

Chương 7:

Thuyết động học phân tử các chất khí & Định luật phân bố (tiếp)

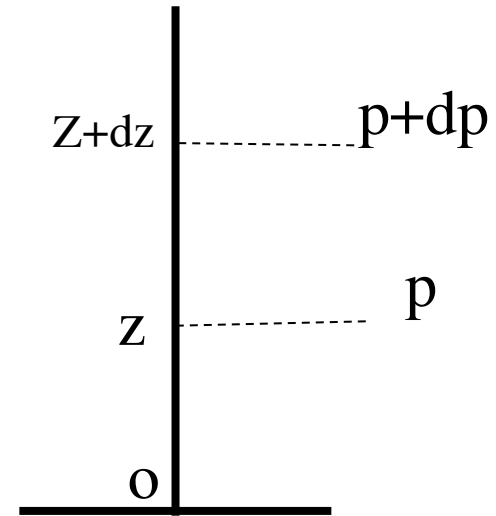
Bài tập định hướng (tài liệu phát thêm):

5; 7; 8; 9; 12; 15; 18 và 20

§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.



$$dP = -\rho g dz \quad (1)$$

Dấu – do khi z tăng thì P giảm

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

\Rightarrow

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

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

$$P(z) = P(0)e^{-\frac{\mu g z}{RT}} \quad (2) \quad (2) \text{ Công thức khí áp}$$

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 $P(z)$

$$\frac{n_0(z)}{n_0(0)} = \frac{P(z)}{P(0)} \quad \Rightarrow \quad n_0(z) = n_0(0)e^{-\frac{\mu g z}{RT}} \quad (3)$$

$$n_0(z) = n_0(0)e^{-\frac{\mu gz}{RT}} \quad (3)$$

Nhận xét

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

\Rightarrow

$$n_0(z) = n_0(0)e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (4)$$

$mgz = W_t$ 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 (4)

$$n_0(W_t) = n_0(0)e^{-\frac{W_t}{kT}} \quad (5)$$

(5) Là định luật phân bố Boltzmann.

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

Ý nghĩa (5): cho biết sự thay đổi của mật độ phân tử theo thế năng khi chất khí đặt trong một trường lực thế

$$n_0(W_t) = n_0(0)e^{-\frac{W_t}{kT}} \quad (5)$$

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 (5) suy ra

$$\frac{n_0(1)}{n_0(2)} = e^{\frac{W_{t2} - W_{t1}}{kT}} \quad (6)$$

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

Chương 9

Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học

§ 1. NỘI NĂNG - CÔNG VÀ NHIỆT

1. Năng lượng và nội năng của hệ

Năng lượng là đại lượng đặc trưng cho mức độ vận động của vật chất trong hệ. \rightarrow trạng thái xác định, năng lượng xác định.

\Rightarrow Năng lượng là hàm của trạng thái.

Năng lượng của hệ bao gồm:

- ✓ Động năng ứng với chuyển động có hướng của hệ;
- ✓ Thế năng của hệ trong trường lực
- ✓ Nội năng ứng với chuyển động bên trong của hệ

$$W = W_d + W_t + U$$

Với hệ không chuyển động, không đặt trong trường lực \rightarrow Năng lượng của hệ đúng bằng nội năng của hệ: $W = U$

II: Công và nhiệt

Thực nghiệm chứng tỏ rằng khi các hệ khác nhau tương tác với nhau thì chúng trao đổi với nhau một năng lượng nào đó. Có 2 dạng truyền năng lượng: Công và nhiệt.

1. Công

Công là dạng truyền năng lượng làm tăng mức độ chuyển động có trật tự của một vật

Ví dụ: Khối khí giãn nở trong xy lanh làm piston chuyển động.
Khí đã truyền năng lượng cho piston dưới dạng công

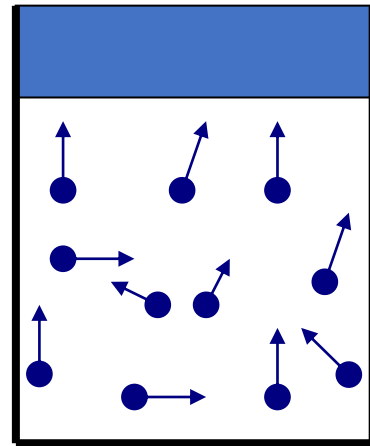
2. Nhiệt:

Nhiệt là dạng trao đổi năng lượng có liên quan đến mức độ chuyển động hỗn loạn của các phân tử bên trong hệ, làm thay đổi nội năng của hệ.

Ví dụ: Nung nóng khối khí, giữ $V = \text{const}$

-> Chuyển động hỗn loạn tăng -> T tăng

-> trao đổi năng lượng: nhận nhiệt.



3. Phân biệt Công và Nhiệt

Giống nhau: A và Q đều là những đại lượng đo mức độ trao đổi năng lượng của hệ

Khác nhau:

- ✓ A liên quan đến chuyển động có hướng của vật
- ✓ Q liên quan đến chuyển động hỗn loạn của các phân tử trong hệ

Giữa A và Q có mối liên hệ chặt chẽ với nhau và có thể chuyển hóa qua nhau.

Sự chuyển hóa giữa công và nhiệt: $4,18\text{J} \Leftrightarrow 1\text{calo}$

Chú ý: Công và nhiệt là những đại lượng đo mức độ trao đổi năng lượng. Chúng không phải là 1 dạng của năng lượng. Ở mỗi trạng thái hệ chỉ có 1 giá trị xác định của năng lượng chứ không thể có công và nhiệt. Công và nhiệt là hàm của quá trình.

§ 2. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

I. Phát biểu

Độ biến thiên năng lượng toàn phần của hệ trong một quá trình biến đổi vĩ mô có giá trị bằng tổng công A và nhiệt Q mà hệ nhận được trong quá trình đó

$$\Delta W = A + Q \quad (1)$$

Giả thiết cơ năng của hệ không đổi $\Delta U = \Delta W$ và (1) trở thành

$$\Delta U = A + Q \quad (2)$$

Trong một quá trình biến đổi trạng thái, độ biến thiên nội năng của hệ bằng tổng công và nhiệt mà hệ nhận được trong quá trình đó

$$\Delta U = A + Q$$

ΔU , A , Q có thể “+” hoặc “-”

Quy ước:

$A > 0$: Hệ nhận công

$Q > 0$: Hệ nhận nhiệt

$\Delta U > 0$: Nội năng của hệ tăng

$A < 0$: Hệ sinh công

$Q < 0$: Hệ tỏa nhiệt

$\Delta U < 0$: Nội năng của hệ giảm

A' : Công mà hệ sinh ra, $A' = -A$

Q' : Nhiệt mà hệ tỏa ra, $Q' = -Q$

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

Hệ nhận nhiệt từ bên ngoài vào, một phần làm tăng nội năng của hệ, một phần để sinh công trong quá trình đó

III. Các hệ quả của nguyên lý I

1. **Hệ cô lập**: là hệ không trao đổi A và Q với bên ngoài

$$A = Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow U = \text{const}$$

Vậy nội năng của 1 hệ cô lập được bảo toàn

Nếu hệ cô lập gồm 2 vật chỉ trao đổi nhiệt với nhau. Gọi Q_1 và Q_2 là lượng nhiệt mà chúng nhận được, ta có:

$$Q = Q_1 + Q_2 = 0 \Rightarrow Q_1 = -Q_2$$

Vậy: Nhiệt lượng do vật này toả ra bằng nhiệt lượng do vật kia thu vào

2. Hệ biến đổi theo một chu trình

Chu trình là một quá trình khép kín, sau một chu trình:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow A = -Q = Q'$$

Trong 1 chu trình, công mà hệ nhận được có giá trị bằng nhiệt mà hệ tỏa ra bên ngoài, hay công mà hệ sinh ra có giá trị bằng nhiệt mà hệ nhận vào

Chú ý: Đối với quá trình biến đổi vô cùng nhỏ:

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

dU: Độ biến thiên nội năng của hệ

δA , δQ : Công và nhiệt mà hệ nhận được trong quá trình biến đổi

3. Ý nghĩa của nguyên lý 1

- ✓ Nguyên lý 1 chính là định luật bảo toàn và chuyển hoá năng lượng áp dụng cho quá trình biến đổi liên quan đến chuyển động nhiệt;
- ✓ Bất kỳ máy nào hoạt động theo chu trình thì $A' = Q$ nghĩa là không thể có động cơ nào sinh công mà không nhận nhiệt từ bên ngoài hoặc sinh công lớn hơn nhiệt nhận từ ngoài vào;
- ✓ Không tồn tại động cơ vĩnh cửu loại I

§ 3. ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ I NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC ĐỂ KHẢO SÁT CÁC QUÁ TRÌNH CÂN BẰNG

I. Trạng thái cân bằng và quá trình cân bằng

1. Trạng thái cân bằng (TTCB): là trạng thái không đổi theo thời gian và tính bất biến đó không phụ thuộc các quá trình của ngoại vật.

- Một trạng thái cân bằng được xác định bằng một số thông số nhiệt động nào đấy
- Người ta biểu diễn TTCB của hệ trên đồ thị (P,V) bằng một điểm
- Một hệ không tương tác với ngoại vật bao giờ cũng tự chuyển tới TTCB và trạng thái này tồn tại mãi
- Để làm thay đổi trạng thái cân bằng của hệ, cần phải có ngoại vật ảnh hưởng lên hệ hoặc dưới dạng trao đổi công hoặc dưới dạng trao đổi nhiệt hoặc đồng thời cả hai dạng đó.

2. Quá trình cân bằng (QTCB) là quá trình biến đổi gồm một chuỗi liên tiếp các trạng thái cân bằng

- Đây chỉ là một quá trình lý tưởng vì khi hệ chuyển từ TTCB này sang TTCB khác thì TTCB trước cũng bị phá hủy, nó bị thay đổi theo thời gian;
- Nếu quá trình biến đổi xảy ra vô cùng chậm sao cho tại mỗi thời điểm các thông số trạng thái có giá trị giống nhau tại mọi điểm khác trong hệ thì quá trình biến đổi đó có thể coi là QTCB
- Trên đồ thị (P,V) QTCB được biểu diễn bằng một đường cong liên tục.

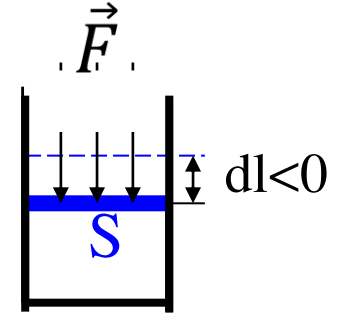
II. Công của áp lực trong quá trình cân bằng

Khi nén khí trong xi lanh, pittông **nén** lên khối khí một lực F và dịch chuyển một đoạn dl .

Công mà khối khí nhận được từ bên ngoài:

$$\delta A = -F \cdot dl$$

Dấu “-”: khi nén khối khí thực sự nhận công nên $\delta A > 0$ nhưng $dl < 0$



Vì quá trình là cân bằng nên ngoại lực F có giá trị luôn bằng lực do khối khí tác dụng lên pittông. Gọi P là áp suất khối khí, có

$$P = \frac{F}{S} \Rightarrow F = PS$$

$$\delta A = -PSdl = -PdV$$

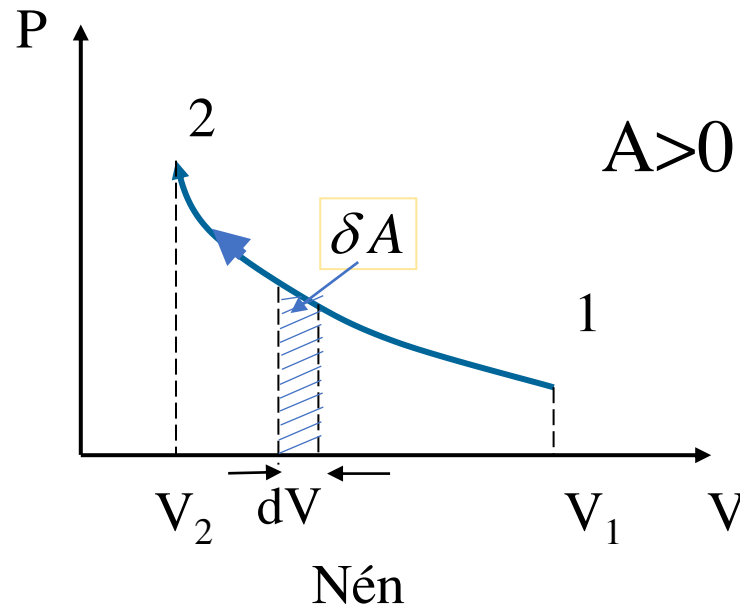
Công mà khối khí nhận được từ bên ngoài khi nó bị **nén** từ $V_1 \Rightarrow V_2$

$$A = \int_1^2 \delta A = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

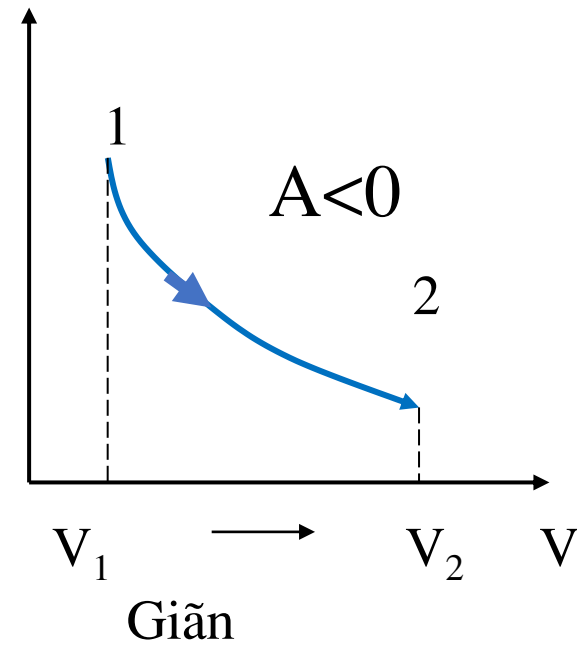
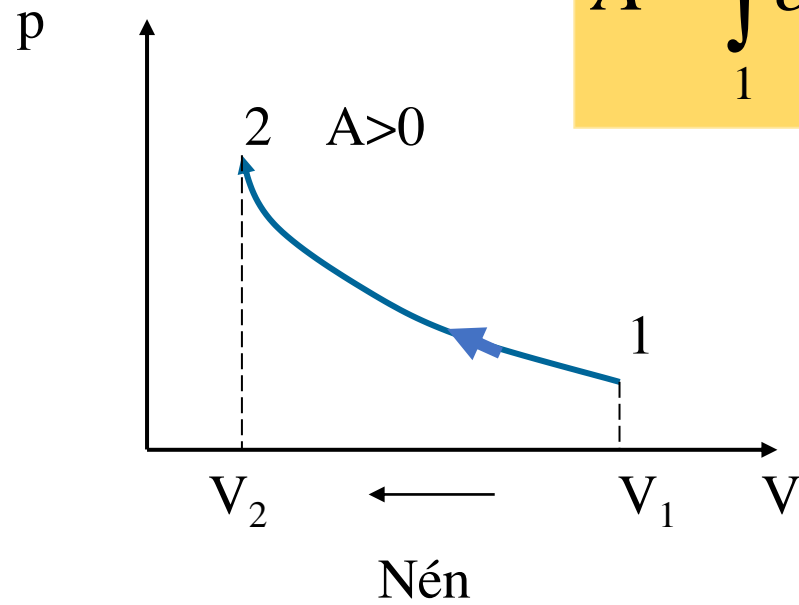
Công hệ nhận được trong quá trình nén khí từ $V_1 \Rightarrow V_2$

$$A = \int_1^2 \delta A = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

A bằng diện tích dưới đường cong (1 V_1 V_2 2)

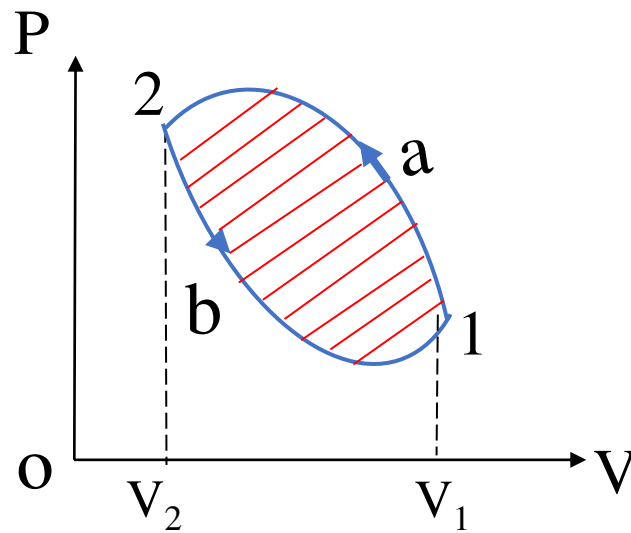


$$A = \int_1^2 \delta A = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$



Chú ý:

- ✓ Khi nén khí từ V_1 đến V_2 có $dV < 0$ nên $A > 0$, hệ nhận công
- Khi giãn khí từ V_1 đến V_2 có $dV > 0$ nên $A < 0$, hệ sinh công A' ;
- ✓ Quá trình biến đổi từ 1 đến 2 xảy ra theo các đường cong khác nhau thì công A cũng khác nhau ----> công là hàm quá trình



Nếu quá trình biến đổi trạng thái của hệ tiến hành theo một đường cong khép kín 1a2b1 (ngược chiều kim đồng hồ) \rightarrow công A mà hệ nhận được trong chu trình bằng diện tích gạch chéo giới hạn bên trong đường cong

$$\left. \begin{array}{l} A = A_{\text{nén}} + A_{\text{giãn}} \\ \begin{array}{cc} >0 & <0 \end{array} \\ |A_{\text{nén}}| > |A_{\text{giãn}}| \end{array} \right\} A > 0$$

Nếu khối khí biến đổi theo chu trình thuận chiều kim đồng hồ (1b2a1) nó sẽ sinh công có giá trị bằng diện tích gạch chéo.

- Chu trình ngược chiều kim đồng hồ: Khối khí nhận công
- Chu trình thuận chiều kim đồng hồ: Khối khí sinh công

III. Nhiệt trong quá trình cân bằng. Nhiệt dung

1. Nhiệt dung riêng

Thí nghiệm cho thấy: Khi nung nóng một khối khí, lượng nhiệt mà hệ nhận vào tỷ lệ với khối lượng của khối khí và độ tăng nhiệt độ.

$$\delta Q = cmdT$$



$$c = \frac{\delta Q}{m.dT}$$

c : Nhiệt dung riêng

$[c]$: J/ Kg.K

Nhiệt dung riêng của một chất là một đại lượng vật lý về trị số bằng lượng nhiệt cần thiết truyền cho một đơn vị khối lượng để nhiệt độ của nó tăng thêm 1 độ.

2. Nhiệt dung phân tử của một chất là một đại lượng vật lý về trị số bằng lượng nhiệt cần thiết truyền cho 1 kilomol chất đó để nhiệt độ của nó tăng thêm 1 độ.

$$C = \mu c$$

C: Nhiệt dung phân tử
[C]: J/ Kmol.K



$$\delta Q = \frac{m}{\mu} C dT$$

IV. ỨNG DỤNG NGUYÊN LÝ 1 ĐỂ KHẢO SÁT CÁC QUÁ TRÌNH CÂN BẰNG CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

1. QUÁ TRÌNH ĐẲNG TÍCH ($V = \text{const}$)

a) Phương trình:

$$\frac{P}{T} = \text{const} \rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

b) Tính A , Q , ΔU

Công nhận được:

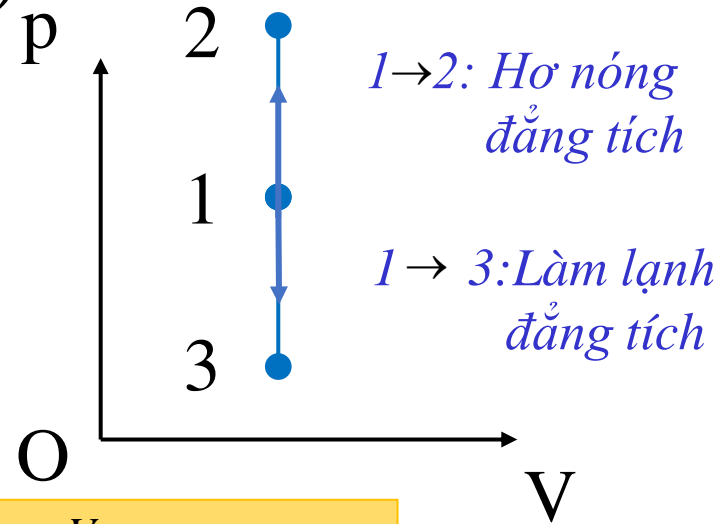
$$V = \text{const} \rightarrow dV = 0$$

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0$$

Nhiệt nhận được:

$$Q = \int \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} \frac{M}{\mu} C_v dT = \frac{M}{\mu} C_v (T_2 - T_1) = \frac{M}{\mu} C_v \Delta T$$

C_v Nhiệt dung phân tử đẳng tích



Độ biến thiên nội năng:

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0$$

$$Q = \frac{M}{\mu} C_v \Delta T$$

\Rightarrow

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

\Rightarrow

$$\Delta U = \frac{M}{\mu} C_v \Delta T$$

Tính C_v

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

$$C_v = \frac{i}{2} R$$

2. QUÁ TRÌNH ĐẲNG ÁP ($P = \text{const}$)

a) Phương trình:

$$\frac{V}{T} = \text{const} \rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

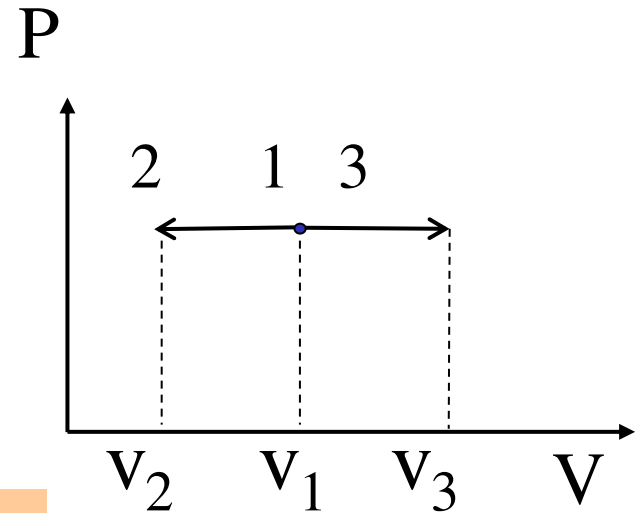
b) Tính A, Q, ΔU

Công nhận được:

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_1 - V_2)$$

Nhiệt hệ nhận được:

$$Q = \int \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} \frac{M}{\mu} C_P dT = \frac{M}{\mu} C_P \Delta T$$



$1 \rightarrow 2$: Nén đẳng áp

$1 \rightarrow 3$: Giãn đẳng áp

C_P Nhiệt dung phân tử đẳng áp

$$A = P(V_1 - V_2)$$

$$Q = \frac{M}{\mu} C_P \Delta T$$

Độ biến thiên nội năng:

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

Nhiệt dung phân tử đẳng áp

$$\Delta U = A + Q$$

$$\frac{M}{\mu} C_V \Delta T = \underbrace{P(V_1 - V_2)}_{-\frac{M}{\mu} R \Delta T} + \frac{M}{\mu} C_P \Delta T$$

$$\Rightarrow C_V = -R + C_P$$

$$C_P - C_V = R$$

$$C_P = \frac{i+2}{2} R$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

γ : Hệ số Poisson (chỉ số đoạn nhiệt)

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

$$C_P = \frac{i+2}{2} R$$

Chú ý:

- Lý thuyết cổ điển về nhiệt dung cho thấy nhiệt dung phân tử của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào i , không phụ thuộc vào nhiệt độ (đúng với những khí có cấu tạo đơn nguyên tử và lưỡng nguyên tử ở nhiệt độ thường).

Ví dụ: Với những khí lưỡng nguyên tử ($i=5$) ta có:

$$C_V = \frac{i}{2} R = \frac{5}{2} \cdot 8,31 \frac{J}{mol.K} \approx 5 \frac{cal}{mol.K}$$

$$C_P = \frac{i+2}{2} R = \frac{7}{2} \cdot 8,31 \frac{J}{mol.K} \approx 7 \frac{cal}{mol.K}$$

- Với những khí có cấu tạo phân tử từ 3 nguyên tử trở lên kết quả lý thuyết không phù hợp với thực nghiệm.

3. QUÁ TRÌNH ĐẲNG NHIỆT ($T=\text{const}$)

a) Phương trình:

$$PV=\text{const} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 = PV$$

b) Tính A , Q , ΔU

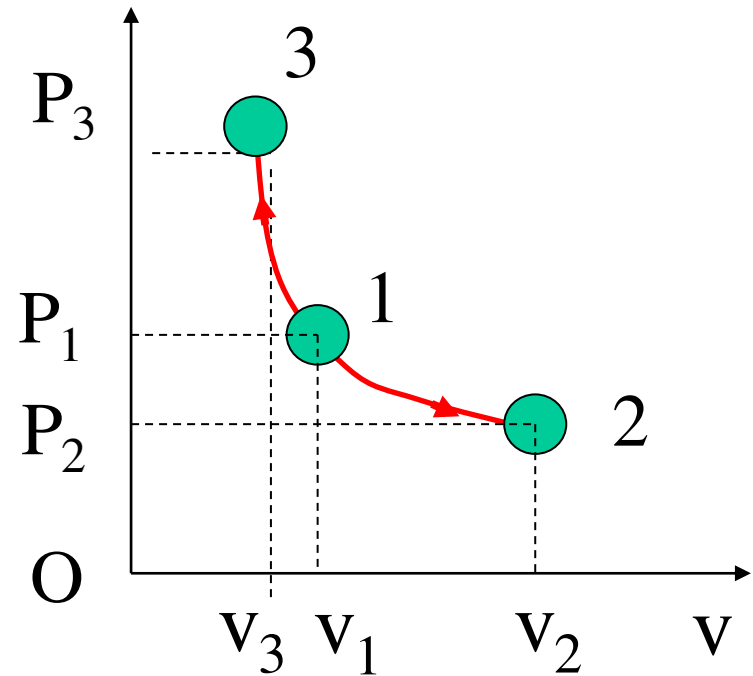
Độ biến thiên nội năng:

$$\Delta T=0 \Rightarrow \Delta U=0$$

Công nhận được:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} -P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{M}{\mu} RT \frac{dV}{V}$$

$$A = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_1}{V_2} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$



$1 \rightarrow 3$: Nén đẳng nhiệt

$1 \rightarrow 2$: Giãn đẳng nhiệt

$$A = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_1}{V_2} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Nhiệt hệ nhận được:

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

$$\Rightarrow Q = -A = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Trong quá trình đẳng nhiệt công mà hệ nhận vào bằng nhiệt mà hệ tỏa ra