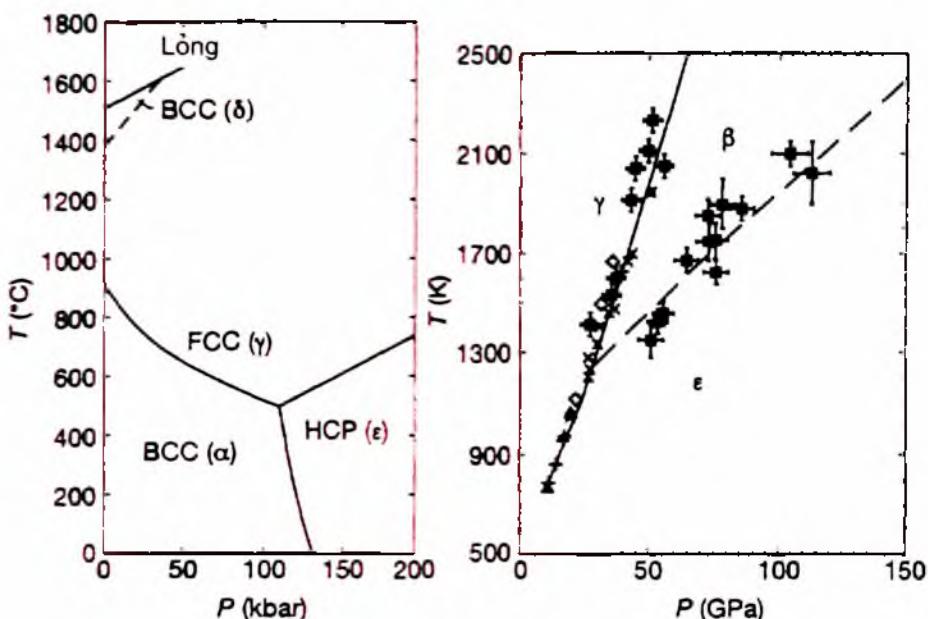
Hình 6.8. Giản đồ pha của nước và băng

Trong số các pha xuất hiện trong các giản đồ này, α -Fe và δ -Fe có cấu trúc lập phương tâm khối (bcc), γ -Fe có cấu trúc lập phương tâm diện (fcc) và ε -Fe có cấu trúc lục giác xếp chật (hcp). Điều này có nghĩa là các nguyên tử được sắp xếp theo mạng đều đặn với sự lặp lại các khối lập phương cơ sở như trên H.6.10.

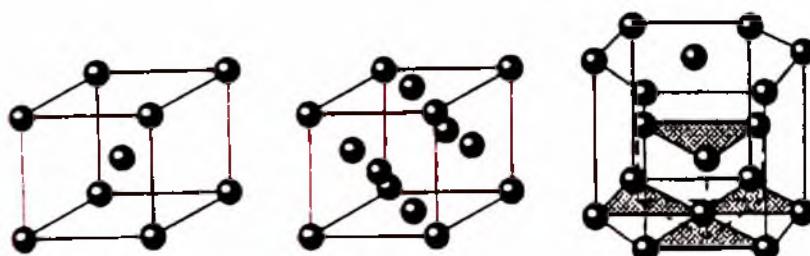
Người ta chưa biết cấu trúc của pha β mới được phỏng đoán. Hơn nữa, thực nghiệm xác nhận về một chuyển pha khác ở áp suất khoảng 2 Mbar. Vì áp suất trên ranh giới lõi bên trong vào khoảng 3,3 Mbar nên tất cả điều đó có nghĩa là cấu trúc lõi sắt rắn của Trái Đất còn chưa xác định được chính xác.

Để chế tạo thép là một hỗn hợp của sắt và cacbon cần phải biết giản đồ pha của hỗn hợp này. H.6.11 chỉ ra một biểu diễn đơn giản hóa của giản đồ này. Để tạo hỗn hợp của cacbon trên 2%, kim loại là gang sắt. Nó có điểm nóng chảy thấp hơn so với thép. Mặt khác, nó rất cứng và dễ gãy. Điểm nóng chảy thấp nhất

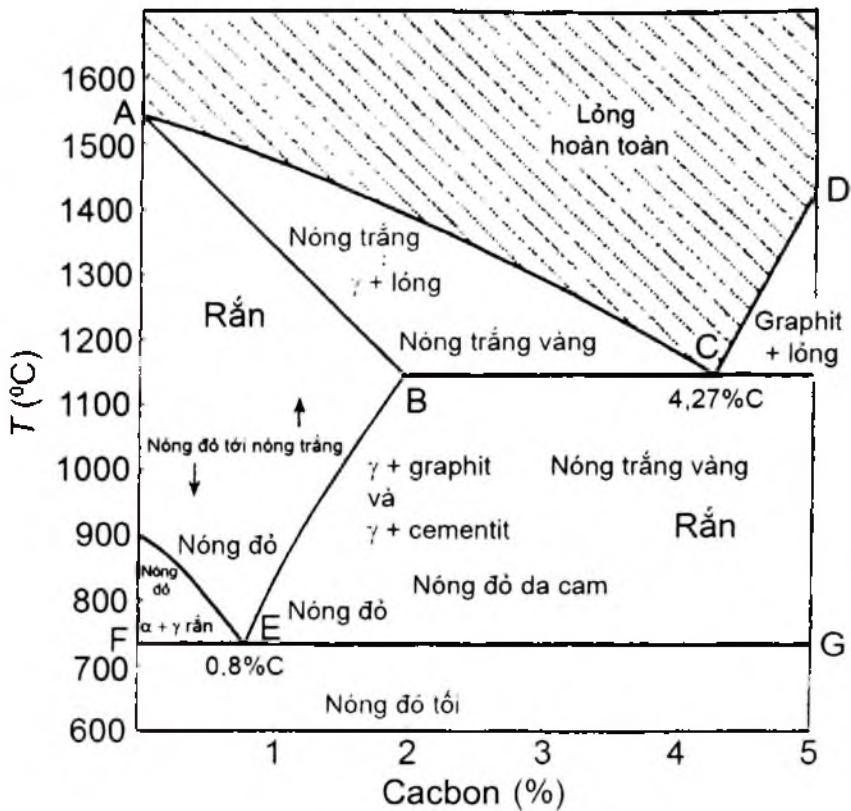
ứng với thành phần có 4,27% cacbon. Nó được gọi là *thành phần cung tinh* (*eutectic*) và nóng chảy ở 1152°C . Thành phần này vẫn được duy trì cho đến khi nguội. Nó không còn là thép làm lò sưởi giống như *gang thỏi*. Mạng α tâm diện rộng hơn mạng γ tâm khói và do đó chứa nhiều nguyên tử cacbon hơn. γ -Fe với cacbon trong dung dịch được gọi là *austenit*. α -Fe với cacbon trong dung dịch được gọi là *ferit*. Ở dưới 730°C , austenit không thể tồn tại ở trạng thái cân bằng. Khi làm nguội chậm, thép với hàm lượng cacbon dưới 0,8% lúc đầu trở thành một hỗn hợp của austenit và sắt và ở 730°C đột ngột thay đổi thành một sự kết hợp của ferit và một cấu trúc gọi là *peclit*. Peclit bao gồm các tấm mỏng của sắt và cacbit sắt (Fe_3C). Thép austenit chỉ có thể chế tạo được bằng sự làm nguội nhanh gọi là *sự tôi*.



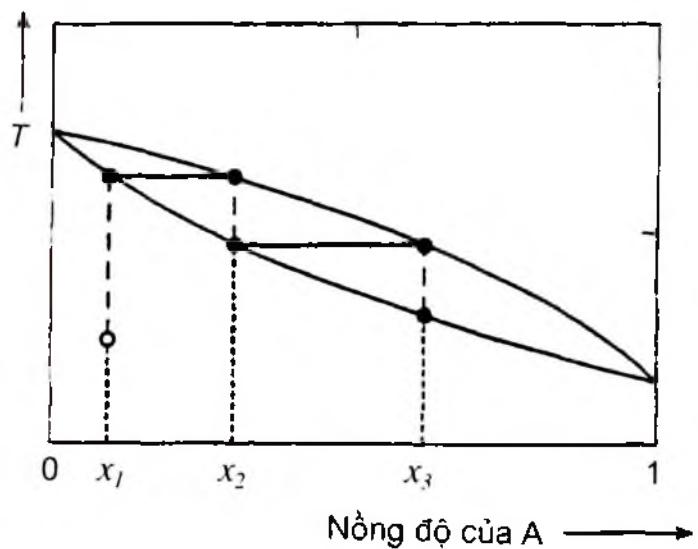
Hình 6.9. Giản đồ pha của sắt trong đó có các pha lập phương tâm diện (fcc), lập phương tâm khói (bcc) và lục giác xếp chật (hcp)



Hình 6.10. Các cấu trúc khác nhau của tinh thể



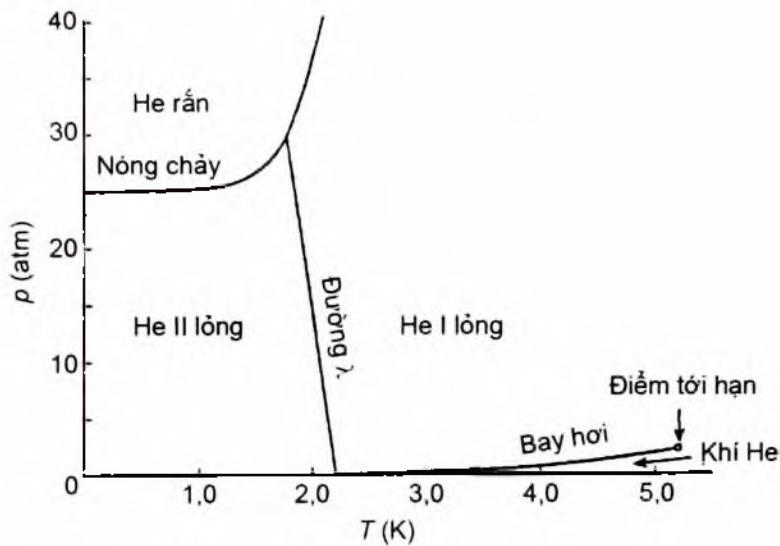
Hình 6.11. Giản đồ pha của thép



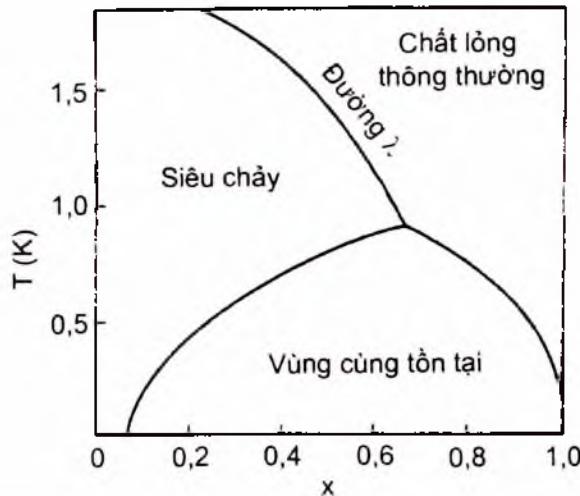
Hình 6.12. Giản đồ pha của hai chất lỏng có thể trộn lẫn với nhau hoàn toàn

Nói chung, người ta đặc biệt quan tâm đến giản đồ pha của các hỗn hợp. Chẳng hạn như xét giản đồ pha đối với một hỗn hợp của hai chất lỏng A và B có thể trộn lẫn với nhau hoàn toàn. Ta có thể biểu diễn điểm sôi như một hàm của nồng độ x là lượng phân đoạn của chất lỏng A . Hơi sẽ nhiều hơn ở trong thành phần dễ bay hơi hơn. Khi giả thiết rằng đó là A , nồng độ hơi được dịch chuyển về phía bên phải như chỉ ra bởi đường cong trên ở H.6.12. Nay giờ khi cho hỗn hợp sôi bắt đầu với một nồng độ x_1 như chỉ ra, hơi sẽ nhiều hơn ở trong A . Do đó, $x_2 > x_1$. Hơi có thể bị hút ra và ngưng tụ. Hỗn hợp chất lỏng thu được khi đó có nồng độ x_2 của A cao hơn. Bằng cách lặp lại quá trình trên, người ta thu được các hỗn hợp với nồng độ x_3 , v.v... và cuối cùng thu được chất A gần như tinh khiết. Quá trình này được gọi là *sự chưng cất phân đoạn*. Tuy nhiên, không phải toàn bộ các hỗn hợp đều có giản đồ pha như trên H.6.12. Vì thế, không phải luôn luôn có thể thực hiện được sự chưng cất phân đoạn.

Một giản đồ pha đặc biệt là giản đồ pha đối với hêli (H.6.13). Nó có tính chất khác thường là không có pha rắn ở các áp suất dưới 26 atm. Chất lỏng trở thành *chất siêu chảy* ở các nhiệt độ ở dưới đường λ . Tính siêu chảy có nghĩa là chất lỏng chảy không có độ nhớt, nghĩa là nó có thể chảy qua khe hở nhỏ nhất mà không gặp bất cứ cản trở nào. Hêli siêu chảy được gọi là *He-II*. Nó có nhiều tính chất đặc biệt. Dáng điệu khác thường của hêli là do bản chất lượng tử của chất lỏng này. Các nguyên tử hêli nhẹ đến mức chuyển động điểm không của chúng có thể so sánh với chuyển động nhiệt ở các nhiệt độ thấp. Điều này ngăn cản hêli kết tinh ở áp suất thông thường. Thực tế là có một sự khác biệt quan trọng giữa hai đồng vị của hêli là ^3He và ^4He . ^3He là một chất lỏng Fermi và không trở thành siêu chảy cho đến khi nhiệt độ tiến đến các giá trị thấp hơn nhiều. Người ta đặc biệt quan tâm đến hỗn hợp của ^3He và ^4He (H.6.14). Không giống với các hỗn hợp đồng vị khác, hai đồng vị này không thể trộn với nhau một cách tùy ý ở các nhiệt độ thấp. Ở dưới 0,87 K, hỗn hợp tách ra thành một pha giàu ^3He và một pha nghèo ^3He . Pha giàu ^3He nằm trên pha nghèo ^3He do sự khác nhau mật độ. Pha nghèo ^3He (pha pha loãng) còn chứa một lượng nhỏ nhưng khác không của ^3He thậm chí khi nhiệt độ tiến đến 0 K. Đó là nguyên lí hoạt động của *máy lạnh pha loãng* được sử dụng phổ biến để đạt được các nhiệt độ rất thấp.



Hình 6.13. Giản đồ pha của héli



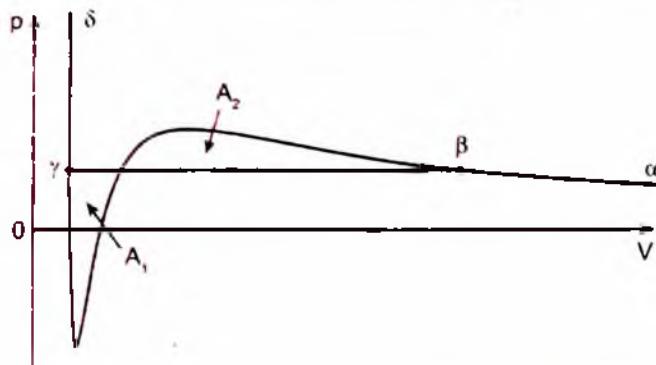
Hình 6.14. Giản đồ pha của các hỗn hợp lỏng của ^3He và ^4He

6.2. Khí thực van der Waals

Các đường đẳng nhiệt tương ứng với phương trình trạng thái van der Waals (2.78) được gọi là các đường đẳng nhiệt van der Waals và được biểu diễn trên H.2.4. Các đường này không phải là các đường đơn điệu giảm ở các nhiệt độ thấp, nghĩa là tồn tại nhiệt độ tới hạn $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ sao cho khi $T > T_c, \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$. Về mặt toán học có thể chứng minh được rằng áp suất là một hàm không tăng của thể tích

(riêng) ở nhiệt độ không đổi, nghĩa là $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \leq 0$ bất cứ khi nào tồn tại đạo hàm này.

Như vậy, các đường đẳng nhiệt ở các nhiệt độ thấp không thỏa mãn điều đó. Vì thế, các đường đẳng nhiệt van der Waals không bền. Maxwell đã tìm cách khắc phục vấn đề này. Ông đề xuất thay một phần đường đẳng nhiệt bằng một đoạn nằm ngang theo một cách sao cho các diện tích A_1 và A_2 bằng nhau (H.6.15).



Hình 6.15. Thiết kế diện tích bằng nhau của Maxwell

Đoạn nằm ngang có thể được giải thích như là sự chuyển pha từ hơi sang chất lỏng. Có thể xác định các hằng số a và b trong phương trình van der Waals từ một sự làm khớp phương trình này với các giá trị thực nghiệm đối với các nhiệt độ ở trên T_c hoặc từ một so sánh với lực hút giữa các phân tử hoặc các nguyên tử của chất khí. Nếu biết a và b có thể tính được T_c . Chẳng hạn như đối với héli, $a \approx 0,0004 \text{ Jm}^3 \text{ mol}^{-2}$, $b \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ và từ đó suy ra $T_c \approx 7 \text{ K}$. Đó là một phép gần đúng hợp lí với giá trị thực $T_c = 5,2 \text{ K}$. Nó cung cấp cho Kamerlingh Onnes một chỉ dẫn tốt để làm lạnh héli khi ông lần đầu tiên thành công trong việc hoá lỏng héli năm 1902. Các giá trị chính xác hiện nay của a và b là $a \approx 0,00346 \text{ Jm}^3 \text{ mol}^{-2}$, $b \approx 2,38 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Để chứng minh thiết kế diện tích bằng nhau của Maxwell, ta xét thế Gibbs ứng với một đơn vị thể tích có vi phân là $dg = -sdT + vdp$. Khi lấy tích phân nó theo đường đẳng nhiệt từ α đến β , ta thu được

$$g_\beta - g_\alpha = \int_a^\beta v(p) dp. \quad (6.17)$$

Lưu ý rằng tích phân này được lấy theo tọa độ thẳng đứng trên H.6.15 sao cho nó biểu diễn diện tích tới bên phải của đồ thị giữa α và β . Tương tự,

$$g_\gamma - g_\alpha = \int_{\alpha}^{\gamma} v(p) dp. \quad (6.18)$$

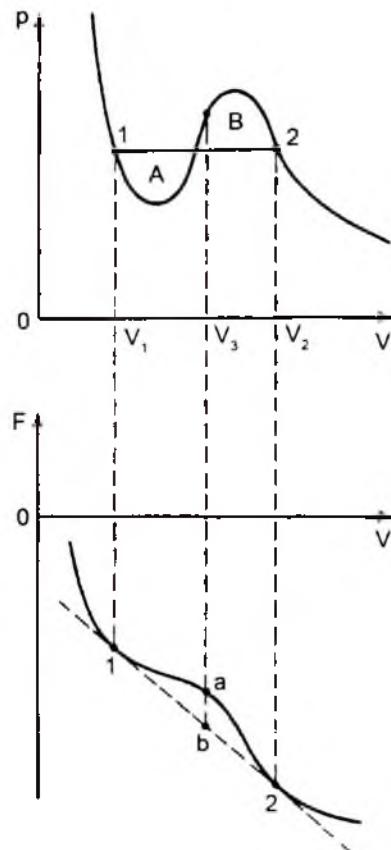
Ở đây, tích phân cũng được lấy theo đường đẳng nhiệt van der Waals từ α đến γ . Trong trường hợp này, khi đồ thị uốn cong lên trên, diện tích cần phải lấy dấu dương. Còn khi đồ thị uốn cong xuống dưới, diện tích cần phải lấy dấu âm. Do đó,

$$g_\gamma - g_\alpha = \int_{\alpha}^{\gamma} v(p) dp. = A_2 - A_1. \quad (6.19)$$

Như vậy, nếu $A_2 > A_1$ thì khi đó, β sẽ là trạng thái cân bằng bền trong khi nếu $A_1 > A_2$ thì khi đó γ sẽ là trạng thái cân bằng bền. Nếu $A_1 = A_2$ thì cả hai pha có thể cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng.

Có thể đưa ra một cách chứng minh khác đối với thiết kế Maxwell. Có thể có hay không hai trạng thái khác nhau của khí thực van der Waals cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng. Khi đó, hai trạng thái này phải có cùng p và T . Các trạng thái này giống như các trạng thái ở các thể tích V_1, V_2, V_3 trên H.2.4. Tiếp theo, ta áp dụng nguyên lý cực tiểu của năng lượng tự do. Giả sử nhiệt độ và thể tích tổng cộng của hệ được giữ cố định. Khi đó, ta giả thiết rằng hệ ở trong một pha đồng nhất hoặc bao gồm hơn một pha. Trạng thái có năng lượng tự do thấp hơn là trạng thái cân bằng. Có thể tính năng lượng tự do bằng cách lấy tích phân $-pdV$ dọc theo một đường đẳng nhiệt (ddn)

$$F(T, V) = - \int_{ddn} pdV. \quad (6.20)$$



Hình 6.16. Thiết kế Maxwell

Có thể làm điều đó bằng đồ thị như trên H.6.16. Các trạng thái 1 và 2 có thể cùng tồn tại vì chúng có cùng p và T . Hơn nữa, điểm b nằm giữa 1 và 2 trên tiếp tuyến chung đi qua 1 và 2 biểu diễn một trạng thái trong đó một phần hệ ở trạng thái 1 và một phần hệ ở trạng thái 2. Điều đó là vì năng lượng tự do của trạng thái này là một sự kết hợp tuyến tính đối với các năng lượng tự do của các trạng thái 1 và 2. Điểm b nằm thấp hơn điểm a biểu diễn năng lượng tự do của một hệ đồng nhất ở cùng T và V . Do đó, trạng thái b ứng với trường hợp tách pha và là trạng thái cân bằng. Như vậy, giữa các điểm 1 và 2 trên đường đẳng nhiệt hệ bị tách thành hai pha với áp suất duy trì không đổi. Nói cách khác, hệ trải qua một chuyển pha loại I. Trong giản đồ $p-V$, các điểm 1 và 2 ở các vị trí sao cho các diện tích A và B bằng nhau. Để chứng minh điều đó, ta viết tất cả các điều kiện xác định 1 và 2

$$-\frac{\partial F}{\partial V_1} = -\frac{\partial F}{\partial V_2} \quad (\text{áp suất bằng nhau}),$$

$$\frac{F_2 - F_1}{V_2 - V_1} = \frac{\partial F}{\partial V_1} \quad (\text{tiếp tuyến chung}).$$

Từ đó suy ra

$$\left(-\frac{\partial F}{\partial V_1} \right) (V_2 - V_1) = -(F_2 - F_1)$$

hay

$$p_1 (V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Ý nghĩa hình học của biểu thức này là $A = B$. Thiết kế Maxwell chỉ ra rằng ta thu được một phương trình trạng thái nhạy hơn nhiều khi ta bao hàm khả năng hệ có thể tách thành hai pha.

Nếu đặt

$$\bar{p} = \frac{p}{p_c}, \bar{T} = \frac{T}{T_c}, \bar{V} = \frac{V}{V_c}, \quad (6.21)$$

trong đó p_c, T_c và V_c tương ứng là áp suất, nhiệt độ và thể tích tại điểm tối hạn thì khi đó phương trình van der Waals trở thành

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{V}^2} \right) \left(\bar{V} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \bar{T}. \quad (6.22)$$

Đó là một phương trình đặc biệt vì nó không chứa tường minh bất cứ hằng số nào đặc trưng cho một chất. Nếu phương trình van der Waals là chính xác thì (6.22) sẽ đúng cho mọi chất. Điều khẳng định là phương trình trạng thái khi biểu diễn theo \bar{p}, \bar{T} và \bar{V} là một phương trình phổ biến có giá trị đối với mọi chất được gọi là *định luật của các trạng thái tương ứng*.

6.3. Hiện tượng từ

Các chất rắn có thể thể hiện những tính chất từ khác nhau. Vì thế, người ta phân loại các vật liệu từ thành chất nghịch từ, chất thuận từ, chất sắt từ, chất phản sắt từ và chất feri từ. Dưới đây ta chỉ xem xét chất thuận từ và chất sắt từ.

Mỗi một chất rắn trở nên có từ tính khi nó được đặt trong từ trường \bar{H} . Điều đó có nghĩa là các mômen lưỡng cực từ vi mô bên trong có xu hướng chỉ theo một hướng nào đó đối với từ trường ngoài \bar{H} . Mômen từ toàn phần ứng với một đơn vị thể tích, nghĩa là tổng vectơ của tất cả các mômen từ bên trong chia cho thể tích được gọi là *độ từ hoá \bar{m}* . Nếu \bar{m} có cùng hướng với trường tác dụng thì vật liệu được gọi là *chất thuận từ*, còn nếu nó ngược hướng với trường thì vật liệu là *chất nghịch từ*. Nam châm thông thường có từ tính ($\bar{m} \neq 0$) ngay cả khi nó không ở trong từ trường. Nó đã bị từ hoá một cách tự phát. Hiện tượng này được gọi là *hiện tượng sắt từ*.

Đại lượng

$$\bar{B} = \mu_0 (\bar{H} + \bar{m}) \quad (6.23)$$

xác định lực trên một diện tích chuyển động giả định trong vật liệu. Nó được gọi là *cảm ứng từ*. $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$ là một hằng số tuyệt đối. **Đại lượng**

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial H} \quad (6.24)$$

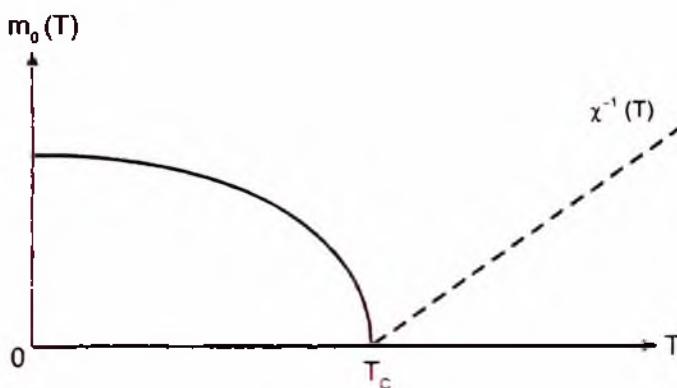
được gọi là *độ cảm*. Trong hầu hết các trường hợp, độ từ hoá cùng hướng hoặc ngược hướng với trường tác dụng. Do đó, χ là một vô hướng. Tuy nhiên, trong trường hợp tổng quát, χ là một tensor. Do độ cảm phụ thuộc vào nhiệt độ nên ở đây ta có thể sử dụng nhiệt động lực học. Nhiều muối thuận từ như CoCl_2 , FeSO_4 , GdSO_4 , Ga_2O_3 , Na, Mo tuân theo *định luật Curie*

$$\chi(T) = \frac{C}{T} \quad (6.25)$$

ở nhiệt độ rất thấp. Ở đây C là hằng số. Vì thế, các vật liệu này rất thích hợp cho phép đo nhiệt độ thấp.

Độ từ hóa trường không $m_0(T)$ của một nam châm sắt cũng phụ thuộc vào nhiệt độ (xem H.6.17). Thực tế là ở trên một nhiệt độ tới hạn nào đó gọi là *nhiệt độ Curie* T_c , $m_0(T)$ biến mất và vật liệu trở thành chất thuận từ thỏa mãn định luật Curie tổng quát hay *định luật Curie-Weiss*

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_c}. \quad (6.26)$$

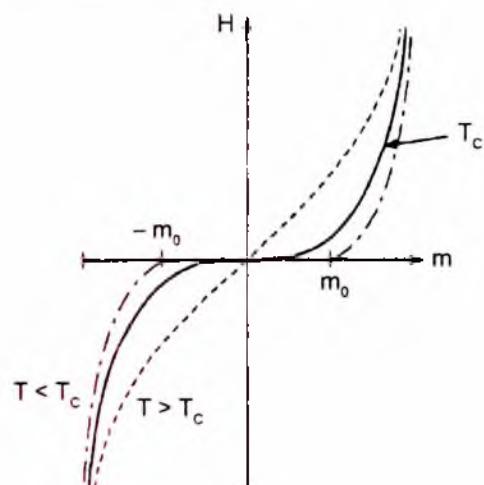


Hình 6.17. Độ từ hóa vĩnh cửu $m_0(T)$ và nghịch đảo độ cảm của một nam châm sắt

Dáng điệu chung của $m_0(T)$ và định luật Curie-Weiss (6.26) được kết hợp trên H.6.17.

Các đường đẳng nhiệt trong không gian $m-H$ được mô tả trên H.6.18. Hình vẽ này chỉ ra một sự tương tự rõ rệt với giản đồ $p-V$ của một sự chuyển pha khí - lỏng. Sự xuất hiện độ từ hóa tự phát là một ví dụ khác của sự chuyển pha. Từ trường H tương ứng với áp suất p và độ từ hóa m tương ứng với mật độ ρ .

Các nam châm sắt thực thể hiện *tính trễ*. Điều này có nghĩa là khi một vật liệu sắt bị từ hóa trong một từ trường ngoài tăng lên, độ từ hóa của vật liệu này như trên H.6.18 nhưng sau đó khi bỏ từ trường ngoài, độ từ hóa không quay về không. Độ từ hóa dư này chỉ triệt tiêu



Hình 6.18. Sự phụ thuộc của độ từ hóa vào từ trường của một nam châm điện lý tưởng (không có sự trễ)

khi tác dụng từ trường ngoài theo hướng ngược lại. Hiệu ứng này gây ra bởi một nam châm thực không đồng nhất mà bao gồm các miền nhỏ bị từ hoá một cách độc lập.

Công do hệ từ thực hiện được gọi là *công từ*. Công từ nguyên tố được cho bởi

$$\delta A = -\mu_0 \bar{M} \cdot d\bar{H}, \quad (6.27)$$

trong đó

$$\bar{M} = \bar{n}V \quad (6.28)$$

là mômen từ toàn phần. Điều này rút ra từ thực tế là năng lượng của một lưỡng cực từ $\bar{\mu}$ ở trong từ trường \bar{H} được cho bởi $-\mu_0 \bar{\mu} \cdot \bar{H}$.

Một biểu thức khác của công từ là

$$\delta A = \mu_0 \bar{H} \cdot d\bar{M}. \quad (6.29)$$

(6.27) và (6.29) không tương đương với nhau và chúng được áp dụng cho các trường hợp khác nhau. Trong lúc (6.27) bao hàm sự tăng thêm năng cần để đem mẫu vào trong từ trường ngoài \bar{H} thì (6.29) chỉ liên quan đến công cần để tăng độ từ hoá của mẫu.

Từ nguyên lí thứ nhất và (6.27) suy ra

$$dU = \delta Q - \mu_0 M \cdot dH. \quad (6.30)$$

Từ đó suy ra vi phân năng lượng tự do ứng với một đơn vị thể tích

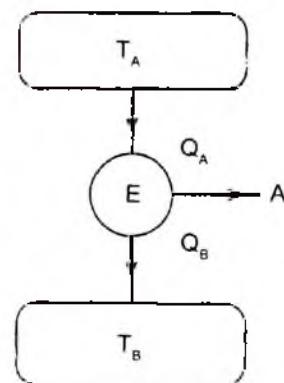
$$df = -s dT - \mu_0 m \cdot dH. \quad (6.31)$$

Trong (6.30) và (6.31), \bar{M} và \bar{H} cùng hướng và có thể coi là các vô hướng. Đó là các công thức chính để nghiên cứu nhiệt động lực học đối với hiện tượng từ.

6.4. Động cơ nhiệt, bơm nhiệt lượng, máy lạnh và sự hoà lỏng chất khí

6.4.1. Động cơ nhiệt

Một ứng dụng quan trọng của nhiệt động lực học là nghiên cứu hoạt động của các động cơ nhiệt trong đó đặc biệt là động cơ hơi nước, chẳng hạn như động cơ ôtô, máy lạnh và tuabin hơi nước trong các nhà máy điện. Nguyên lí hoạt động của một động cơ nhiệt được mô tả bằng sơ đồ như trên H.6.19. Nhiệt lượng Q_A do một nguồn nhiệt ở nhiệt độ T_A cung



Hình 6.19. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của một động cơ nhiệt

cấp cho động cơ E . Động cơ chuyển đổi một phần nhiệt lượng này thành công có ích A và thải nhiệt lượng dư Q_B cho nguồn nhiệt thứ hai ở nhiệt độ T_B . Do đó,

$$A = Q_A - Q_B. \quad (6.32)$$

Hiệu suất của động cơ được định nghĩa là

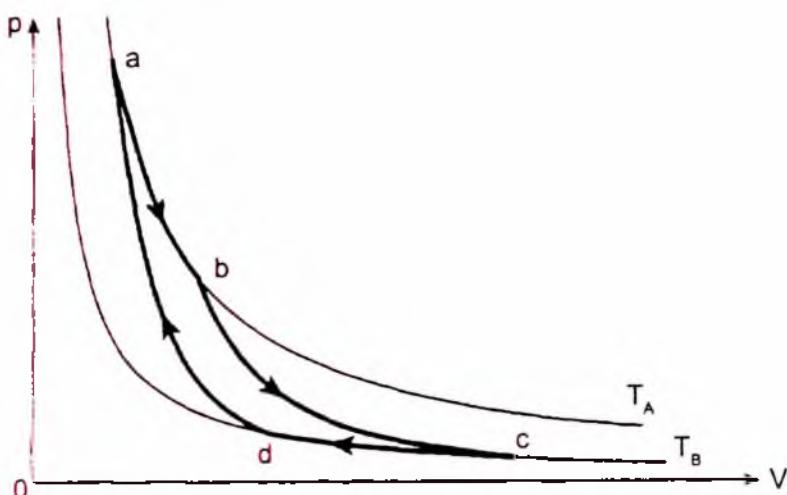
$$\eta = \frac{A}{Q_A}. \quad (6.33)$$

Rõ ràng là $\eta \leq 1$ nhưng nguyên lý thứ hai cho một giới hạn hiệu suất chính xác hơn. Thực vậy, do

$$\Delta S = -\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} \geq 0 \quad (6.34)$$

nên

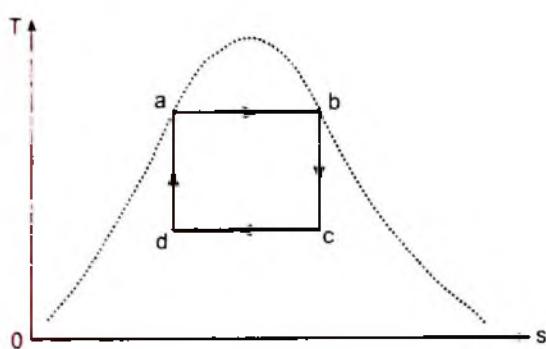
$$\eta \leq 1 - \frac{T_B}{T_A} \equiv \eta_C. \quad (6.35)$$



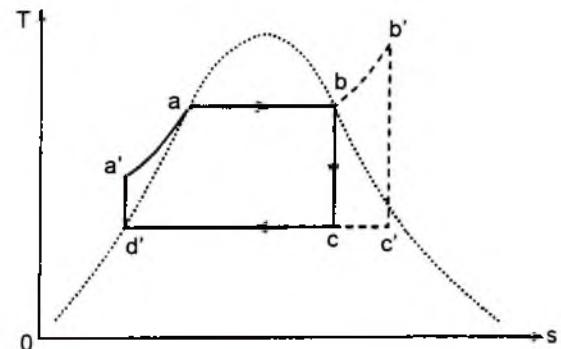
Hình 6.20. Chu trình Carnot trong một chất khí lí tưởng

Hiệu suất có thể đạt được giá trị cực đại η_C được gọi là *hiệu suất Carnot*. Từ đó suy ra các động cơ hiệu quả nhất là các động cơ thuận nghịch ứng với $\Delta S = 0$. Một ví dụ về quá trình trong đó đạt được hiệu suất Carnot là *chu trình Carnot* (H.6.20). Trong chu trình này, ab và cd là các đường đẳng nhiệt, bc và da là các đường đoạn nhiệt. Trong thực tế rất khó thực hiện được chu trình này. Các nhà máy điện có ý nghĩa thực tế nhất sử dụng hơi nước làm chất lỏng truyền lực. Khi

đó, chu trình có thể xảy ra bên trong vùng cùng tồn tại của hơi nước và nước lỏng gọi là *hở ẩm*. Có thể dễ dàng hơn nhiều để giữ nhiệt độ không đổi trong quá trình truyền nhiệt giống như sự bay hơi xảy ra ở nhiệt độ không đổi. Chu trình được biểu diễn thuận tiện nhất trong giản đồ $T-s$ (H.6.21).



Hình 6.21. Chu trình Carnot trong vùng cùng tồn tại của một chất lỏng



Hình 6.22. Chu trình Rankine của một động cơ nhiệt

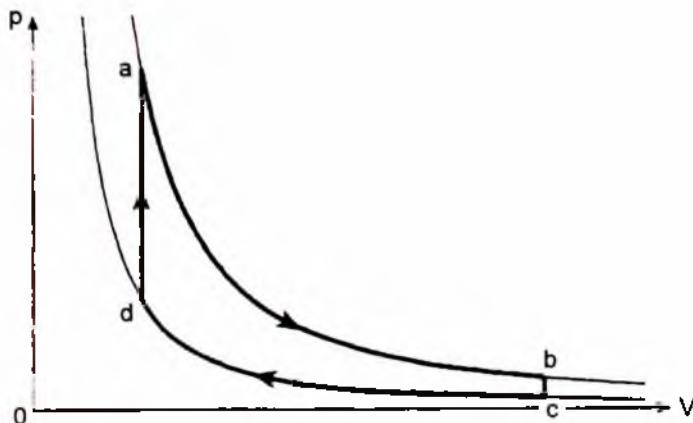
Thực tế là chu trình thực sử dụng trong các nhà máy điện phức tạp hơn nhiều. Xét hai biến thể quan trọng nhất. Trước hết, thuận tiện hơn nhiều nếu hoàn thành việc ngưng tụ hơi nước từ c đến d' (xem H.6.22) và sau đó sử dụng một bơm nén để tăng áp suất tới áp suất tại a' trong quá trình đẳng entrôpi $d'a'$. Đó là *chu trình Rankine*. Hiệu suất của nó thấp hơn hiệu suất Carnot nhưng công sinh ra ứng với một chu trình thì lớn hơn.

Một biến thể khác nhằm đun nóng hơi nước hơn nữa từ b đến b' trong một bộ ống thứ hai ở bên trong nồi hơi. Nó sử dụng nhiệt thoát ra với khói thải từ ống khói. Hơn nữa, nó làm giảm lượng phân ngưng trong tuabin. Phân ngưng này sẽ mài mòn và xé rách các cánh tuabin. *Chu trình Rankine với sự nung quá nhiệt* được chỉ ra bởi đường đứt nét trên H.6.22.

Một ví dụ khác của động cơ nhiệt là động cơ ôtô. Trong thực tế, đó là một *động cơ đốt trong* trong đó nhiên liệu được trộn với chất lỏng truyền lực. Điều này đem lại thuận lợi là có thể đạt được các nhiệt độ cao hơn. Nó còn là một phép gần đúng hợp lí để bỏ qua sự thay đổi hỗn hợp nhiên liệu và để giả thiết rằng chu trình của chất lỏng truyền lực có thể được biểu diễn trên giản đồ $p-V$. Một dạng lí tưởng của chu trình này là *chu trình Otto* (H.6.23). Trong chu trình này, ab và cd là các đường đoạn nhiệt, bc và da là các đường đẳng tích. Hiệu suất của chu trình Otto được cho bởi

$$\eta_{Otto} = 1 - \frac{T_b}{T_a} = 1 - \frac{1}{r_v^{\gamma-1}} < 1 - \frac{T_c}{T_a}, \quad (6.36)$$

trong đó $r_v = \frac{V_c}{V_d}$ là *tỉ số nén*.



Hình 6.23. Chu trình Otto

6.4.2. Máy lạnh và bơm nhiệt lượng

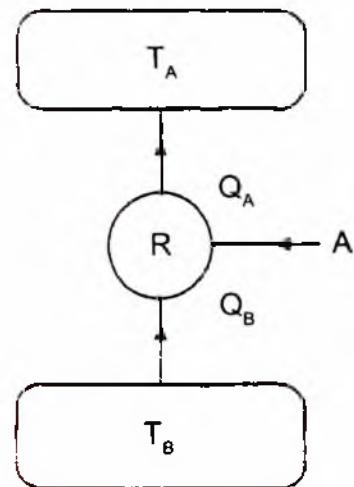
Một máy lạnh là sự đảo ngược của một động cơ nhiệt (H.6.24). Nó sử dụng công để lấy nhiệt ra khỏi một vật lạnh bằng cách cung cấp nhiệt cho một nguồn nhiệt. Trong trường hợp này, thông số quan trọng là *hiệu suất* (hay *hệ số đặc tính*)

$$CP = \frac{Q_B}{A}. \quad (6.37)$$

CP có thể lớn hơn 1. Trong trường hợp của một máy lạnh thuận nghịch đơn giản được biểu diễn bởi một chu trình Carnot ngược (H.6.21 với các mũi tên ngược lại),

$$CP_m = \frac{T_B}{T_A - T_B}. \quad (6.38)$$

Một máy lạnh cũng có thể được sử dụng như một *bơm nhiệt lượng* bằng cách dùng nhiệt bị đẩy ra (từ d đến c trên H.6.21). Điều này có hiệu quả hơn một lò sấy thông thường nhưng nó hiếm khi được sử dụng.



Hình 6.24. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của một máy lạnh

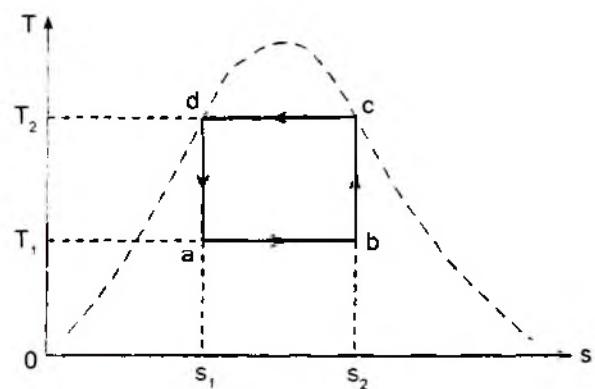
Máy lạnh sử dụng ẩn nhiệt do môi trường cung cấp khi một chất lỏng bay hơi. Rõ ràng là chất lỏng này là một chất lỏng dễ bay hơi. Các máy lạnh trước đây sử dụng amoniac nguy hiểm nhưng sau đó amoniac được thay thế bởi cloroflоро cacbon (CFC). Khi CFC an toàn hơn nhưng lại có hại đối với tầng ôzôn. Thiết kế có hiệu quả nhất của một máy lạnh là một động cơ Carnot hoạt động theo chiều ngược. Trong giản đồ p - V , chu trình của động cơ này được mô tả bằng cách đảo ngược các mũi tên trên H.6.20 và được biểu diễn thuận tiện hơn trong giản đồ T - s . Chất truyền lực là một chất lỏng ở trạng thái cân bằng với hơi của nó. Hơi này thường được gọi là *hở ẩm*. Chu trình nằm ở trong vùng cùng tồn tại của giản đồ trên H.6.25. Trong giản đồ này, đường cong cùng tồn tại được chỉ ra bởi đường cong đứt nét. Các phần ab và cd của chu trình là các đường đẳng nhiệt. Các phần bc và da là các đường đoạn nhiệt chuẩn tinh và do đó là các đường đẳng entrôpi. Trong quá trình ab , chất lỏng bay hơi và nhiệt lượng được lấy từ môi trường, nghĩa là bên trong máy lạnh. Trong quá trình bc , chất lỏng bị nén đoạn nhiệt chuẩn tinh trong một máy nén. Nhiệt độ tăng và chất lỏng còn lại bay hơi để trở thành hơi khô bão hòa tại c . Trong quá trình cd , chất lỏng ngưng tụ trong một bộ ngưng ở bên ngoài máy lạnh và trong quá trình da , chất lỏng dãn nở và bay hơi một phần. Nhiệt lượng nhận được bởi 1 mol chất lỏng trong quá trình bay hơi ab được cho bởi

$$q_{ab} = T_1 \Delta s, \quad (6.39)$$

trong đó $\Delta s = s_2 - s_1$. Tương tự, trong quá trình ngưng tụ, nhiệt lượng thoát ra là $q_{cd} = T_2 \Delta s$. Nhiệt lượng nhận được trong chu trình là $q = q_{ab} - q_{cd} = (T_1 - T_2) \Delta s$. Theo nguyên lý thứ nhất, $q + w = 0$. Công sinh ra trên chất lỏng là $w = (T_2 - T_1) \Delta s$ và do đó, hiệu suất

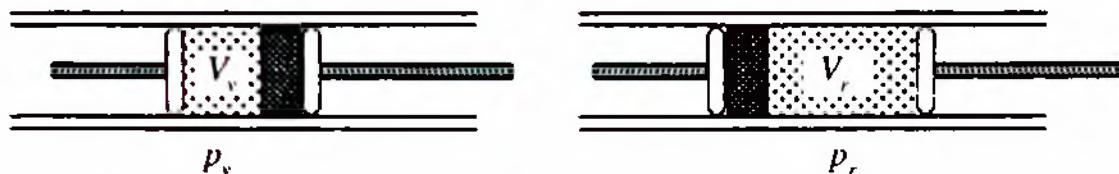
$$CP_m = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \quad (6.40)$$

Chu trình Carnot không có tính thực tế vì cần phải có hai bơm là bơm nén và bơm dãn. Do đó, người ta đơn giản hóa máy lạnh và thay xilanh dãn bằng



Hình 6.25. Một chu trình của máy lạnh lí tưởng

van tiết lưu (H.6.26). Một van tiết lưu là một nút xốp hoặc đơn giản là một phần hẹp trong ống tạo ra một chênh lệch áp suất qua van. Có sự *chảy rỗi* trong chất lỏng sao cho quá trình tiết lưu là quá trình không thuận nghịch. Ta chỉ xét các trạng thái cân bằng đầu và cuối. Có thể giả thiết không có trao đổi nhiệt với môi trường xung quanh và các áp suất trên mỗi một phía của van (p_v và p_r) gần như không đổi trong một quá trình hoạt động liên tục.



Hình 6.26. Van tiết lưu

Khi một thể tích V_v của chất lỏng bị đẩy qua van, cần sinh ra một công $W_v = p_v V_v$ để đẩy nó vào trong van. Mặt khác, khi nó thoát ra ở phía khác của van, chất lỏng dần nở đến một thể tích V_r và thực hiện công $W_r = p_r V_r$. Vì không có trao đổi nhiệt, sự thay đổi nội năng cần phải bằng công tổng cộng thực hiện trên chất lỏng

$$\Delta U = W_v - W_r = p_v V_v - p_r V_r. \quad (6.41)$$

Entanpi riêng (entanpi ứng với 1 mol) không đổi trong quá trình tiết lưu

$$h = u + pv = const. \quad (6.42)$$

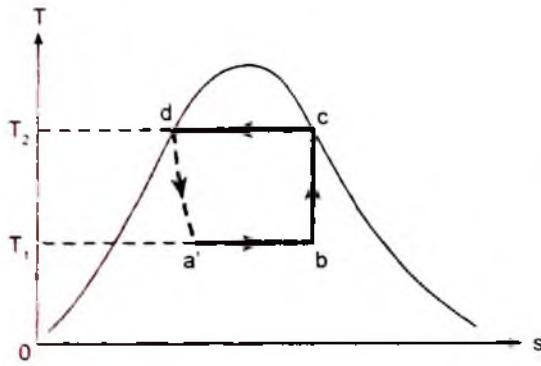
Sự thay đổi entrôpi trong quá trình tiết lưu được cho bởi

$$\Delta S = S_B - S_A = - \int_{P_A}^{P_B} \frac{v dp}{T}. \quad (6.43)$$

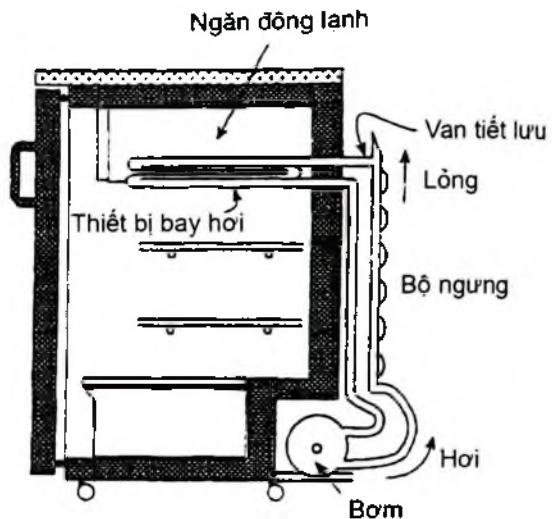
Trong trường hợp khí lí tưởng,

$$h = c_v T + R_n T = c_p T \quad (6.44)$$

và do đó quá trình tiết lưu là quá trình đẳng nhiệt và không sinh công. Tuy nhiên, nói chung cần thực hiện công và nhiệt độ giảm trong quá trình này. Chu trình làm lạnh đầy đủ được mô tả trên H.6.27. *da'* là quá trình tiết lưu và được chỉ ra bởi một đường cong đứt nét vì nó là một quá trình không chuẩn tinh. Hỗn hợp lỏng – hơi được luân chuyển bởi một bơm giống như trên H.6.28, trong đó chỉ ra các giai đoạn khác nhau của quá trình.



Hình 6.27. Chu trình làm lạnh với một van tiết lưu



Hình 6.28. Sơ đồ của một máy lạnh

Các giá trị entanpi và entrôpi ở trạng thái bão hòa, nghĩa là trên đường cùng tồn tại được lập bảng đối với các chất khác nhau. Khi đó trong thực tế, hiệu suất được tính như sau. Nhiệt lượng mà chất lỏng hấp thụ được trong quá trình bay hơi được cho bởi

$$q_{a'b} = h_b - h_{a'} = h_b - h_d. \quad (6.45)$$

Điều đó là do trong quá trình bay hơi, áp suất không đổi h_b được cho bởi

$$h_b = (1 - x_b)h_l + x_b h_g, \quad (6.46)$$

trong đó x_b là phần mol của hơi tại b , h_l và h_g là các mật độ entanpi (entanpi ứng với một đơn vị thể tích) của chất lỏng bão hòa và hơi ở cùng áp suất. x_b có thể được xác định từ công thức tương tự đối với entrôpi

$$s_b = s_c = (1 - x_b)s_l + x_b s_g \quad (6.47)$$

do s_c là mật độ entrôpi của một hơi bão hòa khô và được lập bảng. Công ứng với 1 mol thực hiện trên chất lỏng trong toàn bộ quá trình được cho bởi

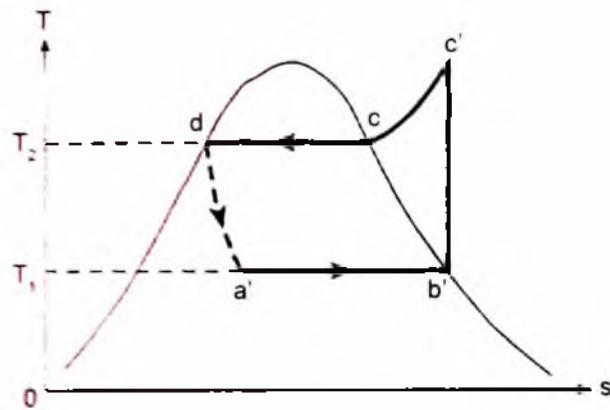
$$w = h_c - h_b. \quad (6.48)$$

Để chứng minh điều đó cần lưu ý rằng nhiệt lượng tổng cộng do 1 mol chất lỏng hấp thụ được trong cả chu trình bằng

$$q = q_v - q_i = (h_b - h_{a'}) - (h_c - h_d) = h_b - h_c \quad (6.49)$$

do quá trình tiết lưu là đoạn nhiệt (nhưng không đẳng entrôpi) và $h_a = h_d$. Vì u là một hàm trạng thái, $\Delta u = 0$ đối với một chu trình và do đó, $q + w = 0$. Điều này dẫn đến (6.48).

Quá trình ở trên còn chưa thực tế lắm. Chu trình thực tế có dạng như trên H.6.29. Sự bay hơi chất lỏng hoàn toàn từ a' đến b' có hai ưu điểm. Thứ nhất là nhiệt lượng thoát ra trong một chu trình là lớn hơn. Thứ hai là do không có chất lỏng đi vào bơm máy nén nên bơm dễ điều khiển hơn. Đường $c'c$ là đường đẳng áp.



Hình 6.29. Một chu trình làm lạnh thực tế

6.4.3. Sự hoá lỏng chất khí

Muốn hoá lỏng một chất khí, cần phải hạ nhiệt độ của nó xuống dưới nhiệt độ tối hạn. Đối với sự làm lạnh cuối cho một hơi ẩm có thể sử dụng một quá trình tiết lưu nhưng điều này không có hiệu quả đối với sự làm lạnh ban đầu của chất khí. Để chứng minh điều đó ta xét quá trình tiết lưu. Nếu coi h là hàm của các thông số p và T , ta có

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = -1. \quad (6.50)$$

Khi kết hợp với

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = c_p, \quad (6.51)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad (6.52)$$

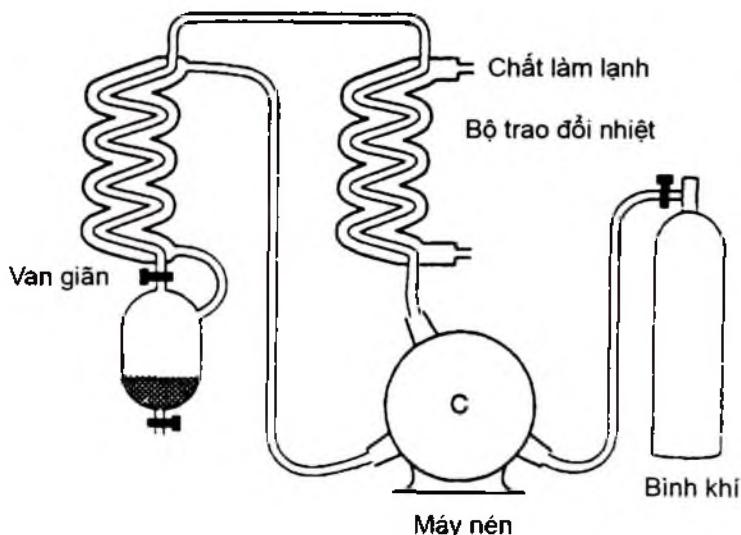
từ (6.50) suy ra

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right]. \quad (6.53)$$

Nói chung, biểu thức này mang dấu dương ở các nhiệt độ trung bình cho đến các nhiệt độ cao nhưng mang dấu âm ở các nhiệt độ thấp. Chẳng hạn như đối với một khí thực van der Waals, ta có

$$\Delta T \approx \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{k_B T} - b \right) \Delta p. \quad (6.54)$$

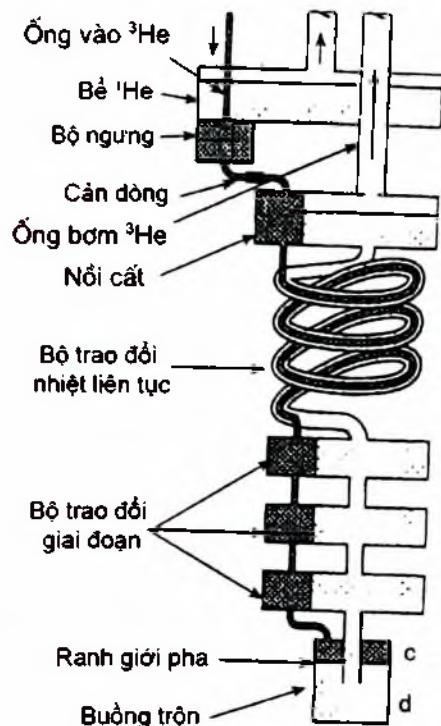
Nhiệt độ mà ở dưới nó $\Delta T < 0$ được gọi là *nhiệt độ đảo*. Việc hạ nhiệt độ của một chất khí bằng sự tiết lưu gọi là *hiệu ứng Joule-Thomson*. Đối với một số chất khí, đặc biệt là hêli và hidrô, nhiệt độ đảo thấp đến mức khí cần phải được làm lạnh trước với khí khác trong một bộ trao đổi nhiệt trước khi nó được tiết lưu. Thiết kế phổ biến nhất của một máy hóa lỏng là thiết kế của Linde. H.6.30 minh họa sơ đồ nguyên lý hoạt động của máy này. Khí cần hóa lỏng trước tiên được tinh chế (không chỉ ra trong hình vẽ) và sau đó được đưa vào máy nén C. Hơi nén thoát ra ở đỉnh và được làm lạnh trước trong một bộ trao đổi nhiệt. Khi đó, hơi đi vào bộ trao đổi nhiệt khác và ở đó nó được làm lạnh tiếp bởi hơi giữ ở trên chất lỏng trong bình chứa chất lỏng. Cuối cùng, nó được tiết lưu bởi một van dân nở và đi vào buồng chất lỏng. Sau một vài vòng luân chuyển, một phần hơi hóa lỏng. Hơi còn lại lại quay vòng qua bộ trao đổi nhiệt thứ hai và máy nén.



Hình 6.30. Máy hóa lỏng của Linde

Để đạt được những nhiệt độ cực thấp, người ta sử dụng các phương pháp khác. Một trong các phương pháp đó là tiến hành bơm tại một bể ^3He . Có thể tiến tới các nhiệt độ thấp nhất bằng sự khử từ đoạn nhiệt nhưng để quá trình bơm hoạt động

liên tục, người ta sử dụng một *máy lạnh pha loãng*. Thiết bị này dựa trên cơ sở các tính chất của hỗn hợp của ^3He và ^4He . Giản đồ pha của hỗn hợp này được chỉ ra trên H.6.14. Ở dưới $0,87\text{ K}$, hỗn hợp tách thành hai pha là pha đậm đặc được làm giàu ^3He và pha pha loãng làm nghèo ^3He . Ở các nhiệt độ rất thấp, pha đậm đặc hầu như là ^3He tinh khiết và pha pha loãng còn chứa gần 6,8% ^3He . ^4He trong pha pha loãng thực sự trơ đến mức pha này có dáng điệu giống như một khí loãng của các nguyên tử ^3He (hay khí Fermi). Tương tự với sự làm lạnh một chất lỏng thông thường bằng cách bơm hút hơi ra, trong máy lạnh pha loãng có thể tiến đến các nhiệt độ thấp hơn bằng cách đẩy các nguyên tử ^3He từ pha đậm đặc đến pha pha loãng. Có thể đạt được các nhiệt độ thấp đến 5 mK theo cách này. H.6.31 chỉ ra sơ đồ nguyên lý của một máy lạnh pha loãng. Trong thực tế, ^3He bị đẩy từ pha đậm đặc bởi ở trên đỉnh vì mật độ thấp hơn của nó đến pha loãng bằng cách bơm trên một bể ^3He gọi là nồi cất. Khí ^3He tới (H.6.31) được làm lạnh trước và hóa lỏng trong bộ ngưng gắn với một bể ^4He được giữ ở gần 1 K . Áp suất của ^3He được giữ đủ cao bằng một sự cản trở dòng chảy sao cho xảy ra sự ngưng tụ. Khi đó chất lỏng đi vào bộ trao đổi nhiệt với nồi cất, các bộ trao đổi nhiệt liên tục, các bộ trao đổi giai đoạn và cuối cùng là buồng trộn mà ở đó xảy ra sự tách pha. Sau khi đi qua ranh giới pha, các nguyên tử ^3He quay trở lại nồi cất. Trên đường đi của chúng qua các bộ trao đổi nhiệt, chúng làm lạnh chất lỏng tới. Hơi ở trên chất lỏng trong nồi cất hầu như là ^3He tinh khiết do điểm ngưng tụ thấp hơn của nó. Như vậy, bằng cách bơm trên chất lỏng, người ta thu được một luân chuyển ^3He . Bơm làm cho chất lỏng trong nồi cất trở nên nghèo ^3He . Điều này sinh ra một áp suất thấp thấp đẩy ^3He lên trên từ buồng trộn. Do công suất làm lạnh của máy lạnh gần như tỉ lệ với số mol ^3He đi qua ranh giới pha trong 1 giây nên một ưu điểm của máy lạnh pha loãng là việc nung nóng nồi cất bên ngoài làm tăng dòng chảy ^3He .



Hình 6.31. Máy lạnh pha loãng

6.5. Hiệu ứng bề mặt trong sự ngưng kết

Nếu nén một chất khí một cách đẳng nhiệt, giả sử nó bắt đầu ngưng tụ tại điểm O như c^h ra trên H.6.32. Nếu tiếp tục nén hệ, giả sử áp suất được giữ không đổi. Thực ra áp suất đổi khi di theo đường đứt nét trên hình này. Tuy nhiên, hệ không ở trong trạng thái cân bằng bền dọc theo đường đứt nét vì một sự rung nhẹ nhất sẽ đột ngột làm giảm áp suất tối áp suất hơi chính xác.

Tương tự, nếu một chất lỏng bị dãn nở qua điểm O' , áp suất đổi khi di theo đường cong đứt nét nhưng hệ cũng không phải ở trong một trạng thái cân bằng bền. Các hiện tượng này tương ứng gọi là *sự quá bão hoà* và *sự làm lạnh dưới nhiệt độ đóng băng*. Chúng tồn tại do các hiệu ứng bề mặt. Ta xét ảnh hưởng của các hiệu ứng này đến sự quá bão hoà.

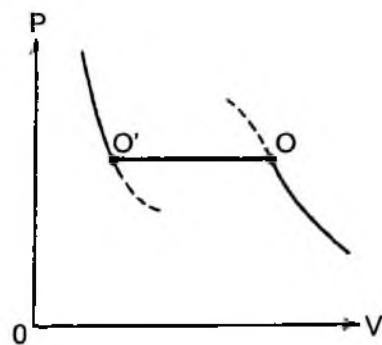
Áp suất hơi là áp suất mà tại đó một chất khí có thể cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng với một khối vô cùng lớn của chất lỏng riêng của nó. Kí hiệu áp suất này là $p_\infty(T)$. Mặt khác, áp suất mà tại đó một chất khí có thể cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng với một giọt hữu hạn có bán kính r của chất lỏng riêng của nó không phải là áp suất hơi $p_\infty(T)$ mà là một áp suất $p_r(T)$ cao hơn. Sự khác nhau giữa $p_\infty(T)$ và $p_r(T)$ là do sức căng bề mặt của giọt. Trước khi ta đưa ra một sự mô tả định tính đối với cơ chế ngưng kết, ta tính $p_r(T)$. Giả sử một giọt chất lỏng được đặt trong một môi trường ngoài và môi trường tác động một áp suất p lên giọt. Khi đó công sinh ra bởi giọt lên sự dãn nở được cho bởi

$$\delta A = -pdV + \sigma da, \quad (6.55)$$

trong đó da là sự tăng diện tích bề mặt của giọt và σ là hệ số sức căng bề mặt. Theo nguyên lý thứ nhất,

$$dU = \delta Q - pdV + \sigma da. \quad (6.56)$$

Khi lấy tích phân, ta thu được biểu thức đối với nội năng của một giọt có bán kính r như sau



Hình 6.32. *Sự quá bão hoà và sự làm lạnh dưới nhiệt độ đóng băng*

$$U = \frac{4}{3} \pi r^3 u_{\infty} + 4 \pi \sigma r^2, \quad (6.57)$$

trong đó u_{∞} là nội năng ứng với một đơn vị thể tích của một giọt vô hạn. Thế Gibbs tương ứng có dạng

$$G = \frac{4}{3} \pi r^3 g_{\infty} + 4 \pi \sigma r^2.$$

Xét một giọt có bán kính r ở trạng thái cân bằng với một chất khí ở nhiệt độ T và áp suất p . Đối với T và p đã cho, r cần phải có giá trị sao cho thế Gibbs tổng cộng của toàn bộ hệ có giá trị cực tiểu. Điều kiện này xác định một hệ thức giữa p và r đối với T đã cho. Giả sử M_1 là khối lượng của giọt và M_2 là khối lượng của chất khí. Thế Gibbs tổng cộng có dạng

$$G_{\infty} = M_2 g_2 + M_1 g_1 + 4 \pi \sigma r^2. \quad (6.58)$$

trong đó g_1 và g_2 tương ứng là thế hóa học của một khối khí vô hạn và thế hóa học của chất lỏng. Bây giờ ta tưởng tượng bán kính giọt thay đổi nhẹ do bay hơi sao cho $\Delta M_1 = -\Delta M_2$. Điều kiện cân bằng là

$$\Delta G_{\infty} = 0 = \Delta M_1 \left(-g_2 + g_1 + 8 \pi \sigma r \frac{\partial r}{\partial M_1} \right). \quad (6.59)$$

Do

$$\frac{\partial r}{\partial M_1} = \frac{1}{4 \pi \rho r^2}, \quad (6.60)$$

trong đó ρ là khối lượng riêng của giọt nên

$$g_2 - g_1 = \frac{2\sigma}{\rho r} \quad (6.61)$$

là điều kiện cân bằng. Khi lấy đạo hàm 2 về theo áp suất p của chất khí ở nhiệt độ không đổi và tính đến hệ thức Maxwell $\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho}$, ta thu được

$$\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho} = -\frac{2\sigma}{\rho r^2} \left(\frac{\partial r}{\partial p} \right)_T - \frac{2\sigma}{\rho^2 r} \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T, \quad (6.62)$$

trong đó ρ' là khối lượng riêng của chất khí. Giả sử chất khí đủ loãng để coi nó là khí lí tưởng. Do đó,

$$\rho' = \left(\frac{m}{k_B T} \right) p, \quad (6.63)$$

trong đó m là khối lượng của một nguyên tử khí. Hơn nữa, $\frac{1}{\rho}$ có thể bỏ qua so với $\frac{1}{\rho'}$ và $\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \approx 0$.

Do đó,

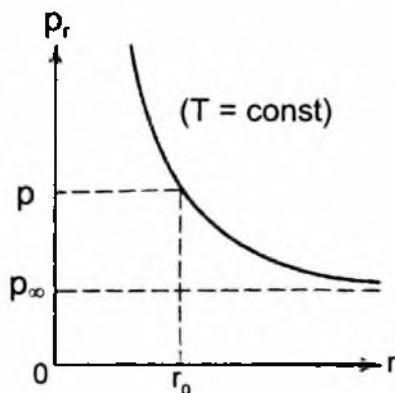
$$\left(\frac{\partial r}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{k_B T}{m} \right) \frac{\rho r^2}{2\sigma p}. \quad (6.64)$$

Khi lấy tích phân hai về phương trình này, ta tìm được p như là một hàm của r đối với một nhiệt độ đã cho

$$p_r(T) = p_\infty(T) \exp \left(\frac{2\sigma m}{\rho k_B T} \frac{1}{r} \right). \quad (6.65)$$

Đồ thị của hàm này được chỉ ra trên H.6.33.

Bây giờ ta có thể đưa ra một sự mô tả định tính về hiện tượng xảy ra khi một chất khí bắt đầu ngưng tụ. Theo (6.65), chỉ các giọt chất lỏng có bán kính r đã cho có thể tồn tại ở trạng thái cân bằng với chất khí ở T và p đã cho. Các giọt quá lớn đạt tới áp suất ngoài quá cao. Chúng có xu hướng làm giảm áp suất ngoài bằng cách thu thập hơi nhưng điều này làm chúng lớn hơn. Mặt khác, các giọt quá bé đạt được áp suất ngoài quá nhỏ. Chúng có xu hướng bay hơi nhưng điều này làm cho chúng nhỏ hơn và cuối cùng biến mất. Như vậy, trừ khi tất cả các giọt lúc đầu có cùng bán kính r_0 (nó không chắc có thực) một cách chính xác, kích thước trung bình sẽ dịch chuyển về phía giá trị lớn hơn. Điều này chỉ có thể đạt được qua một sự ngưng tụ thực của hơi lên trên các giọt và bằng



Hình 6.33. Áp suất tại đó một giọt chất lỏng bán kính r có thể tồn tại ở trạng thái cân bằng với hơi riêng của nó

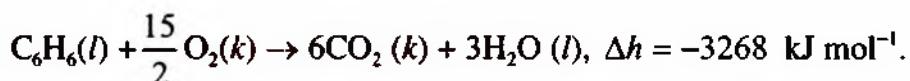
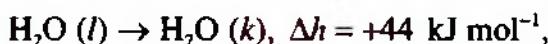
cách đó làm giảm áp suất hơi. Toàn bộ quá trình khi đó được lặp lại. Như vậy, có một quá trình tự duy trì tạo điều kiện thuận lợi cho sự tạo thành các giọt ngày càng lớn hơn cho đến khi toàn bộ chất lỏng tạo thành một khối đơn có kích thước vô hạn. Tại điểm này, áp suất hơi giảm tới p_x , là áp suất hơi cân bằng.

Sự bất ổn định gây ra bởi sự có mặt của các giọt có kích thước lớn hơn một kích thước tối hạn. Kích thước tối hạn này giảm khi mức độ quá bão hoà tăng (do p_r tăng theo mức độ quá bão hoà) và điều này làm cho sự có mặt của các giọt quá lớn ngày càng chắc chắn hơn. Cuối cùng, khi p_r lớn đến mức kích thước tối hạn cùng bậc độ lớn với bán kính phân tử, sự có mặt của các giọt lớn trở thành một điều chắc chắn qua sự tạo thành chốc lát của các trạng thái liên kết của một ít phân tử trong sự va chạm hỗn loạn. Sự quá bão hoà không thể bị đẩy qua điểm này.

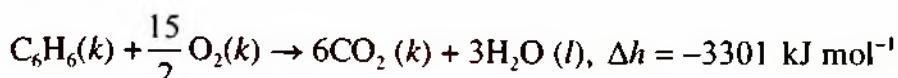
Rõ ràng là có thể xem xét sự làm lạnh dưới nhiệt độ đóng băng theo một cách tương tự bằng cách thay các giọt băng các bong bóng.

6.6. Các ứng dụng trong hoá học

Hầu hết các phản ứng hoá học xảy ra ở áp suất không đổi. Entanpi là thế nhiệt động thích hợp để sử dụng trong trường hợp này. Giống như entanpi của sự bay hơi trong (6.45), có entanpi của sự ion hoá các nguyên tử và entanpi của phản ứng đối với các phản ứng hoá học. Chẳng hạn như



Ở đây, các ký hiệu k và l để chỉ chất khí và chất lỏng. Khi $\Delta h > 0$, phản ứng thu nhiệt (*endothermic*), nghĩa là các chất phản ứng hấp thụ năng lượng. Còn khi $\Delta h < 0$, phản ứng phát nhiệt (*exothermic*), nghĩa là năng lượng được giải phóng. Lưu ý rằng điều này quan trọng khi đề cập đến các pha của các chất phản ứng khác nhau. Chẳng hạn như nếu benzen bị cháy trong pha hơi, phương trình cuối cùng trở thành



do nó lấy 33 kJ mol^{-1} để hoá hơi benzen. Tất cả các giá trị này được cho ở nhiệt độ và áp suất chuẩn, nghĩa là 25°C và 1 bar. Các entanpi phản ứng hoá học chuẩn được lập bảng. Để thu được các entanpi ở các nhiệt độ khác, ta có thể dùng (6.51). Điều này ngũ ý rằng entanpi của mỗi một chất tăng lên một lượng là $c_p \Delta T$. Thông thường c_p gần như không đổi qua khoảng nhiệt độ khảo sát. Nếu không người ta cần sử dụng các bảng số đối với c_p ở các nhiệt độ trung gian và nội suy. Khi đó, entanpi của phản ứng thay đổi thành

$$\Delta h' = \Delta h + \Delta c_p \Delta T, \quad (6.66)$$

trong đó

$$\Delta c_p = \sum_{sp} nc_p (\text{sản phẩm phản ứng}) - \sum_{cpu} nc_p (\text{chất phản ứng}). \quad (6.67)$$

n kí hiệu số mol trong phương trình phản ứng. Đó là *định luật Kirchhoff*.

Vấn đề phản ứng có tự phát hay không không được xác định bởi phản ứng là thu nhiệt hay là phát nhiệt. Vấn đề này được xác định bởi thế Gibbs. Thực vậy, giả thiết rằng phản ứng xảy ra ở áp suất không đổi và ở trong tiếp xúc nhiệt với môi trường xung quanh giữ ở nhiệt độ không đổi. Khi đó, điều kiện cân bằng là thế Gibbs g phải đạt giá trị cực tiểu. Ta cũng có thể thấy điều này như sau. Theo nguyên lí thứ hai, entrôpi tổng cộng của hệ và môi trường xung quanh không thể giảm. Điều kiện cho một phản ứng tự phát là

$$\Delta s_{\text{v}} = \Delta s + \Delta s_{\text{nu}} > 0. \quad (6.68)$$

Nếu nó bằng không, hệ cũng sẽ ở trạng thái cân bằng. Bây giờ, nhiệt lượng do hệ cung cấp cho môi trường được cho bởi $q = -\Delta h$ (ứng với 1 mol). Do $\delta q = Tds$ nên $\Delta s_{\text{nu}} = -\frac{\Delta h}{T}$ vì T không đổi. Từ đó suy ra điều kiện phản ứng tự phát là

$$\Delta g = \Delta u - T \Delta s = -T \Delta s_{\text{v}} < 0. \quad (6.69)$$

Nếu phản ứng xảy ra ở thể tích không đổi, cần sử dụng điều kiện sau để thay cho (6.69)

$$\Delta f = \Delta u - T \Delta s < 0. \quad (6.70)$$

Lưu ý rằng nếu $\Delta h > 0$, phản ứng còn có thể xảy ra một cách tự phát ở các nhiệt độ đủ cao miễn là $\Delta s > 0$.

Một phản ứng hóa học không phải là một hệ đơn giản. Năng lượng giải phóng ra trong một phản ứng có thể được sử dụng để sinh công. Δg là công không dẫn cực đại mà phản ứng có thể sinh ra (ứng với 1 mol). Để chứng minh điều đó, ta cần thêm số hạng công khác vào công dẫn nò (công thể tích) pdv . Một ví dụ quan trọng là điện năng tích trữ trong một pin điện hoá. Nó được cho bởi

$$W_d = -n_e FE, \quad (6.71)$$

trong đó E là thế điện (khi không có dòng điện) hay suất điện động, n_e là số mol electron sinh ra và $F = eN_0$ là điện tích của 1 mol electron. $F = 96,486 \text{ kC mol}^{-1}$ là hằng số Faraday. Nếu thêm số hạng này vào nguyên lí thứ nhất, ta có

$$du = \delta q + \delta w_{giảm} + \delta w_d = Tds + pdv - FEdn_e \quad (6.72)$$

và do đó,

$$dg = -sdT + vdp - FEdn_e. \quad (6.73)$$

Vì thế, ở áp suất và thể tích không đổi,

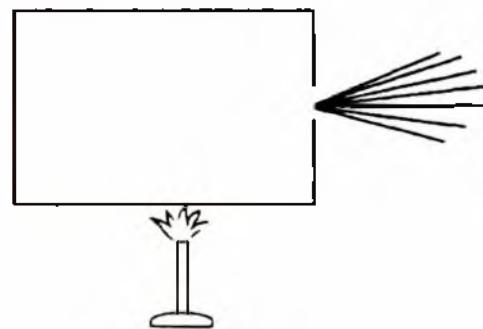
$$\Delta g = -FEn_e. \quad (6.74)$$

Điều này có nghĩa là Δg là điện năng cực đại được sinh ra. Cực đại này có thể đạt được trong một quá trình chuẩn tịnh. Dòng điện cần phải vô cùng bé.

6.7. Bức xạ vật đen

Khi bức xạ điện từ ở trạng thái cân bằng nhiệt động với chất ở nhiệt độ T , người ta nói tới *bức xạ vật đen* vì toàn bộ bức xạ tới khi đó bị hấp thụ hoàn toàn. Cách tốt nhất để nghiên cứu hiện tượng này về mặt thực nghiệm là làm một lỗ nhỏ ở một phía của một hộp kín (H.6.34). Các thực nghiệm của Stefan chỉ ra rằng cường độ bức xạ, nghĩa là năng lượng tổng cộng bức xạ ra bởi một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian được cho bởi

$$I(T) = \sigma T^4. \quad (6.75)$$



**Hình 6.34. Bức xạ vật đen
từ một hộp đen**

Kết quả này sau đó được rút ra từ nhiệt động lực học bởi Boltzmann và về sau được gọi là *định luật Stefan–Boltzmann*. Có thể rút ra định luật này bằng cách áp dụng hệ thức

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (6.76)$$

và hệ thức giữa áp suất bức xạ p và mật độ năng lượng bức xạ \tilde{u} (năng lượng bức xạ ứng với một đơn vị thể tích)

$$p = \frac{1}{3} \tilde{u}. \quad (6.77)$$

Điều này có thể được tiến hành như sau. Mật độ xung lượng của một sóng điện từ với mật độ năng lượng \tilde{u} được cho bởi $\left(\frac{\tilde{u}}{c} \right) \bar{n}$, trong đó c là vận tốc ánh sáng và \bar{n} là vectơ đơn vị theo hướng sóng. Thành phần vuông góc của xung lượng tổng cộng của bức xạ tới diện tích A trong thời gian dt bằng

$$dp^\perp = 2 \frac{\tilde{u}}{4\pi c} c dt (A \cos \theta) \cos \theta d\omega.$$

Ở đây, $\frac{\tilde{u}}{4\pi}$ là mật độ năng lượng ứng với 1 steradian và có thừa số 2 do tính đến bức xạ do tường phát ra. Thừa số $\cos \theta$ thứ nhất sinh ra do một cột xiên có chiều cao cdt ở trên diện tích A tại góc θ có thể tích $cdt A \cos \theta$. Còn thừa số $\cos \theta$ thứ hai sinh ra do tính đến thành phần vuông góc. Việc lấy tích phân biểu thức trên theo $d\omega = \sin \theta d\theta d\phi$ trong đó ϕ chạy từ 0 đến 2π và θ chạy từ 0 đến $\frac{\pi}{2}$ dẫn tới

(6.77). Lưu ý rằng áp suất là lực ứng với một đơn vị diện tích và lực là xung lượng ứng với một đơn vị thời gian theo định luật thứ hai của Newton.

Khi thay (6.77) vào (6.76), ta thu được

$$\frac{d\tilde{u}}{dT} = 4 \frac{\tilde{u}}{T} \Rightarrow \tilde{u} = a T^4, \quad (6.78)$$

trong đó a là một hằng số nào đó. Một tính toán tương tự như trên đối với áp suất dẫn đến (6.75). Thực vậy, năng lượng của bức xạ tới diện tích A trong khoảng thời gian dt trong một góc khối $d\omega$ được cho bởi

$$dE = \frac{\tilde{u}}{4\pi} c dt A \cos \theta d\omega.$$

Việc lấy tích phân biểu thức trên theo ω dẫn tới $\sigma = \frac{ca}{4}$.

Nếu phân bố năng lượng bức xạ ra ở nhiệt độ T là một hàm của tần số v thì có thể thu được các đường cong đối với $\tilde{u}(v, T)$ với một cực đại dịch chuyển về phía các giá trị cao hơn của v khi nhiệt độ tăng lên (H.6.35).

Wien đã mở rộng kết quả của Boltzmann để chứng minh rằng $\tilde{u}(v, T)$ cần phải có dạng

$$\tilde{u}(v, T) = v^3 f\left(\frac{v}{T}\right). \quad (6.79)$$

Từ (6.79) suy ra rằng giá trị $v_{\max}(T)$ của v mà tại đó $\tilde{u}(v, T)$ đạt giá trị cực đại được cho bởi

$$\frac{v_{\max}}{T} = \text{const.} \quad (6.80)$$

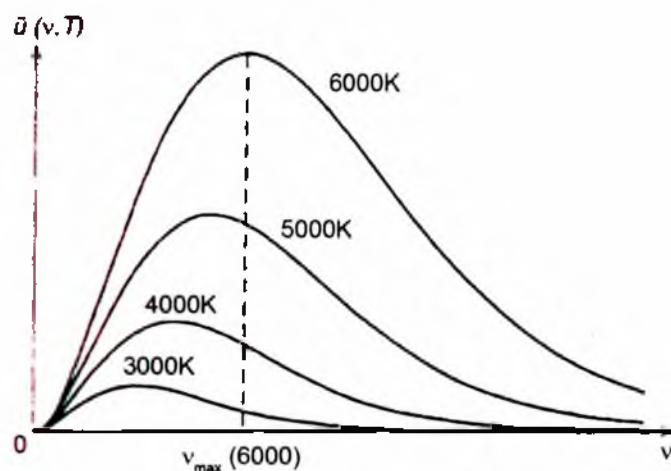
Đó là *định luật dịch chuyển của Wien*.

Như trong trường hợp của các chất khí, dạng chính xác của các đường cong $\tilde{u}(v, T)$ không thể xác định được từ nhiệt động lực học. Người ta cần một sự mô tả vì mô đối với sự bức xạ. Tuy nhiên, việc sử dụng các định luật Maxwell đối với sự mô tả này dẫn tới những phương trình không đúng đối với các đường cong này. Biểu thức thu được theo cách này được gọi là *định luật Rayleigh-Jeans*

$$\tilde{u}(v, T) = \frac{8\pi k_B T}{c^3} v^2. \quad (6.81)$$

Nó phù hợp tốt với thực nghiệm đối với các tần số thấp nhưng sai lệch tại các tần số cao. Năm 1900, Planck tìm ra cách khắc phục nhược điểm này bằng cách đưa vào giả thiết cho rằng năng lượng đến theo các *lượng tử*, nghĩa là các lượng nhỏ gián đoạn được cho bởi

$$E = hv \quad (h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}). \quad (6.82)$$



Hình 6.35. Phổ của bức xạ vật đen

Từ đó Planck đưa ra công thức nổi tiếng

$$\tilde{u}(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}. \quad (6.83)$$

Đó là *định luật bức xạ của Planck*. Giả thuyết (6.82) dẫn tới sự phát triển của *cơ học lượng tử*. Việc lấy tích phân theo ν dẫn tới

$$\tilde{u}(T) = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu = \frac{8\pi^5 (k_B T)^4}{15(hc)^3}. \quad (6.84)$$

Do đó, hằng số a trong (6.78) được cho bởi

$$a = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15(hc)^3} = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ Jm}^{-3} \text{K}^{-4}. \quad (6.85)$$

Hằng số σ trong (6.75) bằng

$$\sigma = \frac{ca}{4} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Jm}^{-2} \text{K}^{-4} \text{s}^{-1}. \quad (6.86)$$

Nó được gọi là *hằng số Stefan–Boltzmann*.

6.8. Vụ nổ lớn

Theo thuyết vũ trụ *Vụ nổ lớn (Big Bang)*, vũ trụ bắt đầu giống như một quả cầu nóng và rất đậm đặc của vật chất và bức xạ mà nó dần nở từ đó và vì thế lạnh đi.

Một thời gian ngắn sau khi Einstein phát biểu thuyết hấp dẫn của mình gọi là *thuyết tương đối tổng quát*, các nhà nghiên cứu đã xây dựng được một số mô hình vũ trụ. Để đơn giản, các mô hình này giả thiết vũ trụ là *đồng nhất và đẳng hướng* trên quy mô lớn. Chính Einstein đã nhận ra ngay rằng một vũ trụ dừng không phải là một nghiệm của phương trình trường Einstein trừ khi đưa vào một số hạng nhân tạo bổ sung nào đó gọi là *hằng số vũ trụ*. Trong nửa cuối của những năm 1920, Hubble đo vận tốc của một số thiên hà xa xôi và phát hiện thấy rằng tất cả chúng lùi xa dần Trái Đất với các vận tốc tăng theo sự tăng khoảng cách. Vận tốc xuyên tâm của các vật thể thiên văn có thể đo được bằng sự dịch chuyển đỏ trong các vạch phổ của chúng. Đồng thời một linh mục người Bỉ tên là Lemaitre đã đề xuất một mô hình vũ trụ dần nở không liên quan đến hằng số vũ trụ. Sự dần nở không

có nghĩa là có một tâm dân nở xác định mà đúng hơn là tất cả các thiên hà chuyển động rời xa nhau theo cùng một kiểu sao cho khi nhìn từ bất cứ một thiên hà nào tất cả các thiên hà khác đều đang trôi ra phía ngoài. Khoảng cách trung bình $R(t)$ giữa các thiên hà do đó phụ thuộc vào thời gian. Nó thỏa mãn phương trình

$$\frac{d^2R}{dt^2} = -\frac{4}{3}\pi G \left(\rho + 3\frac{p}{c^2} \right) R, \quad (6.87)$$

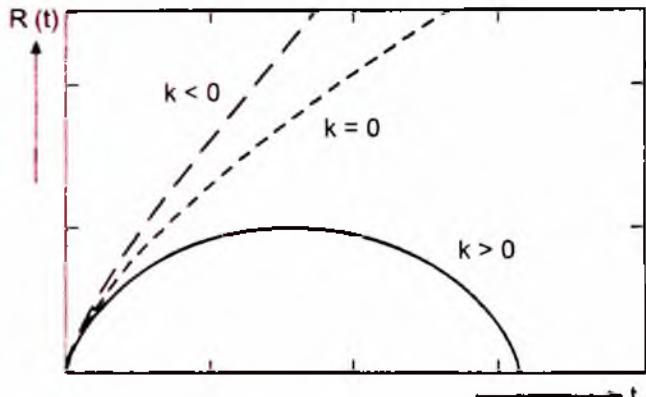
trong đó G là hằng số hấp dẫn, ρ là mật độ, c là vận tốc ánh sáng và p là áp suất. Nếu bỏ qua số hạng áp suất, phương trình này thực ra cũng có thể rút ra từ lý thuyết hấp dẫn của Newton. Mật độ ρ bao gồm mật độ ρ_{vc} của vật chất và mật độ ρ_{kr} của bức xạ. Hiện nay, vật chất chi phối bức xạ. Do đó, $\rho \approx \rho_{max} = \rho(t_0)/R^3(t)$ trong đó $\rho(t_0)$ là mật độ ở thời gian chuẩn khi $R(t_0) = 1$. Nếu bỏ qua áp suất và lấy tích phân (6.87), ta thu được

$$\left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{8\pi}{3} \frac{G\rho(t_0)}{R} - k. \quad (6.88)$$

Hằng số tích phân k là *độ cong của không gian*. Nếu $k = 0$, nghiệm của (6.88) là

$$R(t) = [6\pi G\rho(t_0)]^{1/3} t^{2/3}. \quad (6.89)$$

Đó là *mô hình Einstein-de Sitter*. Trong trường hợp này, vũ trụ sẽ dân nở mãi mãi. Nếu $k > 0$, vũ trụ giống như một quả cầu ba chiều (một khí cầu trong không gian bốn chiều). Nó dân nở cho đến khi nó tiến đến một kích thước cực đại và sau đó đảo chiều hoá thành sụp đổ. Nếu $k < 0$, vũ trụ là vô hạn về quy mô và sẽ dân nở mãi mãi. H.6.36 minh họa ba khả năng này.



Hình 6.36. Ba kịch bản đối với sự dân nở của vũ trụ

Đối với t nhỏ, $R(t) \propto t^{2/3}$ trong mọi trường hợp. Tốc độ dân nở tương đối

$$H(t) = \frac{1}{R(t)} \frac{dR(t)}{dt} \quad (6.90)$$

được gọi là *hằng số Hubble*. Thực ra nó không phải là một hằng số mà thay đổi khi vũ trụ giãn nở. Theo ước tính của Hubble, giá trị của nó gần đúng là

$$H = 500 \text{ km s}^{-1} \text{ Mpc}^{-1}.$$

Pacsec (pc) là đơn vị thiên văn thông thường của khoảng cách

$$1 \text{ pc} = 3,0856 \cdot 10^{16} \text{ m.}$$

Tuy nhiên, sau đó người ta phát hiện thấy số liệu nói trên có sai số lớn do các sai số hệ thống trong các tính toán của Hubble đối với khoảng cách đến các thiên hà. Số liệu hiện nay của hằng số Hubble là

$$H = 75 \pm 20 \text{ km s}^{-1} \text{ Mpc}^{-1} = (2,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}. \quad (6.91)$$

Mật độ trung bình của vật chất nhìn thấy trong vũ trụ được ước tính là $\rho_{vc} \approx 10^{-30} \text{ g cm}^{-3}$. Khi thay nó vào (6.88), ta tìm được $k < 0$ và do đó, vũ trụ là vô hạn về quy mô và giãn nở mãi mãi. Tuy nhiên, người ta nghi ngờ về vấn đề là liệu chừng có thể có một lượng vật chất lớn không nhìn thấy hay không mà điều này có thể làm cho kết luận nói trên không còn đúng nữa.

Năm 1946 George Gamov đã cố gắng mở rộng lí thuyết trên đây để giải thích sự phong phú của các nguyên tố hoá học khác nhau trong vũ trụ. Từ mô hình động lực học nói trên, rõ ràng là vũ trụ cần phải đặc hơn nhiều trong quá khứ xa xăm. Khi đó có thể đưa ra giả thiết hợp lí là nó cũng nóng hơn nhiều và nóng đến mức các phản ứng hạt nhân xảy ra một cách tự phát. Gamov và các cộng sự đã giả thiết là ban đầu chỉ có các neutron mà chúng sau đó nóng chảy trong khi vũ trụ lạnh đi để tạo thành các nguyên tố. Từ những giả thiết này, Ralph Alpher, Hans Bethe và Gamov đã tính độ phong phú của các nguyên tố. Lí thuyết này được gọi là *lý thuyết $\alpha - \beta - \gamma$* . Lí thuyết này dẫn tới ý tưởng là cần phải có một *bức xạ nền tàn dư* và bức xạ này là bức xạ vật đen đẳng hướng cao. Việc ghi nhận bức xạ này năm 1964 bởi Penzias và Wilson là hoàn toàn ngẫu nhiên nhưng nó là một thành công lớn cho thuyết Vũ nổ lớn. Nó tương ứng với nhiệt độ 2,7 K. Sự phù hợp đáng chú ý này đúng hơn là một sự trùng hợp may mắn nhưng ta hãy xem xét cách thức để họ đi đến kết luận này.

Để thấy được nhiệt độ bức xạ giảm như thế nào khi vũ trụ giãn nở, ta sử dụng các hệ thức nhiệt động cơ bản

$$TdS = C_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p.$$

Với giả thiết hợp lí là quá trình là đẳng entrôpi và sử dụng (6.77) và (6.78), ta thu được

$$0 = TdS = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T} \right)_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv = 4avT^3 dT + \frac{4}{3} aT^4 dv. \quad (6.92)$$

Từ đó suy ra $vT^3 = \text{const}$ và

$$\bar{u} \propto v^{-4/3} \propto R^{-4}, \quad (6.93)$$

trong đó R là thửa số định cõi ở trên. Đối với vật chất, mật độ năng lượng cũng giảm nhưng chậm hơn. Thực vậy, do $\bar{u}_{vc} = \rho_{vc}c^2$ trong đó ρ_{vc} là mật độ vật chất,

$$\bar{u}_{vc} \propto v^{-1} \propto R^{-3}. \quad (6.94)$$

Với điều kiện là không có sự chuyển đổi quan trọng của vật chất thành bức xạ hoặc ngược lại, mật độ năng lượng của bức xạ giảm nhanh hơn so với mật độ năng lượng của vật chất. Điều đó có nghĩa là cần phải có một sự chuyển một vũ trụ chi phối bức xạ đến một vũ trụ chi phối vật chất (miễn là vật chất và bức xạ không liên kết trước thời điểm này). Trong một vũ trụ chi phối bức xạ, phương trình (6.88) vẫn được duy trì vì không thể bỏ qua áp suất. Tuy nhiên, đối với t nhỏ, có thể bỏ qua số hạng độ cong và từ (6.77) suy ra $R(t) \propto t^{1/2}$. Thực tế là người ta có thể làm tốt hơn bằng cách sử dụng định luật bức xạ của Planck (6.83) và (6.84). Thực vậy, từ (6.83) suy ra nhiệt độ giảm giống như $T(t) \propto \frac{1}{R(t)}$ do tần số $\nu = \frac{c}{\lambda}$ và bước sóng

λ tăng theo sự tăng hệ số định cõi $R(t)$. Do đó, $\frac{t}{T} = -\frac{\dot{R}}{R}$. Hơn nữa, $\rho(t) = \frac{aT^4}{c^2}$

trong đó a được cho bởi (6.85). Điều này dẫn tới

$$T = \left(\frac{3c^2}{32\pi aG} \right)^{1/4} t^{-1/2} = \frac{1,5 \cdot 10^{10}}{t^{1/2}} \text{ K} \quad (6.95)$$

đối với một vũ trụ chi phối bức xạ.

Để ước tính mật độ năng lượng hiện nay của bức xạ cần lưu ý các phương trình (6.93) và (6.94) ngụ ý rằng

$$\rho_b, \rho_{\max}^{-4/3} = \text{const.} \quad (6.96)$$

Mật độ vật chất hiện nay ước tính là $\rho_{vc} \approx 10^{-30} \text{ g cm}^{-3}$. Lí thuyết $\alpha - \beta - \gamma$ đưa ra một ước tính đối với mật độ vật chất lúc bắt đầu quá trình tạo thành nguyên tố là $\rho_{vc}^{(0)} \approx 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$. Khi giả thiết một quá trình thêm neutron đơn giản, sử dụng các mặt cắt ngang đối với sự bắt neutron của các nguyên tố và tính đến sự phân rã của neutron thành proton và sự dẫn nở vũ trụ, có thể xác định sự phong phú hiện nay của các nguyên tố cho trước mật độ ban đầu. Giá trị $\rho_{vc}^{(0)}$ ở trên dẫn tới sự làm khớp tốt nhất với những sự phong phú đo được. Cuối cùng là nhiệt độ ban đầu được ước tính gần bằng 10^9 K . Điều này tương ứng với $\rho_{bx}^{(0)} \approx 1 \text{ g cm}^{-3}$. Từ đó suy ra rằng mật độ bức xạ hiện nay cần phải vào cỡ $\rho_{bx} \approx 10^{-32} \text{ g cm}^{-3}$ mà nó tương ứng với nhiệt độ 6 K . Tất cả các ước tính này có sai số lớn. Lí thuyết $\alpha - \beta - \gamma$ có những sai lầm lớn. Thực vậy, trạng thái ban đầu có thể không bao gồm riêng các neutron mà đúng hơn là có sự cân bằng nhiệt giữa các neutron, proton và các dạng vật chất khác. Ngoài ra, có một khe hở tại các số nguyên từ 5 và 8 mà nó không thể khắc phục được bằng sự thêm neutron đơn giản. Điều này có nghĩa là các nguyên tố ngoài liti ra có thể không được tạo thành trong các giai đoạn ban đầu của Vụ nổ lớn. Nay giờ nói chung người ta cho rằng các nguyên tố này được sinh ra bên trong các sao. Người ta đã thực hiện các tính toán ngày càng phức tạp trong đó bao gồm ngày càng nhiều các phản ứng hạt nhân và các kết quả tính toán phù hợp rất tốt với giá trị $2,7 \text{ K}$ đo được. Người ta đã đưa ra những thay đổi khác của thuyết Vụ nổ lớn, đặc biệt là giả thiết về một sự dẫn nở theo hàm mũ rất nhanh trong các giai đoạn sơ khai của vũ trụ. Đó là giả thiết của *thuyết lạm phát* (inflation)

6.9. Cấu tạo của các sao

Ở đây đưa ra một tính toán trong lí thuyết của Eddington đối với sự cân bằng của sao. Dĩ nhiên là hiện nay có các mô hình phức tạp hơn nhiều.

Sao là một quả cầu khí. Giả thiết khí này thỏa mãn định luật khí lí tưởng

$$p_k = \frac{R_0}{M} \rho T, \quad (6.97)$$

trong đó ρ là mật độ khối lượng (hay khối lượng riêng) và M là khối lượng mol. Áp suất tổng cộng p bao gồm áp suất khí p_k và áp suất bức xạ p_{bx} :

$$p = p_k + p_{bx}. \quad (6.98)$$

Ta cũng giả thiết rằng

$$\frac{P_k}{p} = \beta \quad (6.99)$$

gần như không đổi trên khắp sao. Áp suất p được làm cân bằng bởi lực hấp dẫn. Do đó,

$$p = \frac{R_0 \rho T}{\beta M} = \frac{\alpha T^4}{3(1-\beta)} \quad (6.100)$$

và

$$p = \kappa \rho^{4/3}. \quad (6.101)$$

Khi áp suất tỉ lệ với một luỹ thừa của mật độ thì chất khí biến đổi trạng thái theo một *quá trình đẳng dung* hay *polytropic*. Thể hấp dẫn ϕ thỏa mãn phương trình Poisson

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = \frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} = -4\pi G\rho, \quad (6.102)$$

trong đó vé trái là phần xuyên tâm của toán tử Laplace trong tọa độ cực và $G = 6,67 \cdot 10^{-11}$ Nm²kg⁻² là hằng số hấp dẫn. Có thể rút ra phương trình vi phân này như sau. Xét một lớp vỏ cầu vô cùng bé có bề dày dr của sao. Lực hấp dẫn về phía trong do lớp vỏ này được cho bởi $-\frac{GM(r)dM}{r^2}$, trong đó $M(r)$ là khối lượng bên trong quả cầu có bán kính r

$$M(r) = 4\pi \int_0^r \rho r^2 dr. \quad (6.103)$$

Lực ứng với một đơn vị diện tích bằng

$$-g(r)\rho(r)dr = -\frac{GM(r)\rho(r)dr}{r^2}, \quad (6.104)$$

trong đó $g(r)$ là gia tốc hấp dẫn. Lực này được duy trì bởi một tăng áp suất

$$dp = -g\rho dr = \rho d\phi, \quad (6.105)$$

trong đó thể hấp dẫn ϕ được định nghĩa bởi

$$g = -\frac{d\phi}{dr}. \quad (6.106)$$

Khi lấy đạo hàm của (6.106) theo r , ta thu được (6.102). Khi thay (6.101) vào (6.105), ta thu được

$$\phi = 4\kappa\rho^{1/3} + \text{const.} \quad (6.107)$$

Từ đó,

$$\rho = \left(\frac{\phi}{4\kappa} \right)^3 \quad (6.108)$$

và

$$\rho = \frac{1}{4}\rho\phi. \quad (6.109)$$

Thay (6.109) vào (6.102) suy ra ϕ bên trong sao cần phải thỏa mãn

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\phi}{dr} + \alpha^2 \phi^3 = 0 \quad (6.110)$$

với

$$\alpha^2 = \frac{\pi G}{16\kappa^3}. \quad (6.111)$$

Có thể giải phương trình này bằng số đối với $\phi(r)$ được cho bởi điều kiện biên

$$\begin{cases} (\phi)_{r=R_0} = 0, \\ \left(\frac{d\phi}{dr} \right)_{r=0} = 0. \end{cases} \quad (6.112)$$

Trong thực tế, các điều kiện biên này không thuận tiện. Tốt hơn nếu ta biến đổi chúng thành các điều kiện ban đầu như sau. Đặt

$$u = \frac{\phi}{\phi_0}, z = \alpha\phi_0 r. \quad (6.113)$$

Khi đó, $u(z)$ thỏa mãn

$$u(0) = 1, \left(\frac{du}{dz} \right)_{z=0} = 0, \quad (6.114)$$

$$\frac{d^2u}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{du}{dz} + u^3 = 0. \quad (6.115)$$

Đó là *phương trình Lane-Emden* với chỉ số 3. Bây giờ tại biên sao, $r = R$, và lực hấp dẫn được cho bởi

$$g = \frac{GM_*}{R_*^2} = - \left(\frac{d\phi}{dr} \right)_{r=R_*} \quad (6.116)$$

Khi biến đổi nó đến các biến số (6.113), ta thu được

$$\alpha = \frac{1}{GM_0} \left(-z^2 \frac{du}{dz} \right)_{u=0} \quad (6.117)$$

Khi giải phương trình (6.115) với các điều kiện biên (6.114), ta có thể xác định được α từ (6.117) và ϕ_0 từ

$$\phi_0 = \frac{1}{\alpha R_*} (z)_{u=0} \quad (6.118)$$

Nhiệt độ tại tâm sao khi đó được rút ra từ

$$T_0 = \frac{\beta M}{\rho_0 R_0} \rho_0 = \frac{\beta M}{4R_0} \phi_0 \quad (6.119)$$

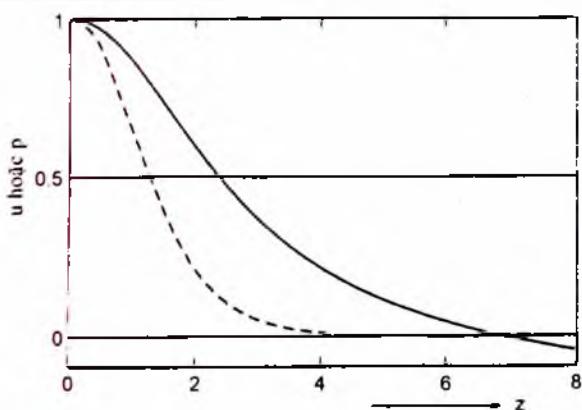
Các nghiệm đối với $u(z)$ được cho trong Bảng 6.1.

Bảng 6.1. Các nghiệm đối với $u(z)$

z	u	$-z^2 \frac{du}{dz}$
0,00	1,00000	0,00
6,80	0,00417	2,01823714
6,85	0,00200	2,01823722
6,89	0,00029	2,01823722
6,90	-0,00013	2,01823722

H.6.37 chỉ ra thế hấp dẫn u và mật độ ρ đã chuẩn hoá như một hàm của bán kính r đã chuẩn hoá.

Đối với mặt trời có thể lấy $M_\odot = 2.10^{30} \text{ kg}$, $R_\odot = 7.10^8 \text{ m}$ và $M \approx M_{H_2} = 1,672.10^{-27}.6,022.10^{23} = 1,0.10^{-3}$. Việc lấy $\beta \approx 1$ cuối cùng dẫn đến $T_\odot = 2.10^7 \text{ K}$.



Hình 6.37. Thế hấp dẫn u (dường liên nét) và mật độ ρ (dường đứt nét) của một sao

6.10. Áp suất thẩm thấu

Nếu ta bao bọc một đầu của một ống thủy tinh hở với một “màng bán thẩm” (màng cho nước đi qua nhưng không cho đường trong dung dịch đi qua), đổ một dung dịch đường vào trong ống và sau đó nhấn chìm đầu ống này vào trong một cốc nước. Theo thí nghiệm, dung dịch đường tăng đến độ cao ở trên mức nước như minh họa trên H.6.38. Điều này chỉ ra rằng dung dịch đường có áp suất ρgh cao hơn áp suất của nước tinh khiết ở cùng nhiệt độ. Áp suất này được gọi là *áp suất thẩm thấu* do đường trong dung dịch tác động. Do áp suất thẩm thấu, một tế bào sống mà nó phần lớn là nước có thể hấp thụ đường khi tế bào này được nhúng vào trong một dung dịch đường. Áp suất thẩm thấu p' sinh ra bởi n_1 mol chất tan trong một dung dịch rất loãng ở nhiệt độ T và áp suất p về thực nghiệm được cho bởi

$$p' = \frac{n_1 RT}{V}. \quad (6.120)$$

Ta có thể rút ra kết quả này nhờ nguyên lí thứ hai như sau.

Xét một dung dịch chứa n_0 mol dung

môi và n_1 mol chất tan với $\frac{n_1}{n_0} \ll 1$. Có

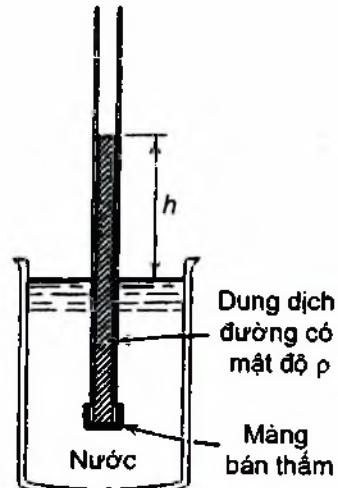
thể thu được năng lượng tự do của dung dịch từ định nghĩa $F = U - TS$. Trước hết, ta xét nội năng dung dịch. Nó là một hàm của T, p, n_0 và n_1 . Hơn nữa, nó được giả thiết là một hàm đồng nhất của n_0 và n_1 .

Điều đó có nghĩa là nếu n_0 và n_1 tăng đồng thời với một hệ số nào đó thì U cũng tăng với cùng hệ số. Bằng cách dùng khai triển Taylor, ta có thể viết

$$U(T, p, n_0, n_1) = U(T, p, n_0, 0) + n_1 \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{n_1=0} + \dots$$

Nếu giới hạn đến các số hạng bậc nhất với giả thiết về tính đồng nhất, ta viết lại kết quả này dưới dạng

$$U(T, p, n_0, n_1) = n_0 u_0(T, p) + n_1 u_1(T, p). \quad (6.121)$$



Hình 6.38. Áp suất thẩm thấu

Tương tự, thể tích do dung dịch chiếm chỗ bằng

$$V(T, p, n_0, n_1) = n_0 v_0(T, p) + n_1 v_1(T, p). \quad (6.122)$$

Ở trên, u_0 và v_0 tương ứng là nội năng ứng với 1 mol và thể tích ứng với 1 mol của dung môi, còn u_1 và v_1 tương ứng là nội năng ứng với 1 mol và thể tích ứng với 1 mol của chất tan.

Bây giờ xét entrôpi của dung dịch. Giả sử dung dịch trải qua một sự biến đổi thuận nghịch vô cùng bé với n_0 và n_1 giữ cố định. Sự thay đổi entrôpi là vi phân toàn phần

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} (dU + pdV) = n_0 \left[\frac{1}{T} (du_0 + pdv_0) + \frac{n_1}{n_0} \frac{1}{T} (du_1 + pdv_1) \right].$$

Do $\frac{n_1}{n_0}$ tùy ý, hai vi phân $ds_0 = \frac{1}{T} (du_0 + pdv_0)$ và $ds_1 = \frac{1}{T} (du_1 + pdv_1)$ cần phải là các vi phân toàn phần một cách riêng rẽ. Do đó, entrôpi có dạng

$$S(T, p, n_0, n_1) = n_0 s_0(T, p) + n_1 s_1(T, p) + \lambda(n_0, n_1), \quad (6.123)$$

trong đó hằng số tích phân $\lambda(n_0, n_1)$ không phụ thuộc vào T và p . Ta có thể tìm $\lambda(n_0, n_1)$ bằng cách làm cho T lớn và p nhỏ đến mức dung dịch hoàn toàn bay hơi và trở thành một hỗn hợp của hai khí lí tưởng mà entrôpi của nó có thể tính được một cách tường minh. Áp suất thẩm thấu được xác định một cách duy nhất từ số hạng $\lambda(n_0, n_1)$.

Entrôpi của 1 mol khí lí tưởng ở T và p đã cho bằng

$$s(T, p) = c_p \ln T - R \ln p + K, \quad (6.124)$$

trong đó K là một hằng số. Entrôpi S_h của hỗn hợp hai khí lí tưởng với số mol là n_0 và n_1 bằng

$$\begin{aligned} S_h(T, p, n_0, n_1) = & \left(n_0 c_{p_0} + n_1 c_{p_1} \right) \ln T - n_0 R \ln p_0 - n_1 R \ln p_1 + \\ & + n_0 K_0 + n_1 K_1, \end{aligned} \quad (6.125)$$

trong đó p_0 và p_1 là các áp suất riêng phần của hai chất khí. Để biểu diễn entrôpi theo áp suất toàn phần p , ta sử dụng các hệ thức

$$p = p_0 + p_1, \quad (6.126)$$

$$\frac{p_0}{n_0} = \frac{p_1}{n_1}.$$

Từ (6.126) suy ra

$$p_0 = \frac{n_0 p}{n_0 + n_1} \approx p, \quad (6.127)$$

$$p_1 = \frac{n_1 p}{n_0 + n_1} \approx \frac{n_1}{n_0} p.$$

Do đó,

$$S_u(T, p, n_0, n_1) = (n_0 c_{p_0} + n_1 c_{p_1}) \ln T - (n_0 + n_1) R \ln p - n_1 R \ln \left(\frac{n_1}{n_0} \right) + n_0 K_0 + n_1 K_1. \quad (6.128)$$

So sánh (6.123) và (6.128) suy ra

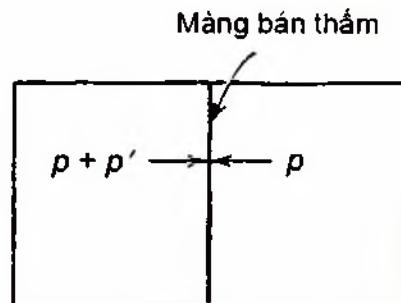
$$\lambda(n_0, n_1) = -n_1 R \ln \left(\frac{n_1}{n_0} \right) + n_0 K_0 + n_1 K_1. \quad (6.129)$$

Số hạng đầu ở vế phải (6.129) là entrôpi của sự trộn mà nó trực tiếp sinh ra từ sự trộn hai khí với các áp suất riêng phần cộng tính. Nó là entrôpi của sự trộn mà nó gây ra áp suất thẩm thấu. Năng lượng tự do của dung dịch bây giờ có thể viết dưới dạng

$$F(T, p, n_0, n_1) = n_0 a_0(T, p) + n_1 a_1(T, p) + n_1 RT \ln \left(\frac{n_1}{n_0} \right), \quad (6.130)$$

trong đó a_0 là năng lượng tự do ứng với 1 mol của dung môi tinh khiết. Ở đây ta không quan tâm đến các dạng tương minh của a_1 và a_0 .

Để tìm áp suất thẩm thấu, xét một dung dịch được tách ra khỏi dung môi tinh khiết bằng một màng bán thẩm như trên H.6.39. Áp suất dung dịch theo định nghĩa cao hơn áp suất dung môi tinh khiết một lượng là áp suất thẩm thấu p' .



Dung môi: n_0 Dung môi: n'_0
Chất tan: n_1 Chất tan: 0

Hình 6.39. Thí nghiệm để rút ra áp suất thẩm thấu

Năng lượng tự do tổng cộng của hệ ghép lại này bằng

$$F = (n_0 + n'_0) a_0 + n_1 a_1 + n_1 RT \ln \left(\frac{n_1}{n_0} \right). \quad (6.131)$$

Giả sử màng bán thấm được đổi chỗ ngược lại với nhiệt độ và thể tích tổng cộng của hệ ghép lại được giữ cố định. Khi đó, n_0 thay đổi một lượng là dn_0 và n'_0 thay đổi một lượng là $-dn_0$ vì đổi với dung môi tinh khiết, màng không tồn tại. Thể tích dung dịch thay đổi một lượng là $v_0 dn_0$. Công do toàn bộ hệ ghép sinh ra là

$$\delta A = p' v_0 dn_0. \quad (6.132)$$

Theo nguyên lý thứ hai, công này bằng

$$\delta A = -dF = \frac{n_1}{n_0} RT dn_0. \quad (6.133)$$

Do đó,

$$p' = \frac{n_1 RT}{n_0 v_0}.$$

Do $\frac{n_1}{n_0} \ll 1$ nên $V = n_0 v_0$ chỉ là thể tích do dung dịch chiếm chỗ. Vì vậy,

$$p' = \frac{n_1 RT}{V}. \quad (6.134)$$

Để dàng thấy rằng điểm sôi của một dung dịch cao hơn điểm sôi của dung môi tinh khiết do áp suất thẩm thấu. Để xác định sự thay đổi điểm sôi, trước hết ta tìm sự khác nhau giữa áp suất hơi của một dung dịch và áp suất hơi của một dung môi tinh khiết. Điều này có thể thực hiện được bằng thiết kế như trên H.6.40. Trong các điều kiện cân bằng, sự khác nhau giữa các áp suất là sự khác nhau giữa các áp suất hơi ở B và ở C. Tuy nhiên, áp suất ở C cũng giống như áp suất ở A vì hơi bất động. Do đó,

$$\Delta p_h = p_B - p_C = p_B - p_A = \rho' g h, \quad (6.135)$$

trong đó ρ' là mật độ khối lượng của hơi. Mật khác, áp suất thẩm thấu theo định nghĩa bằng áp suất sinh ra bởi cột dung dịch có chiều cao h

$$p' = \rho g h, \quad (6.136)$$

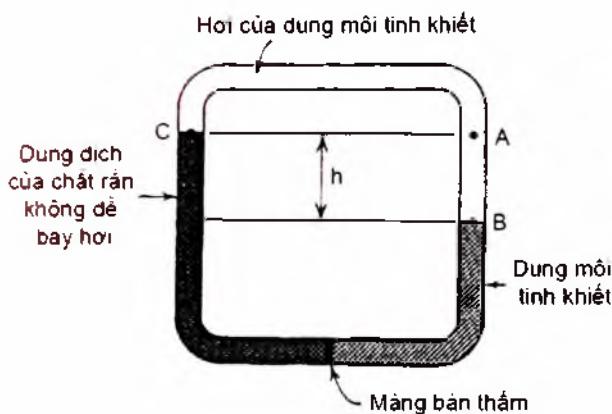
trong đó ρ là mật độ dung dịch. Từ (6.135) và (6.136) suy ra

$$\frac{\Delta p_h}{p'} = \frac{\rho'}{\rho}. \quad (6.137)$$

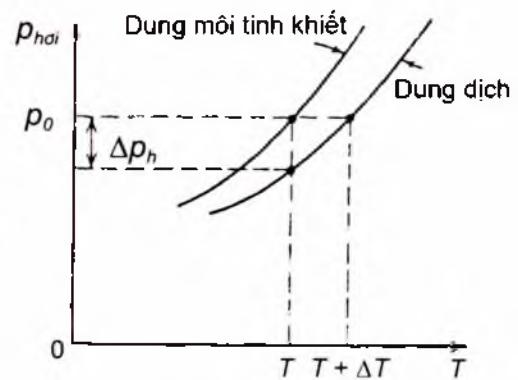
Từ (6.134) và (6.137) suy ra

$$\Delta p_h = \frac{\rho' n_1}{\rho n_0} \frac{RT}{v_0}, \quad (6.138)$$

trong đó v_0 là thể tích ứng với 1 mol dung môi. Như vậy, ở một nhiệt độ đã cho, dung dịch có áp suất hơi thấp hơn so với áp suất hơi của dung môi một lượng là (6.138). Ý nghĩa của công thức này có thể được rút ra từ biểu diễn định tính của các áp suất hơi trên H.6.41.



Hình 6.40. Cách rút ra sự khác nhau của áp suất hơi giữa dung dịch và dung môi tinh khiết



Hình 6.41. Sự khác nhau của điểm sôi giữa dung dịch và dung môi tinh khiết

Trên hình vẽ này, dung dịch có điểm sôi cao hơn. Sự tăng điểm sôi ΔT có thể được xác định từ phương trình Clapeyron-Clausius. Phương trình này cho ta hệ số góc của đường cong áp suất hơi của dung dịch hoặc dung môi. Trong gần đúng mà ta đang sử dụng, hai hệ số góc này có thể lấy cùng giá trị và được cho bởi

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T\Delta v},$$

trong đó cả l và Δv là các đại lượng của dung môi tinh khiết. Do đó,

$$\Delta T = \frac{\Delta p_h}{(dp/dT)}$$

hay

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta v}{l} \frac{\rho'}{\rho} \frac{n_1}{n_0} \frac{RT}{v_0}.$$

Nếu coi thể tích ứng với 1 mol dung môi là nhỏ có thể bỏ qua so với thể tích ứng với 1 mol hơi của nó và hơi là khí lí tưởng thì

$$\Delta v \approx \frac{RT}{P},$$

$$\frac{\rho'}{\rho} = \frac{Pv_0}{RT}.$$

Từ đó,

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{n_1}{n_0} \frac{RT}{l}, \quad (6.139)$$

trong đó, l là ẩn nhiệt bay hơi ứng với 1 mol dung môi tinh khiết.

6.11. Giới hạn của nhiệt động lực học

Một chất trong dung dịch tác dụng áp suất thẩm thấu. Một dung dịch là bất kì hỗn hợp nào của các chất sao cho entropi dung dịch lớn hơn tổng entropi của các chất riêng biệt trước khi chúng được trộn lẫn. Nhiệt động lực học không cho ta biết thực ra cái gì là entropi và do đó không cho ta biết cái gì cấu thành một dung dịch và cái gì không cấu thành dung dịch. Chẳng hạn như dựa trên cơ sở nhiệt động lực học thuần túy thì không có cách nào để trả lời câu hỏi “Một sự treo lơ lửng các hạt nhỏ trong nước có tác dụng áp suất thẩm thấu không?”. Để trả lời câu hỏi này, ta cần phải đưa ra một quan điểm rõ ràng liên quan đến cấu tạo của vật chất.

Một người không tin vào cấu tạo nguyên tử của vật chất sẽ cho rằng việc treo lơ lửng các hạt nhỏ trong nước không sinh ra áp suất thẩm thấu vì nó không khác biệt về mặt định tính với việc có các viên đá trong nước. Thậm chí khi các viên đá được nghiền thành bột, chúng vẫn là đá. Việc đặt một mảnh đá vào trong nước có làm thay đổi áp suất của nước không?

Lí thuyết nguyên tử nói rằng một sự treo hạt nhỏ về mặt định tính là giống như một dung dịch mà nó là một sự treo của các nguyên tử. Do đó, một áp suất thẩm thấu sẽ được sinh ra.

Câu hỏi không phải là một câu hỏi triết học mà là một câu hỏi thực nghiệm. Để xác định nó, tất cả những gì người ta cần phải làm là đo áp suất thẩm thấu của một sự treo lơ lửng.

Dĩ nhiên là khó đo được chính xác áp suất thẩm thấu được sinh ra bởi một sự treo các hạt cho dù tồn tại áp suất này. Chẳng hạn như một sự treo của $5 \cdot 10^{10}$ hạt/ml ở nhiệt độ phòng sẽ tác dụng một áp suất thẩm thấu bằng 10^{-9} atm. Vì thế, cần phải sử dụng các phương pháp ghi nhận gián tiếp. Năm 1905 Einstein đề xuất phương pháp do mật độ $n(x)$ đối với một cột thẳng đứng của các hạt treo như một hàm của độ cao x . Nếu không có áp suất thẩm thấu, tất cả các hạt treo cuối cùng chìm xuống đáy. Giả thiết rằng tồn tại áp suất thẩm thấu và ta có thể tìm $n(x)$ như sau. Áp suất thẩm thấu ở độ cao x bằng

$$p'(x) = n(x)k_B T. \quad (6.140)$$

Nếu $n(x)$ không phải là hằng số, do áp suất thẩm thấu cần có một lực thực ứng với một đơn vị thể tích gọi là lực thẩm thấu F_n tác dụng lên các hạt ở độ cao x . Lực này được xác định bởi

$$F_n(x) = -k_B T \frac{dn(x)}{dx}. \quad (6.141)$$

Mặt khác, lực ứng với một đơn vị thể tích do sự hấp dẫn (trọng lực) gọi là lực hấp dẫn F_{hd} và lực này bằng

$$F_{hd}(x) = -mg n(x), \quad (6.142)$$

trong đó m là khối lượng của một hạt treo. Ở các điều kiện cân bằng, tổng các lực tác dụng lên hạt treo phải bằng không. Khi bỏ qua lực nổi và chỉ tính đến hai lực nói trên, ta có

$$\frac{dn(x)}{dx} + \frac{mg}{k_B T} n(x) = 0. \quad (6.143)$$

Từ đó,

$$n(x) = n(0) \exp\left(-\frac{mgx}{k_B T}\right). \quad (6.144)$$

Công thức này đã được xác nhận bằng thực nghiệm.

Có thể rút ra (6.144) từ nghiên cứu động học thuần túy. Nếu η là độ nhớt môi trường và r là bán kính của một hạt treo, một hạt treo đang rơi do trọng lực cuối cùng sẽ tiến đến vận tốc cuối là $\frac{mg}{6\pi r \eta}$ theo định luật Stokes. Do đó, thông lượng

hạt rơi do trọng lực bằng

$$-\frac{n(x)mg}{6\pi r\eta}.$$

Mặt khác, khi $n(x)$ không phải là hằng số, các hạt này sẽ khuếch tán theo lý thuyết động. Do đó, thông lượng thực về phía trên sinh ra do khuếch tán được cho bởi

$$D \frac{dn(x)}{dx},$$

trong đó D là hệ số khuếch tán. Ở các điều kiện cân bằng, hai thông lượng này bằng nhau. Do đó,

$$\frac{dn(x)}{dx} + \frac{mg}{6\pi r\eta D} n(x) = 0. \quad (6.145)$$

So sánh (6.143) và (6.145) suy ra

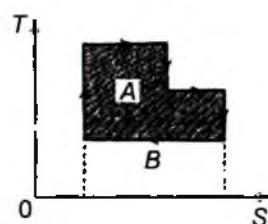
$$D = \frac{k_B T}{6\pi r\eta}. \quad (6.146)$$

Xác nhận thực nghiệm của hệ thức này cũng bao hàm việc chứng minh sự tồn tại áp suất thẩm thấu trong một sự treo.

Cuối cùng là từ các thực nghiệm bao gồm sự treo, ta có thể rút ra các hằng số nguyên tử chẳng hạn như số Avogadro. Các thực nghiệm này cần phải thực hiện với chuyển động của một hạt treo đơn giản (chuyển động Brown) và vượt ra khỏi phạm vi của nhiệt động lực học.

BÀI TẬP CHƯƠNG VI

- 6.1. a. Một động cơ hoạt động theo một chu trình như trên H.6.42, trong đó A kí hiệu diện tích của vùng gạch gạch và B kí hiệu diện tích của vùng ở dưới nó. Chứng minh rằng động cơ này không hoạt động hiệu quả bằng một động cơ Carnot hoạt động giữa hai nhiệt độ cao nhất và thấp nhất có thể có.



Hình 6.42

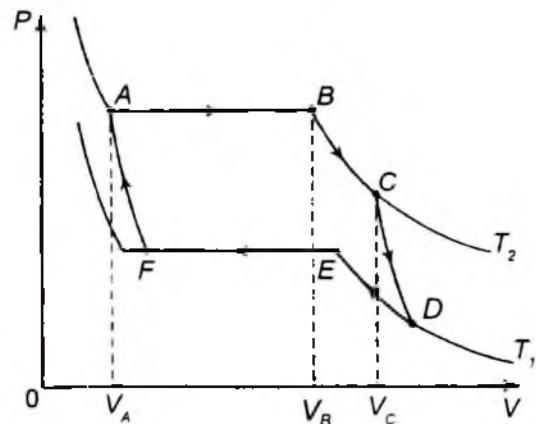
- b. Chứng minh rằng một động cơ thuận nghịch tùy ý không thể có hiệu quả hơn một động cơ Carnot hoạt động giữa hai nhiệt độ cao nhất và thấp nhất có thể có.

- 6.2. Một khí thực trải qua quá trình dẫn nở tự do. Chứng minh rằng sự thay đổi nhiệt độ ΔT liên quan đến sự thay đổi thể tích bằng công thức

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \Delta V,$$

trong đó $\Delta T, \Delta V$ là các đại lượng nhỏ. Đặc biệt là hãy giải thích tại sao công thức này giống như công thức đổi với một quá trình thuận nghịch mặc dù quá trình khảo sát là quá trình không thuận nghịch.

- 6.3. Hai đường đẳng nhiệt ở các nhiệt độ T_1 và T_2 của 1 mol của một chất có thể trải qua một chuyển pha khí – lỏng được chỉ ra trên H.6.43. Chất được biến đổi theo chu trình thuận nghịch ABCDEFA, trong đó ABC và DEF là các quá trình đẳng nhiệt, FA và CD là các quá trình đoạn nhiệt. Trong pha khí (BCDE), chất là một khí lí tưởng. Ở A, chất là chất lỏng tinh khiết. Ẩn nhiệt dọc theo AB là $L = 200 \text{ cal/mol}$. Cho $T_1 = 150 \text{ K}$, $T_2 = 300 \text{ K}$, $V_A = 0,5 \text{ lít}$, $V_A = 1 \text{ lít}$ và $V_A = 2,71828 \text{ lít}$. Xác định công đo chất đó thực hiện trong một chu trình.



Hình 6.43

6.4. Một chất có các tính chất như sau

- a. Ở nhiệt độ không đổi T_0 , công do nó thực hiện lên sự dân nở từ V_0 đến V là

$$W = RT_0 \ln \frac{V}{V_0}.$$

- b. Entrôpi được cho bởi

$$S = R \frac{V}{V_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)_a,$$

trong đó V_0, T_0 và a là các hằng số.

Tính năng lượng tự do. Tìm phương trình trạng thái và công sinh ra ở nhiệt độ T không đổi tùy ý.

- 6.5. Ở trên Mt. Evans (Colorado, Mi) mà tại đó áp suất khí quyển bằng $\frac{2}{3}$ áp suất khí quyển ở mức nước biển, điểm sôi của nước bằng bao nhiêu?

- 6.6. Một chất ở trạng thái (p, V, T) có thể tồn tại ở hai pha riêng biệt. Ở nhiệt độ T cho trước, hai pha này có thể cùng tồn tại nếu áp suất là $p(T)$. Xét các nhiệt độ và áp suất mà tại đó hai pha có thể cùng tồn tại ở cân bằng. Không có sự khác nhau về thể tích riêng, entrôpi riêng nhưng có sự khác nhau về nhiệt dung đẳng áp và hệ số dân nở đẳng áp giữa hai pha.

- a. Tìm $\frac{dp(T)}{dT}$ như một hàm của T .

- b. Dạng định tính của vùng chuyển pha trong giản đồ $p-V$ như thế nào?

Vùng chuyển pha này khác với vùng chuyển pha của một chuyển pha khí – lỏng thông thường như thế nào? Chuyển pha nói trên là chuyển pha loại II.

- 6.7. Một buồng máy chứa hơi nước ở áp suất hơi cân bằng của nó là $p_c(T_0)$ tương ứng với nhiệt độ T_0 . Hơi nước được coi là khí lí tưởng. Thể tích riêng của nước có thể bỏ qua so với thể tích riêng của hơi. Ẩn nhiệt ngưng tụ $I = 540$ cal/g và $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{3}{2}$ có thể coi là không đổi.

- a. Tính áp suất hơi cân bằng $p_c(T)$ như một hàm của nhiệt độ T .

b. Hơi nước dẫn nở đoạn nhiệt cho đến khi đạt được nhiệt độ $T < T_0$. Giả thiết bây giờ hơi quá bão hòa. Nếu số các giọt nhỏ của nước được tạo thành thì bán kính cân bằng của các giọt này bằng bao nhiêu?

c. Trong gần đúng nói trên, có phải sự dẫn nở đoạn nhiệt luôn luôn dẫn tới sự quá bão hòa hay không?

6.8. Chứng minh rằng nhiệt dung đẳng tích C_V của khí thực van der Waals chỉ là một hàm của nhiệt độ.

6.10. Xét một bình hở được ngăn làm hai bởi một màng bán thấm thẳng đứng. Màng này cho nước thấm qua nhưng không cho đường trong dung dịch thấm qua. Đổ nước vào bình và hoà tan đường ở bên trái màng ngăn. Mức dung dịch đường sẽ cao hơn mức nước tinh khiết do áp suất thẩm thấu. Do màng ngăn thấm nước, nước ở trong dung dịch đường có lọt qua màng ngăn không?

6.11. Khí CO_2 nằm trong một bình ở 200 bar và 20°C. Một ít khí thoát ra khí quyển ở 1 bar. Tính độ giảm nhiệt độ của khí thoát ra nếu giả thiết rằng quá trình là đoạn nhiệt chuẩn tinh và CO_2 là khí lí tưởng. Đối với CO_2 , $\gamma = 1,3$. Điểm sôi của CO_2 ở 1 bar là $T_s = 195\text{ K}$. Điểm ba của CO_2 ở tại $p = 5$ bar và $T = 217\text{ K}$. Chứng tỏ rằng nhiệt độ tính toán có nghĩa là CO_2 thoát ra hoá rắn. Thực ra CO_2 không có dáng điệu giống như khí lí tưởng trong các điều kiện nói trên.

6.12. Một sợi dây sắt có chiều dài 1 m và đường kính 1 mm bị kéo dãn ra bởi lực $F = 157\text{ N}$. Sự dãn ra của sợi dây tuân theo định luật Hooke

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{F}{YA},$$

trong đó $Y \approx 2 \cdot 10^{11}\text{ Pa}$ là môđun Young và A là diện tích tiết diện. Chứng minh rằng công thực hiện trên sợi dây được cho bởi

$$W = \frac{1}{2} \frac{YA}{l} (\Delta l)^2.$$

Sau đó, sợi dây được thả ra và trở lại chiều dài ban đầu của nó theo một quá trình đoạn nhiệt. Tính độ tăng nhiệt độ nếu giả thiết c_V không đổi.

6.13. Một bơm xe đạp có chiều dài bên trong 50 cm và đường kính trong 3 cm. Không khí trong bánh xe có áp suất 2 bar. Không khí trong bơm bị nén đoạn

nhiệt chuẩn tĩnh bằng cách ấn pittông xuống. Pittông cần được hạ thấp bao nhiêu trước khi không khí đi vào bánh xe? Nhiệt độ ban đầu của không khí là 17°C. Độ tăng nhiệt độ của không khí trong quá trình này là bao nhiêu? Giả thiết rằng không khí thỏa mãn định luật khí lí tưởng.

6.14. Trong một tuabin không khí, không khí dẫn nở từ 5 bar và 350°C đến 1 bar và 150°C. Sự tiêu hao nhiệt từ tuabin là không đáng kể. Chứng minh rằng quá trình là không thuận nghịch và tính sự thay đổi entropi ứng với 1 kg không khí. Vẽ đồ thị quá trình trong giản đồ $T-s$ ($\gamma = 1,4$).

6.15. Không thể coi nước là khí lí tưởng. Do đó, để phân tích các trạng thái của nó, người ta cần sử dụng các bảng số. Nhiều quá trình kỹ thuật thực tế sử dụng hơi nước làm chất lỏng truyền lực. Do đó các bảng này có vai trò quan trọng. Hơi ẩm là nước trong vùng cùng tồn tại của pha lỏng và pha hơi. *Phần khô x* là tỉ số của lượng hơi trên lượng chất lỏng. Xét hơi ẩm ở áp suất 10 bar với phần khô $x = 0,9$ trong một xilanh dẫn động nhiệt thuận nghịch đến áp suất 1 bar.

- Tính nhiệt lượng cung cấp ứng với 1 kg trong quá trình.
- Tính công sinh ra ứng với 1 kg hơi nước.
- Vẽ đồ thị của quá trình trong giản đồ $p-V$.

Sử dụng số liệu trong Bảng 6.2.

Bảng 6.2

	u (kJ kg ⁻¹)	s (kJ kg ⁻¹)	h (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)
Chất lỏng quá bão hòa $p = 10$ bar	762	2,138	763
Hơi quá bão hòa $p = 10$ bar	2584	6,586	2778
Hơi nước ở $p = 1$ bar	2629	7,746	2836

6.16. Chứng minh rằng đối với khí thực van der Waals ở trên nhiệt độ tối hạn,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{a}{v^2}$$

và do đó, $c_v = c_v(T)$ không phụ thuộc vào thể tích. Nếu giả thiết rằng c_v là không đổi, hãy rút ra biểu thức của entropi $s(u, v)$ đối với khí thực van der Waals.

6.17. Chứng minh

$$c_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p$$

và từ đó suy ra $c_p \geq 0$. Một chất rắn thông thường lấy nhiệt từ môi trường xung quanh khi nó nóng chảy. Ân nhiệt được xác định bởi

$$\Delta s = \frac{l}{T}.$$

Chứng tỏ điều đó có nghĩa là

$s_r < s_l$. Bây giờ xét giản đồ pha của ${}^3\text{He}$ trên H.6.44. Chứng minh rằng tại điểm α , $s_r > s_l$. Chứng tỏ điều đó có nghĩa là một hỗn hợp cân bằng của ${}^3\text{He}$ rắn và lỏng có thể được làm lạnh bằng sự nén chậm. Đó là *sự làm lạnh Pomeranchuk*.

6.18. Chứng minh rằng

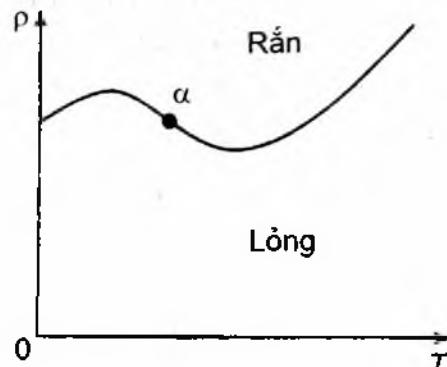
$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_h < 0$$

và sử dụng hệ thức này để chứng tỏ trong một quá trình tiết lưu, entrôpi tăng lên.

6.19. Để tính sự thay đổi nhiệt độ khi rót đầy bình từ một nguồn, người ta cần thay đổi phương trình $h = u + pv = const$ đối với một quá trình tiết lưu vì khối lượng chất lỏng trong bình thay đổi trong quá trình. Giả thiết rằng quá trình là đoạn nhiệt (không có sự tiêu hao nhiệt vào môi trường xung quanh) hãy rút ra hệ thức

$$h_n(m' - m) = m'u' - mu,$$

trong đó m và m' là khối lượng chất lỏng trong bình trước và sau khi rót lại, u và u' là nội năng ứng với một đơn vị khối lượng trước và sau khi rót lại và h_n là entanpi ứng với một đơn vị khối lượng của chất lỏng trong nguồn. Xét một nguyên tố khối lượng δm đi vào bình và viết phương trình cân bằng năng lượng. Chẳng hạn xét một bình cứng chứa heli ở 5 bar và 15°C được rót đầy từ một nguồn lớn ở 10 bar và 15°C cho đến khi áp suất trong bình tăng đến 8 bar. Tính nhiệt độ cuối của heli trong bình nếu giả thiết quá trình là đoạn nhiệt và $c_v = 3,12 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.



Hình 6.44

- 6.20.** Một máy lạnh amoniac hoạt động giữa nhiệt độ thiết bị bay hơi -12°C và nhiệt độ bộ ngưng 32°K . Hơi đi vào bộ ngưng trong điều kiện bão hòa khô sau khi nén đẳng entrôpi. Nó hoạt động theo chu trình như trên H.6.27. Tính hiệu suất máy lạnh. Có thể sử dụng số liệu về amoniac trong Bảng 6.3.

Bảng 6.3

T (K)	p (bar)	s_i	s_h	h_i	h_h
305	12,37	1,235	4,962	333	1470
261	2,68	0,510	5,504	126	1431

- 6.21.** Một thiết bị giữ lạnh chứa ${}^3\text{He}$ làm lạnh bằng cách bơm hút hơi ở trên một bể ${}^3\text{He}$. Giả sử hơi ${}^3\text{He}$ được luân chuyển với tốc độ $60 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ và nhiệt độ cực tiểu đạt được là $0,3 \text{ K}$. Xác định thông lượng nhiệt cực đại có thể đạt được đi vào buồng lạnh nếu áp suất hơi ở $0,3 \text{ K}$ là $0,2 \text{ Pa}$, ẩn nhiệt là 21 J mol^{-1} và coi hơi là khí lí tưởng. Chứng tỏ rằng công suất làm lạnh tỉ lệ với áp suất hơi và do đó khi sử dụng phương trình

$$p = p_0 \exp \left[\frac{R}{T_0} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

chứng tỏ công suất làm lạnh giảm theo hàm mũ với nhiệt độ. Ước tính áp suất ở $0,1 \text{ K}$ khi sử dụng công thức nói trên.

- 6.22.** Xét một nhà máy điện hoạt động theo một chu trình Rankine với sự nung quá nhiệt (xem H.6.23) và hơi nước làm chất lỏng truyền lực. Áp suất nồi hơi là 50 bar và áp suất bộ ngưng là 0,05 bar. Hơi nước được nung quá nhiệt tới 500°C . Tính hiệu suất nhà máy. Sử dụng số liệu hơi nước trong Bảng 6.4.

Bảng 6.4

T (K)	p (bar)	s_i	s_h	h_i	h_h
306	0,05	0,476	8,394	138	2561
537	50,0	2,921	5,973	1155	2794
773	50,0		6,975		3433

Lưu ý là $w = q_s - q_r, q_s = h_{b'} - h_a, q_r = h_c - h_d$.

6.23. Đối với khí van der Waals ở mật độ thấp ($v \gg b, a/v \ll k_B T$) hãy rút ra

$$\Delta T \approx \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{k_B T} - b \right) \Delta p.$$

Chứng tỏ rằng nói chung nhiệt độ đảo đổi với khí van der Waals được cho bởi

$$\frac{2a}{k_B T} \left(\frac{v-b}{v} \right)^2 = b.$$

Viết lại nó như một hệ thức giữa áp suất và nhiệt độ và chỉ ra rằng đường cong đảo trong giản đồ $p-T$ là một parabol với cực đại tại $T_d^{\max} = \frac{8a}{9bk_B}$. Tính nhiệt độ này đối với CO_2 khi sử dụng các giá trị $a = 0,3639 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0,04267 \text{ l mol}^{-1}$ và so sánh giá trị này với giá trị thực nghiệm 1500 K.

6.24. Chứng minh rằng định luật của Planck (6.83) phù hợp với định luật Rayleigh-Jeans (6.81) đối với các tần số thấp ($\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1$).

6.25. Chứng minh rằng đối với định luật của Planck (6.83), $\nu_{\max}(T)$ thỏa mãn

$$\frac{h\nu_{\max}}{k_B T} = x,$$

trong đó $x = 3(1 - e^{-x})$. Vẽ số, $x = 2,821$. Cũng chứng minh rằng mật độ năng lượng cực đại ứng với một đơn vị bước sóng đạt được khi

$$\frac{hc}{\lambda k_B T} = x',$$

trong đó $x' = 3(1 - e^{-x'})$. Bức xạ từ Mặt Trời là bức xạ vật đen trong một phép gần đúng tốt. Mật độ năng lượng cực đại của bức xạ này ứng với một đơn vị bước sóng đạt được tại $\lambda_{\max} = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}$. Tính nhiệt độ quang cầu của Mặt Trời.

6.26. Khi vũ trụ dần nở, tất cả các bước sóng đều dần ra với một hệ số chung là $\lambda(t) \propto R(t)$. Chứng tỏ rằng nếu bước sóng được nhân với một hệ số f thì khi đó mật độ năng lượng \bar{u} được nhân với hệ số f^{-4} nhờ vào hai hiệu ứng là sự dần nở thể tích và sự giảm năng lượng ứng với một photon (xem phương trình $E = h\nu$). Từ đó suy ra rằng bức xạ vật đen duy trì bức xạ vật đen nhưng nhiệt độ giảm đi với hệ số f .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Epstein P.S., *Textbook of Thermodynamics*, New York, 1937.
2. Sommerfeld A., *Thermodynamik und Statistik (Vorlesungen über theoretische Physik, Bd.5)*, Wiesbaden, 1952.
3. Wilson A.H., *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Cambridge, 1957.
4. Collen H.B., *Thermodynamics*, New York, 1960.
5. Lewis G.N. and Randall M., *Thermodynamic*, 2nd ed., Mc Graw-Hill, New York, 1961.
6. Kubo R., *Statistical Mechanics*, Amsterdam, 1965.
7. Sontag R.E. and Van Wylen G.J., *Fundamentals of Statistical Thermodynamics*, Wiley, New York, 1966.
8. Bukalovich M.P. và Nôvicôp I.I., *Nhiệt động lực học*, NXB Chế tạo máy, Matxcova, 1972 (tiếng Nga).
9. Bazarov I.P., *Nhiệt động lực học*, NXB Khoa học Kỹ thuật, Hà Nội, 1975.
10. Wood B.D., *Applications of Thermodynamics*, 2nd ed., Addison-Wesley, Reading, MA, 1982.
11. Wark K., *Thermodynamics*, 4th ed., Mc Graw-Hill, New York, 1983.
12. Huang K., *Statistical Mechanics*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987.
13. Black W.Z. and Hartley J.G., *Thermodynamics*, HarperCollins College Publishers, New York, 1996.
14. Khiết V.T., *Giáo trình Nhiệt động lực học và vật lí thống kê*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 1996.
15. Tư P.Q., *Nhiệt động lực học*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 1998.
16. Walecka J.D., *Fundamentals of Statistical Mechanics: Manuscript and Notes of Felix Bloch*, Imperial College Press and World Scientific Publishing, London, Singapore, 2000.

17. Huề N.Đ., *Giáo trình Hóa lí, Tập 1. Cơ sở nhiệt động lực học*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 2006.
18. Huề N.Đ., *Giáo trình Hóa lí, Tập 2. Nhiệt động lực học hóa học*, NXB Giáo dục, Hà Nội, 2006.
19. Học N.Q., *Nhiệt động lực học*, 2 tập, NXB Khoa học Kỹ thuật, Hà Nội, 2009.
20. Hùng V.V., *Phương pháp thống kê mômen trong nghiên cứu tính chất nhiệt động và dàn hồi của tinh thể*, NXB Đại học Sư phạm, Hà Nội, 2009.

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

Địa chỉ: 136 Xuân Thuỷ, Cầu Giấy, Hà Nội
Điện thoại: 04.37547735 | Fax: 04.37547911
Email: hanhchinh@nxbdhsp.edu.vn | Website: www.nxbdhsp.edu.vn

**GIÁO TRÌNH VẬT LÍ THỐNG KÊ
VÀ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC**
Tập 1: Nhiệt động lực học

PGS.TS. NGUYỄN QUANG HỌC – GS.TS. VŨ VĂN HÙNG

Chịu trách nhiệm xuất bản:
Giám đốc ĐINH NGỌC BẢO
Tổng biên tập ĐINH VĂN VANG

Người nhận xét:
GS.TSKH. NGUYỄN QUANG BÁU
PGS.TS. HOÀNG VĂN TÍCH

Biên tập nội dung:
LÊ NHƯ THỰC

Kỹ thuật vi tính:
NGUYỄN NGUYỆT NGA

Trình bày bìa:
PHẠM VIỆT QUANG

Mã số: 01.01.101/224 – ĐH2013
In 1.000 cuốn, khổ 17 x 24 cm, tại Công ty cổ phần in Phúc Yên
Đăng kí KHXB số: 271-2013/CXB/101-04/ĐHSP ngày 28/2/2013.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 6 năm 2013.