

## **PHẦN 2. NHIỆT**

### **CHƯƠNG 7. THUYẾT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ CÁC CHẤT KHÍ & ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ**

# § 1. Những đặc trưng cơ bản của khí lý tưởng cổ điển

## I. Thông số trạng thái và phương trình trạng thái

- Thông số trạng thái: Là các tính chất đặc trưng của hệ.
- Để biểu diễn trạng thái của 1 khối khí dùng 3 thông số trạng thái  $P$ ,  $T$ ,  $V$
- Các thông số trạng thái liên hệ với nhau bởi phương trình trạng thái:

$$f(P, V, T) = 0$$

## II. Khái niệm áp suất, nhiệt độ

**1. Áp suất:** Đại lượng vật lý có giá trị bằng lực nén vuông góc lên một đơn vị diện tích.

$$p = \frac{F}{\Delta S}$$

**Đơn vị áp suất:**

+  $\frac{N}{m^2} = Pa(pascal)$

+ Milimet thủy ngân ( $mmHg$ )

+ Atmosphere kỹ thuật ( $at$ ),  $1 at = 9,81.10^4 Pa = 736 mmHg$

+ Atmosphere vật lý ( $atm$ )  $1 atm = 1,013.10^5 Pa$

**2. Nhiệt độ:** đại lượng vật lý đặc trưng cho mức độ chuyển động hỗn loạn phân tử.

### **Thang đo nhiệt độ:**

- Thang đo Bách phân ( $^{\circ}\text{C}$  -Celsius):
- Thang nhiệt độ tuyệt đối (K-Kelvin)

$$T = t + 273,16$$

### III. Các định luật thực nghiệm về chất khí

**1. Định luật Boyle-Mariotte:** Với một khối khí ( $m=\text{const}$ )

Nếu  $T=\text{const}$  (Đẳng nhiệt), thì  $PV=\text{const}$ .

**2. Định luật Gay-Lussac:** Với một khối khí ( $m=\text{const}$ )

Nếu  $V=\text{const}$  (Đẳng Tích), thì  $P/T=\text{const}$ .

Nếu  $p=\text{const}$  (Đẳng áp), thì  $V/T=\text{const}$ .

## § 2. Phương trình trạng thái của khí lý tưởng

Khí lý tưởng: là khí tuân theo ĐL Boyle-Mariotte và Gay-Lussac .

### 1. Phương trình trạng thái

*1 kilomol khí* là khối khí chứa  $6,023 \cdot 10^{26}$  phân tử, nghĩa là có khối lượng  $m = \mu$  kg với  $\mu$  là khối lượng phân tử

Clapayron-Mendeleev: phương trình cho 1 kmol khí lý tưởng

$$PV = RT$$

P, V, T: áp suất, thể tích, nhiệt độ của  
1 Kmol khí LT

Đối với khối khí có khối lượng bằng  $M$ , thể tích  $v$ :

$$V = \frac{\mu}{M} v \rightarrow P v = \frac{M}{\mu} R T$$

## 2. Thiết lập phương trình trạng thái khí lý tưởng

Giả sử 1 kmol khí lúc đầu có:  $P_1, V_1, T_1$

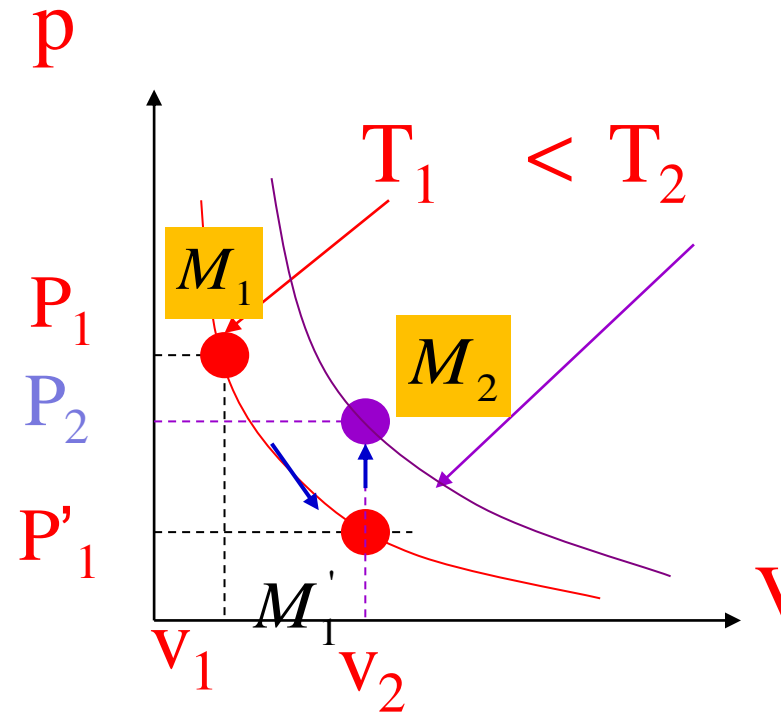
Khí biến đổi sang trạng thái  $P_2, V_2, T_2$

$P_1 V_1 T_1$  (đẳng nhiệt)  $\rightarrow P'_1 V_2 T_1$

$$P_1 V_1 = P'_1 V_2 \quad (1)$$

$$\frac{P'_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P'_1 = \frac{T_1 P_2}{T_2}$$

$$P_1 V_1 = \frac{T_1 P_2}{T_2} V_2 \Rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$



$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Vậy đối với 1kmol khí đã cho  
lượng  $PV/T$  là một số không đổi

$$\frac{PV}{T} = R \rightarrow PV = RT$$

### 3. Giá trị R-Hằng số khí lý tưởng

Điều kiện tiêu chuẩn:  $T_0 = 273,16\text{K}$  ( $0^\circ\text{C}$ ),

$p_0 = 1,033\text{at} = 1,013 \cdot 10^5 \text{Pa}$ ,

1 kmol khí chiếm thể tích là  $V_0 = 22,4 \text{ m}^3$ .



$$P_0 V_0 = RT_0 \rightarrow R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1,013.10^5 \frac{N}{m^2} . 22,4 \frac{m^3}{kmol}}{273,16K}$$

$$= 8,31.10^3 \frac{J}{kmol.K} = 8,31 \frac{J}{mol.K}$$

Nếu P đo bằng atmotphe kỹ thuật

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1,033at.22,4 \frac{m^3}{kmol}}{273,16K} = 0,0848 \frac{m^3 at}{kmol.K} = 0,0848 \frac{l.at}{mol.K}$$

#### 4. Khối lượng riêng của khí lý tưởng

$$PV = \frac{M}{\mu} RT \Rightarrow \frac{M}{V} = \rho = \frac{P\mu}{RT}$$

## §3. Thuyết động học phân tử của các chất

### 1. Cấu tạo phân tử của các chất

- Các chất cấu tạo từ những phân tử, nguyên tử.
- Trong 1kmol chất khí bất kỳ chứa  $N=6,023 \cdot 10^{26}$  phân tử
- Các phân tử nằm không sát nhau. Kích thước phân tử rất nhỏ so với khoảng cách giữa chúng.
- Kích thước phân tử cỡ  $10^{-10}\text{m}$ ; ở khoảng cách:
  - $r < 3 \cdot 10^{-10}\text{m}$ : Đẩy nhau;
  - $3 \cdot 10^{-10}\text{m} < r < 15 \cdot 10^{-10}\text{m}$ : Hút nhau.
  - $r > 15 \cdot 10^{-10}\text{m}$ : Bỏ qua lực tương tác.

Các phân tử khí chiếm 1/1000 thể tích.

## 2. Nội dung của thuyết động học phân tử:

1. Các chất cấu tạo gián đoạn và gồm một số lớn các phân tử.
  2. Các phân tử chuyển động hỗn loạn không ngừng.
  3. Cường độ chuyển động phân tử biểu hiện nhiệt độ của hệ.
  4. Kích thước phân tử rất nhỏ so với khoảng cách giữa chúng. Có thể coi phân tử là chất điểm trong các tính toán.
  5. Các phân tử không tương tác, trừ lúc va chạm.
- 1,2 đúng với mọi chất; 3,4,5 chỉ đúng với khí LT.

*Khí lý tưởng là chất khí mà khi xét nó ta có thể bỏ qua lực tương tác giữa các phân tử khí và kích thước của chúng*

## §4. Phương pháp thống kê. Định luật phân bố phân tử theo vận tốc của Maxwell

### I. Xác suất và giá trị trung bình

#### 1. Giá trị trung bình của các đại lượng vật lý.

Giả sử có  $n=1000$  phân tử, giá trị vận tốc của chúng:

$n_1=100$  phân tử có vận tốc  $v_1=100 \text{ m/s}$

$n_2=300$  phân tử có vận tốc  $v_2=200 \text{ m/s}$

$n_3=400$  phân tử có vận tốc  $v_3=300 \text{ m/s}$

$n_4=200$  phân tử có vận tốc  $v_4=400 \text{ m/s}$

Giá trị trung bình của vận tốc phân tử:

$$\bar{v} = \frac{n_1 v_1 + n_2 v_2 + n_3 v_3 + n_4 v_4}{n} = 270 \text{ m/s}$$

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \sum n_i v_i$$

## 2. Xác suất

Đại lượng đặc trưng cho khả năng xảy ra của một sự kiện gọi là xác suất của sự kiện đó

Xác suất để vận tốc của 1 phân tử bất kỳ lấy các giá trị  $v_1, v_2, v_3, v_4$  là

$$P(v_1) = \frac{n_1}{n} = \frac{100}{1000} = \frac{1}{10}$$

$$P(v_3) = \frac{n_3}{n} = \frac{400}{1000} = \frac{4}{10}$$

$$P(v_2) = \frac{n_2}{n} = \frac{300}{1000} = \frac{3}{10}$$

$$P(v_4) = \frac{n_4}{n} = \frac{200}{1000} = \frac{2}{10}$$

Xác suất là đại lượng bao hàm giữa 0 và 1

Xác suất 0 ứng với sự kiện không thể xảy ra

Xác suất 1 ứng với sự kiện chắc chắn xảy ra

$$P(v_i) = \frac{n_i}{n}$$

$$\sum_{v_i} P(v_i) = 1$$

$$P(v_i) = \frac{n_i}{n}$$

Biểu diễn giá trị trung bình của vận tốc qua  $P(v_i)$

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \sum n_i v_i = \sum \frac{n_i}{n} v_i = \sum P(v_i) v_i$$

### 3. Giá trị trung bình của một hàm của vận tốc

$$\overline{v^2} = \sum \frac{n_i}{n} v_i^2 = \sum P(v_i) v_i^2$$

Chú ý:

$$\overline{v^2} \neq (\bar{v})^2$$

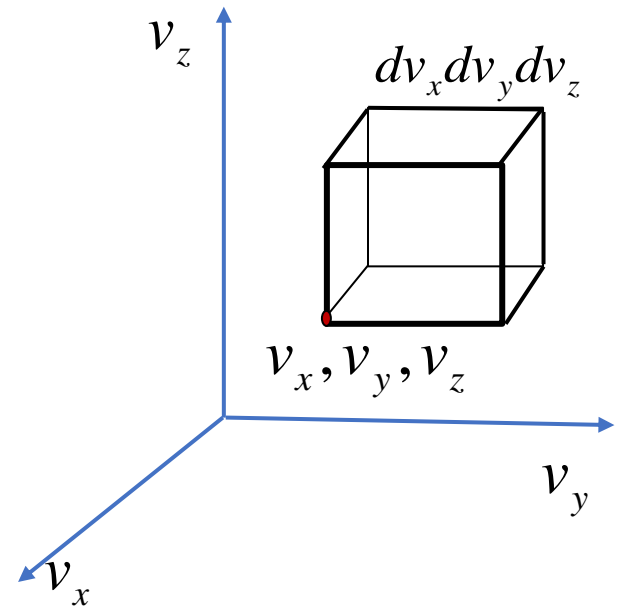
## II. Định luật phân bố Macxwell

### 1. Định luật

Xét khối khí có  $n$  phân tử ở nhiệt độ  $T$  xác định. Số phân tử khí  $dn$  có thành phần của vec tơ vận tốc nằm trong khoảng từ:

$$\left. \begin{array}{l} v_x \rightarrow v_x + dv_x \\ v_y \rightarrow v_y + dv_y \\ v_z \rightarrow v_z + dv_z \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{bằng số hạt nằm} \\ \text{trong thể tích} \\ dv_x dv_y dv_z \end{array}$$

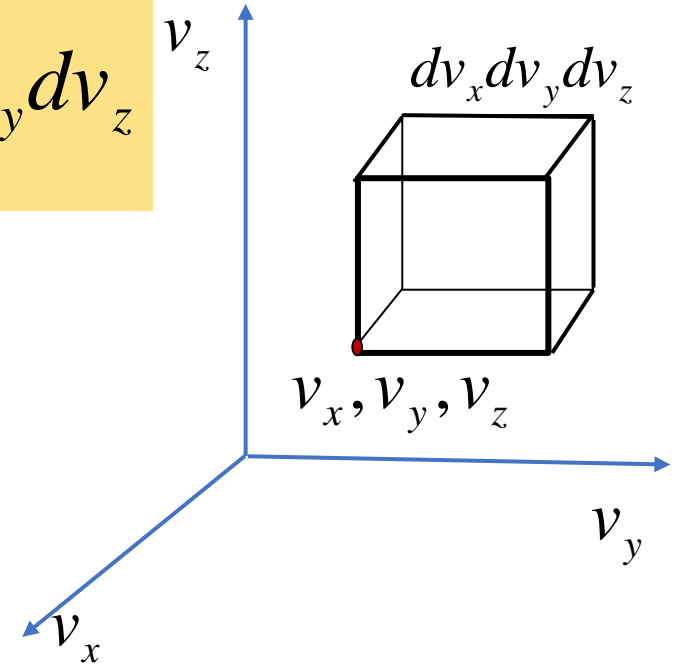
được tính bằng công thức



$$dn = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$dn = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

Xác suất tìm hạt nằm trong thể tích  $dv_x dv_y dv_z$  đặt ở điểm có tọa độ  $v_x, v_y, v_z$  là:



$$\frac{dn}{n} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$m$ : khối lượng của 1 phân tử khí  
 $k$ : hằng số Boltzmann, ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ )  
 $T$ : Nhiệt độ tuyệt đối của khối khí



Số phân tử khí  $dn$  có độ lớn vận tốc nằm trong khoảng từ  $v$  đến  $v+dv$  bằng số hạt nằm trong khoảng không gian giới hạn bởi hai vỏ cầu bán kính  $v$  và  $v+dv$ :

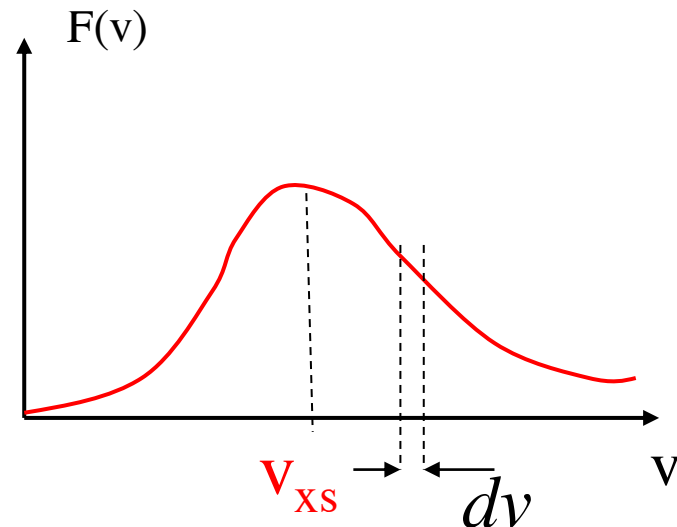
$$dn = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv$$

Xác suất tìm hạt có độ lớn vận tốc nằm trong khoảng từ  $v$  đến  $v+dv$  là:

$$\frac{dn}{n} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv \quad (1)$$

$$\frac{dn}{n} = F(v)dv$$

$$F(v) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2$$



$F(v)$  gọi là hàm phân bố; (1) là định luật phân bố Macxwell

## 2. Tính chất hàm phân bố

Số phân tử có vận tốc nằm trong khoảng từ  $v_1 \rightarrow v_2$

$$\Delta n(v_1 < v < v_2) = n \int_{v_1}^{v_2} F(v) dv$$



$$n \int_0^{\infty} F(v) dv = n$$

$$\rightarrow \int_0^{\infty} F(v) dv = 1 \quad (2)$$

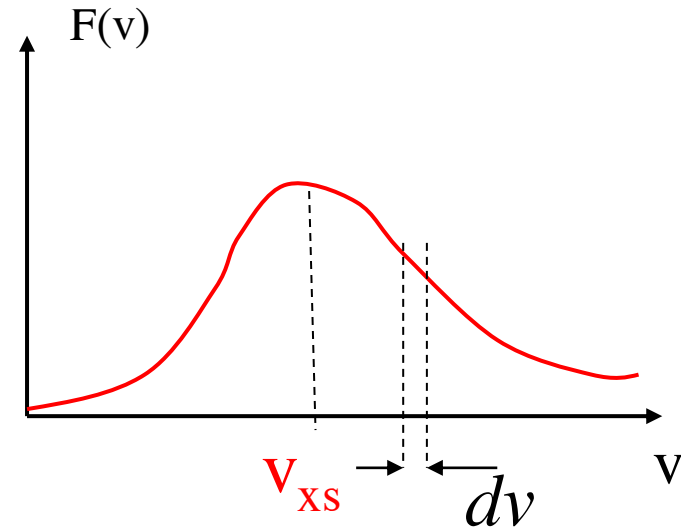
(2) Là điều kiện chuẩn hóa của xác suất

## 3. Vận tốc có xác suất lớn nhất

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0$$

$F(v)$  đạt cực đại tại

$$v_{xs} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

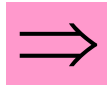


$$\frac{dn}{n} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv$$

*Viết lại công thức Maxwell*

Đặt

$$u = \frac{v}{v_{xs}}$$

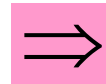


$$du = \frac{dv}{v_{xs}}$$

$$v_{xs} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\frac{mv^2}{2kT} = \frac{v^2}{(v_{xs})^2} = u^2$$

$$\left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 du$$



$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 du$$

### III. Động năng trung bình của các phân tử

#### 1. Vận tốc trung bình của phân tử

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \sum \frac{n_i v_i}{n} \Rightarrow \bar{v} = \int_0^{\infty} \frac{dn}{n} v = \int_0^{\infty} F(v) v dv = \\ &= \int_0^{\infty} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 v dv = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}\end{aligned}$$

#### 2. Trung bình của bình phương vận tốc

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} F(v) v^2 dv = \frac{3kT}{m}$$

#### 3. Động năng trung bình của phân tử

$$\bar{W} = \frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{3kT}{2}$$

#### 4. Vận tốc căn quân phương

*Nhận xét*

$$v_c = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

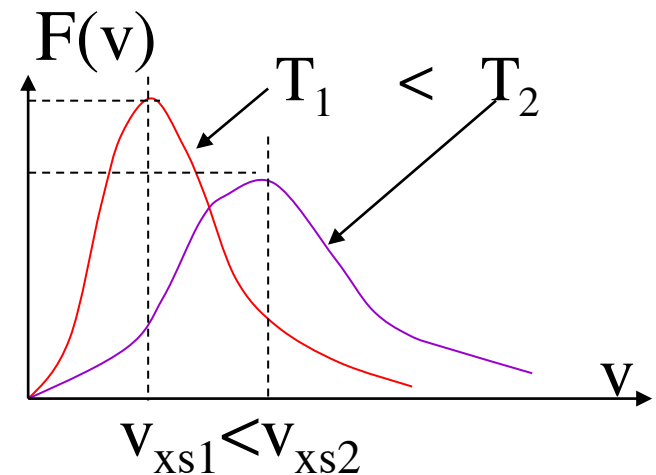
$$v_{xs} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$v_c = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$v_{xs} < \bar{v} < v_c$$

*Cả 3 vận tốc này đều tăng theo nhiệt độ. Khi nhiệt độ  $T$  tăng số phân tử có vận tốc lớn tăng lên, số phân tử có  $v_{xs}$  giảm đi:*



## §5 Phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử các chất khí

### I. Phương trình cơ bản:

Các phân tử chuyển động hỗn loạn không ngừng va chạm vào thành bình. Tổng hợp lực do các phân tử khí tác dụng vào thành bình do va chạm tạo nên áp suất của khối khí.

$$P = \frac{F}{\Delta S}$$

*F: tổng hợp lực tác dụng trung bình của các phân tử khí lên diện tích S*

Tính toán cho kết quả

$$P = \frac{2}{3} n_0 \bar{W}_d \quad (1)$$

Thay

$$\bar{W}_d = \frac{3}{2} kT$$

$$P = n_0 kT \quad (2)$$

*(2) Là phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử*

## II. Phương trình trạng thái của khí lý tưởng

Xét 1 kmol khí lý tưởng ở T, P, V

$$n_0 = \frac{N}{V} \Rightarrow P = n_0 kT = \frac{N}{V} kT$$



$$PV = NkT \quad (3)$$

(3) Cùng dạng với phương trình

$$PV = RT \quad (4)$$



$$R = Nk$$

$$N = 6,023.10^6 \text{ pt} / \text{kmol}$$

$$k = 1,38.10^{-23} \text{ J} / \text{K}$$

$$R = 8,31.10^3 \text{ J} / \text{kmol.K}$$

Có thể biểu diễn  $v_{xs}$ ,  $\bar{v}$ ,  $v_c$  qua hằng số khí R

$$R = Nk$$



$$v_{xs} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2kNT}{Nm}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

$$v_c = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$



## §6. NỘI NĂNG KHÍ LÝ TƯỞNG

### I. Nội năng của một vật

Nội năng:

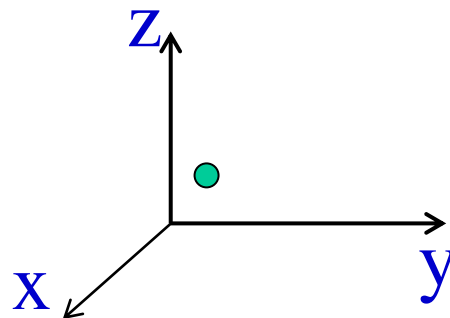
- ✓ Động năng chuyển động tịnh tiến + chuyển động quay;
- ✓ Thế năng tương tác giữa các phân tử;
- ✓ Năng lượng dao động của các nguyên tử.

Khí lý tưởng: Bỏ qua tương tác  $\rightarrow$  Nội năng của khí lý tưởng bằng tổng động năng của các phân tử.

### II. Bậc tự do của phân tử khí và định luật phân bố đều năng lượng theo bậc tự do

#### 1. Số bậc tự do

*Bậc tự do của một vật là số tọa độ cần thiết để xác định vị trí của vật đó trong không gian*

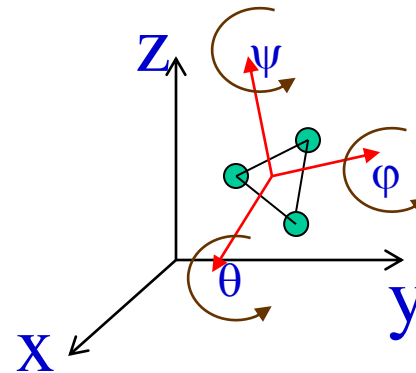
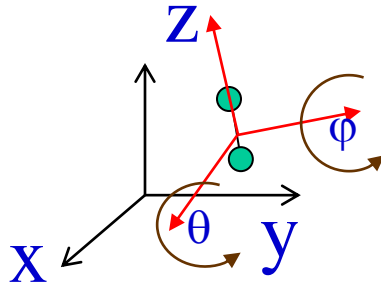


**Phân tử đơn nguyên tử:  $i=3$**

*3 tọa độ  $x, y, z$  xác định 3 chuyển động tịnh tiến*

## Phân tử gồm hai nguyên tử: $i=5$

3 tịnh tiến (x,y,z) + 2 bậc quay ( $\varphi$ ,  $\theta$ );  $i=5$



## Phân tử gồm ba nguyên tử: $i=6$

3 bậc tịnh tiến (x,y,z) + 3 bậc quay ( $\varphi$ ,  $\theta$ ,  $\psi$ ).

## 2. Định luật phân bố đều năng lượng theo các bậc tự do:

Động năng tịnh tiến TB của phân tử:

$$\bar{W} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3kT}{2}$$

Động năng đó có thể phân tích thành ba thành phần

$$\bar{W} = \frac{3kT}{2} = \frac{1}{2} \overline{mv_x^2} + \frac{1}{2} \overline{mv_y^2} + \frac{1}{2} \overline{mv_z^2}$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{2} \overline{mv_x^2} = \frac{1}{2} \overline{mv_y^2} = \frac{1}{2} \overline{mv_z^2} = \frac{1}{3} \bar{W} = \frac{kT}{2}$$

Nhận xét: Mỗi bậc tự do của chuyển động tịnh tiến của phân tử ứng với năng lượng trung bình là  $\frac{kT}{2}$

Định luật: *Động năng trung bình của các phân tử được phân bố đều cho các bậc tự do của phân tử và năng lượng ứng với 1 bậc tự do bằng  $\frac{kT}{2}$*

## II. Biểu thức nội năng của khí lý tưởng

Phân tử có  $i$  bậc tự do, động năng trung bình của phân tử là:

$$\bar{W} = \frac{i}{2} kT$$

Gọi  $U$  là nội năng của 1 kmol khí lý tưởng gồm  $N$  phân tử

$$U = N\bar{W} = N \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$$

Với khối khí có khối lượng  $M$

$$U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT$$

Nếu nhiệt độ biến thiên một lượng  $\Delta T$

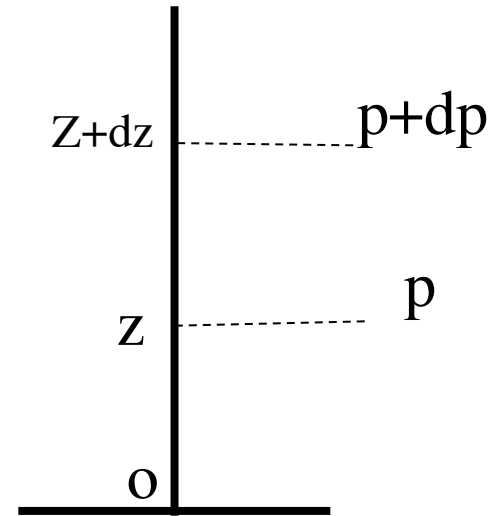
$$\Delta U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R \Delta T$$

## §7. Định luật phân bố Boltzmann

### I. Công thức khí áp

Xét hai điểm có độ cao  $z$  và  $z+dz$ .  
Giữa hai điểm này có hiệu áp suất  $dP$  về giá trị bằng trọng lượng cột khí chiều cao  $dz$  và đáy bằng 1 đơn vị diện tích.

$$dP = -\rho g dz$$



*Dấu – do khi  $z$  tăng thì  $P$  giảm*

$$\rho = \frac{P\mu}{RT}$$



$$dP = -\frac{P\mu}{RT} g dz \rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dz$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mu g}{RT} dz \quad \Rightarrow \quad \int_{P(0)}^{P(z)} \frac{dP}{P} = -\int_0^z \frac{\mu g}{RT} dz$$

$$P(z) = P(0)e^{-\frac{\mu g z}{RT}} \quad (1)$$

*(1) Công thức khí áp*

## II. Định luật phân bố Boltzmann

Gọi  $n_0(0)$  và  $n_0(z)$  : mật độ phân tử khí ứng với áp suất  $P(0)$  và  $P(z)$

$$\frac{n_0(z)}{n_0(0)} = \frac{P(z)}{P(0)} \quad \Rightarrow \quad n_0(z) = n_0(0)e^{-\frac{\mu g z}{RT}} \quad (1)$$

$$n_0(z) = n_0(0)e^{-\frac{\mu gz}{RT}} \quad (1)$$

Nhận xét

$$\frac{\mu}{R} = \frac{mN}{R} = \frac{m}{k}$$



$$n_0(z) = n_0(0)e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (2)$$

$mgz = W_t$       Thế năng của phân tử khối lượng  $m$

$n_0(z) = n_0(W_t)$       Mật độ phân tử tại vị trí thế năng  $W_t$

$n_0(0) = n_0(W_t = 0)$       Mật độ phân tử tại vị trí thế năng  $W_t = 0$

Viết lại (2)

$$n_0(W_t) = n_0(0)e^{-\frac{W_t}{kT}} \quad (3)$$

(3) Đúng cả khi chất khí đặt trong trường lực bất kỳ

**Ý nghĩa (3):** cho biết sự thay đổi của mật độ phân tử theo thế năng khi chất khí đặt trong một trường lực thế

$$n_0(W_t) = n_0(0)e^{-\frac{W_t}{kT}} \quad (3)$$

Nếu gọi  $n_0(1)$  và  $n_0(2)$  là các mật độ phân tử khí tại hai vị trí thế năng tương ứng  $W_{t1}$  và  $W_{t2}$ , từ (3) suy ra

$$\frac{n_0(1)}{n_0(2)} = e^{\frac{W_{t2} - W_{t1}}{kT}} \quad (4)$$

Vậy khi chất khí đặt trong một trường lực thế, chỗ nào thế năng càng nhỏ thì mật độ phân tử càng lớn