

CHƯƠNG 5

CÁC NGUYÊN LÝ NHIỆT ĐỘNG HỌC

1. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT NHIỆT ĐỘNG HỌC

1.1. Nguyên lý I

1.2. Công trong quá trình cân bằng

1.3. Nhiệt trong quá trình cân bằng

1.4. Một số quá trình biến đổi cân bằng đặc biệt

2. NGUYÊN LÝ THỨ HAI NHIỆT ĐỘNG HỌC

2.1. Chu trình carnot

2.2. Động cơ nhiệt

2.3. Máy làm lạnh

3. ENTROPY

1. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT NHIỆT ĐỘNG HỌC

- **Hệ cô lập** là hệ không trao đổi với môi trường bên ngoài cả về vật chất và năng lượng.
- **Hệ kín** là hệ không trao đổi vật chất với môi trường bên ngoài.
- Một hệ có áp suất P , thể tích V và nhiệt độ T hoàn toàn xác định được gọi là hệ ở **trạng thái cân bằng nhiệt động**.
- **Quá trình biến đổi cân bằng** là một quá trình biến đổi rất chậm từ trạng thái đầu (P_1, V_1, T_1) đến trạng thái cuối (P_2, V_2, T_2) qua một chuỗi liên tiếp các trạng thái cân bằng nhiệt động.
- Một hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt động có nội năng hoàn toàn xác định.
- Khi hệ kín trao đổi năng lượng với môi trường xung quanh thì nội năng của hệ thay đổi.

1.1. NGUYÊN LÝ I

- **Nguyên lý I:** Độ biến thiên nội năng của một hệ bằng tổng công và nhiệt mà hệ trao đổi với môi trường ngoài.

$$\Delta U = A + Q$$

Trong đó: ΔU – biến thiên nội năng;

A – công;

Q – nhiệt.

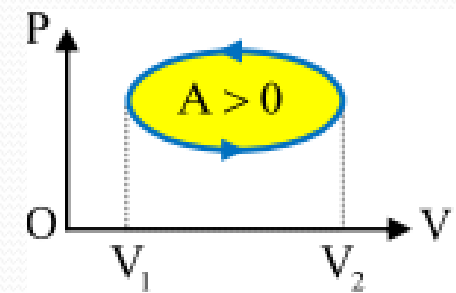
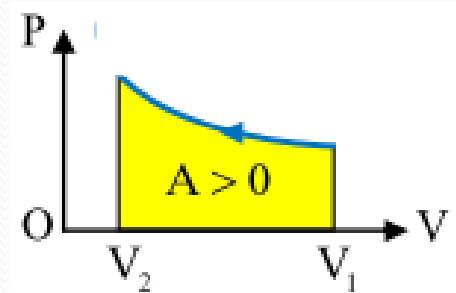
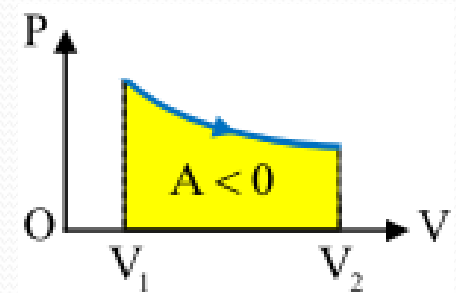
- Qui ước: A và Q là dương, nếu hệ nhận từ môi trường ngoài; là âm nếu hệ cho.
- Công A và nhiệt Q phụ thuộc vào quá trình (đẳng áp, đẳng tích,...).
- Nội năng U chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ (đối với khí lý tưởng).
- Hệ quả: nếu hệ thực hiện một chu trình khép kín, nghĩa là sau khi biến đổi hệ trở lại trạng thái ban đầu ($U_2 = U_1 \rightarrow \Delta U = 0$) thì tổng nhiệt lượng trao đổi và công thực hiện trong chu trình bằng 0.

1.2. CÔNG TRONG QUÁ TRÌNH CÂN BẰNG

- Xét một khối khí trải qua quá trình biến đổi chậm sao cho thể tích thay đổi từ $V_1 \rightarrow V_2$. Công mà khí thực hiện:

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

- Nếu $V_1 < V_2$ (khí giãn nở) thì $A < 0$: khí thực hiện công lên môi trường ngoài (hệ khí cho công)
- Nếu $V_1 > V_2$ (khí nén lại) thì $A > 0$: môi trường ngoài thực hiện công lên khí (hệ khí nhận công).
- Nếu khí thực hiện chu trình khép kín ngược chiều kim đồng hồ thì $A > 0$; và ngược lại.
- Trên giản đồ $P(V)$, công A bằng phần diện tích giới hạn bởi đường $P(V)$



1.3. NHIỆT TRONG QUÁ TRÌNH CÂN BẰNG

- **Nhiệt dung riêng của chất c** là nhiệt lượng cần truyền cho một đơn vị khối lượng chất đó để làm tăng nhiệt độ lên 1° . Đơn vị J/kg.K.
- **Nhiệt dung riêng phân tử C** là nhiệt lượng cần truyền cho một kmol khí để làm tăng nhiệt độ lên 1° . Đơn vị J/kmol.K.

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

$$C = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}$$

$$C = \mu c$$

Trong đó: m/n – khối lượng/số kmol chất; μ – khối lượng 1 kmol chất.

- Trong quá trình đẳng tích / đẳng áp ta có nhiệt dung riêng phân tử đẳng tích C_V / nhiệt dung riêng phân tử đẳng áp C_P .

$$C_V = \frac{iR}{2}, \quad C_P = \frac{i+2}{2} R$$

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

- γ – hệ số Poisson (chỉ số đoạn nhiệt).
- Nhiệt mà khí nhận được trong quá trình nhiệt độ thay đổi từ $T_1 \rightarrow T_2$:

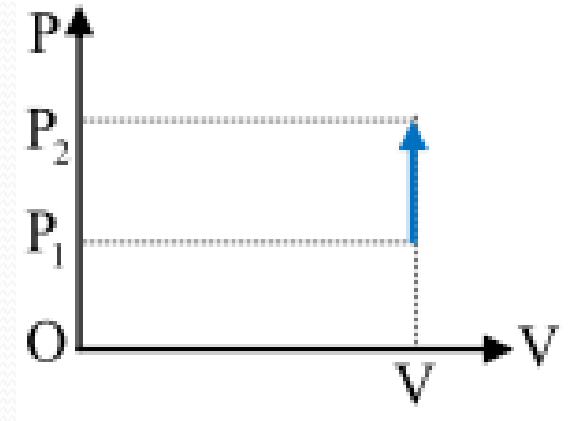
$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} C dT = \int_{T_1}^{T_2} m c dT$$

1.4. MỘT SỐ QUÁ TRÌNH BIẾN ĐỔI CÂN BẰNG ĐẶC BIỆT

a) Đẳng tích

- Công khí thực hiện:

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



- Nhiệt khí nhận được:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} C dT = \frac{m}{\mu} C_V (T_2 - T_1) = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T$$

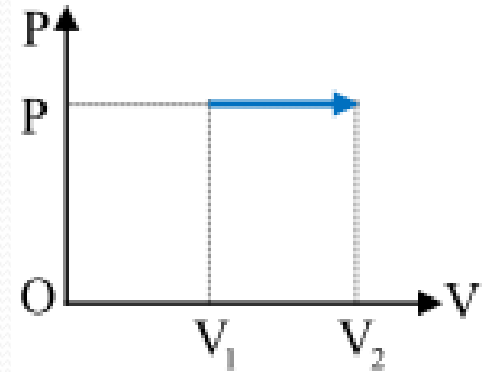
- Biến thiên nội năng của khí:

$$\Delta U = Q = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T$$

b) Đẳng áp

- Công khí thực hiện:

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V = -\frac{m}{\mu} R \Delta T$$



- Nhiệt khí nhận được:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{\mu} C dT = \frac{m}{\mu} C_P (T_2 - T_1) = \frac{m}{\mu} C_P \Delta T$$

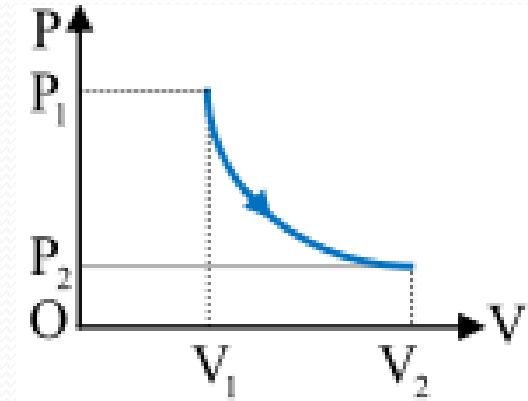
- Biến thiên nội năng của khí:

$$\Delta U = A + Q = -\frac{m}{\mu} R \Delta T + \frac{m}{\mu} C_P \Delta T = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T$$

c) **Đẳng nhiệt**

- Công khí thực hiện:

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



- Nhiệt khí nhận được:

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

- Biến thiên nội năng của khí: $\Delta U = 0$

- $A > 0$ và $Q < 0$: trong quá trình nén đẳng nhiệt, khí nhận công tỏa nhiệt.
- $A < 0$ và $Q > 0$: trong quá trình giãn đẳng nhiệt, khí sinh công nhận nhiệt.

d) Đoạn nhiệt: hệ không trao đổi nhiệt với môi trường bên ngoài.

- Mỗi liên hệ giữa P, V và T:

$$PV^\gamma = \text{const}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}; \quad TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}$$

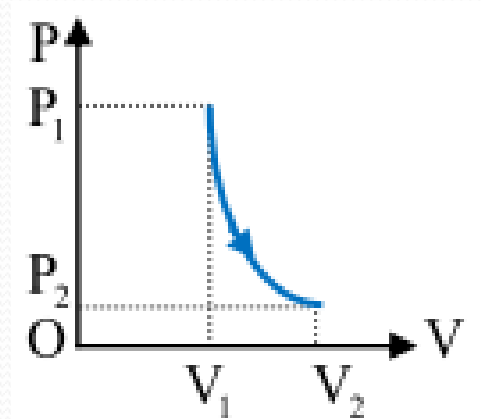
- Công khí thực hiện:

$$A = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{m}{\mu} C_V \Delta T$$

- Nhiệt khí nhận được: $Q = 0$

- Biến thiên nội năng của khí: $\Delta U = A$

- Trên giản đồ P-V, đường đoạn nhiệt dốc hơn đường đẳng nhiệt.



BÀI TẬP VÍ DỤ 1

Để nung nóng đẳng áp 800 mol khí người ta truyền cho khí nhiệt lượng $9,4 \cdot 10^6 \text{ J}$ và khi đó khí nóng thêm 500 K. Tính công mà khí thực hiện và độ biến thiên nội năng của khí.

HƯỚNG DẪN GIẢI

- Công mà khí thực hiện trong quá trình đẳng áp:

$$A = -nR\Delta T = -800 \cdot 8,31 \cdot 500 = -3,3 \cdot 10^6 \text{ J}$$

- Biến thiên nội năng của khí:

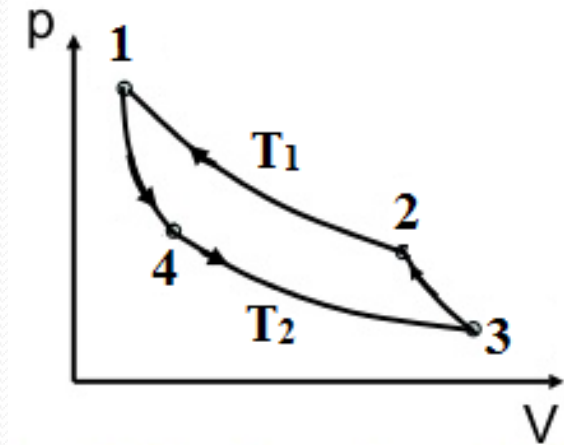
$$\Delta U = A + Q = -3,3 \cdot 10^6 + 9,4 \cdot 10^6 = 6,1 \cdot 10^6 \text{ J}$$

2. NGUYÊN LÝ THỨ HAI NHIỆT ĐỘNG HỌC

- **Quá trình thuận nghịch** là quá trình biến đổi từ trạng thái này sang trạng thái khác và sau đó hệ có thể quay về trạng thái ban đầu, lặp lại mọi trạng thái trung gian cũ mà không cần có sự can thiệp từ bên ngoài. Quá trình thuận nghịch là quá trình cân bằng.
- **Máy nhiệt** là hệ hoạt động tuần hoàn biến nhiệt thành công (động cơ nhiệt) hoặc biến công thành nhiệt (máy làm lạnh).
- Cấu tạo máy nhiệt:
 - ✓ Nguồn nhiệt: nguồn có nhiệt độ cao (T_1) gọi là nguồn nóng, nguồn có nhiệt độ thấp (T_2) gọi là nguồn lạnh.
 - ✓ Chất vận chuyển (tác nhân): có nhiệm vụ biến nhiệt thành công hoặc ngược lại.
- Máy nhiệt hoạt động theo chu trình. Trên giản đồ P-V chu trình của máy nhiệt là một đường khép kín:
 - ✓ Cùng chiều kim đồng hồ nếu là động cơ nhiệt.
 - ✓ Ngược chiều kim đồng hồ nếu là máy lạnh.

2.1 CHU TRÌNH CARNOT

- **Chu trình Carnot** là một chu trình thuận nghịch gồm 2 quá trình đẳng nhiệt và 2 quá trình đoạn nhiệt.
- **Định lý Carnot:** Hiệu suất của tất cả các động cơ thuận nghịch chạy theo chu trình Carnot với cùng nguồn nóng và nguồn lạnh đều bằng nhau và không phụ thuộc vào tác nhân của như cách chế tạo máy.
- Tất cả các chu trình không thuận nghịch có hiệu suất nhỏ hơn các chu trình thuận nghịch hoạt động giữa cùng hai nguồn nhiệt.
- **Động cơ Carnot** là động cơ nhiệt hoạt động theo chu trình Carnot thuận.
- **Máy lạnh Carnot** là máy lạnh hoạt động theo chu trình Carnot nghịch.



2.2. ĐỘNG CƠ NHIỆT

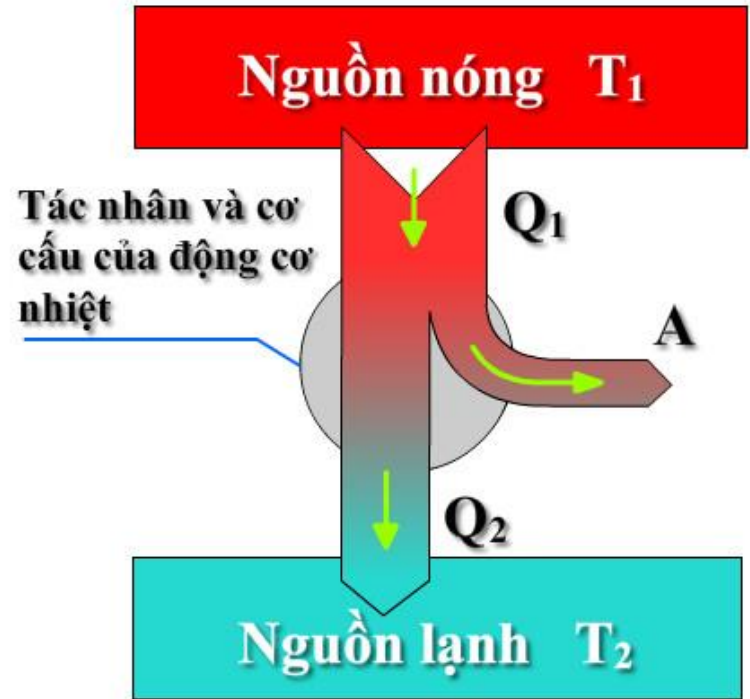
a) **Động cơ nhiệt:** biến nhiệt thành công (động cơ đốt trong...).

- Tác nhân nhận của nguồn nóng nhiệt lượng $Q_1 \rightarrow$ tác nhân tăng nhiệt độ và giãn nở sinh công A (biến một phần nhiệt thành công) \rightarrow tác nhân trả cho nguồn lạnh phần nhiệt còn lại Q_2 để giảm nhiệt độ.
- Hiệu suất động cơ:

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

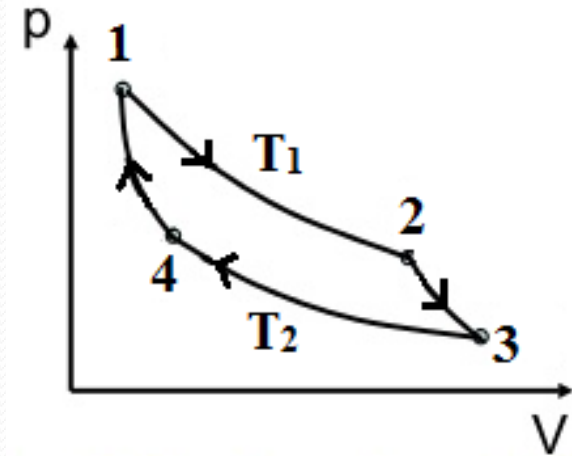
$$(Q_1 > 0, Q_2 < 0, A = -(Q_1 + Q_2) < 0)$$

- Hiệu suất động cơ nhiệt luôn nhỏ hơn 100% \rightarrow không thể biến nhiệt hoàn toàn thành công \rightarrow động cơ lý tưởng có $\eta = 1$ không tồn tại (**nguyên lý II của Kelvin**).



b) Động cơ nhiệt Carnot:

- **1-2 (giãn đẳng nhiệt):** tại nhiệt độ T_1 tác nhân nhận nhiệt lượng $Q_1 > 0$ từ nguồn nóng \rightarrow tác nhân thực hiện công $A_1 = -Q_1 < 0$.
- **2-3 (giãn đoạn nhiệt):** tác nhân tiếp tục sinh công $A_2 < 0$ và mất dần nội năng $\Delta U = A_2 \rightarrow$ nhiệt độ tác nhân giảm từ T_1 xuống T_2 .
- **3-4 (nén đẳng nhiệt):** tại nhiệt độ T_2 tác nhân nhận công $A_3 > 0$ và trả cho nguồn lạnh nhiệt lượng $Q_2 = -A_3 < 0$.
- **4-1 (nén đoạn nhiệt):** tác nhân tiếp tục nhận công $A_4 > 0 \rightarrow$ công chuyển thành nội năng $\Delta U = A_4 \rightarrow$ nhiệt độ tác nhân tăng từ T_2 lên T_1 .



Chú ý: Theo qui ước ta có công A và nhiệt Q là âm nếu hệ cho, hoặc dương (nếu hệ nhận).

- Công tác nhân nhận được trong cả chu trình:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = A_1 + A_3 = -Q_1 - Q_2 < 0$$

- Nhiệt tác nhân nhận được trong cả chu trình:

$$Q = Q_1 + Q_2 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} > 0$$

- Trong quá trình đoạn nhiệt ta có:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \rightarrow \begin{cases} T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \end{cases} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

- Hiệu suất chu trình:

$$\eta = -\frac{A}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{\frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

- Hiệu suất chu trình Carnot chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nguồn nóng và nguồn lạnh.
- Hiệu suất càng cao nếu T_1 càng lớn và T_2 càng nhỏ.

- Với chu trình Carnot không thuận nghịch, ngoài việc nhả nhiệt cho nguồn lạnh, tác nhân còn mất năng lượng do truyền nhiệt cho những vật khác và do ma sát, nên công có ích sinh ra sẽ nhỏ hơn trong chu trình thuận nghịch.
- Hiệu suất động cơ nhiệt:

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

Dấu “=” ứng với quá trình thuận nghịch.

Dấu “<” ứng với quá trình bất thuận nghịch.

2.3. MÁY LÀM LẠNH

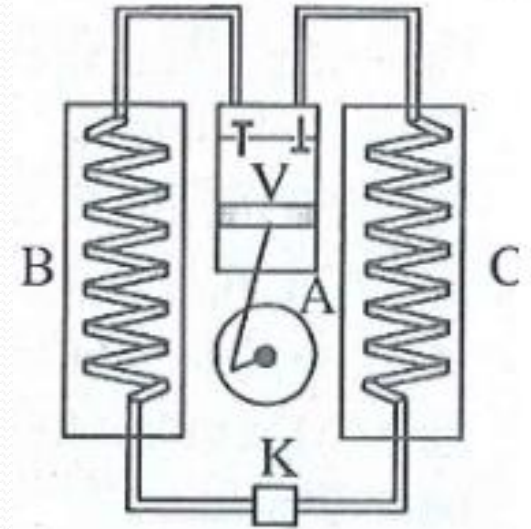
a) Máy làm lạnh: biến công thành nhiệt (tủ lạnh, máy lạnh...).

- Tác nhân bị nén bởi máy bơm A (nhận công A) làm nhiệt độ tăng \rightarrow khí nóng được đưa vào ống xoắn B, tỏa nhiệt ra môi trường, giảm nhiệt độ và hóa lỏng (cho nguồn nóng nhiệt lượng Q_1) \rightarrow chất lỏng chảy vào ống xoắn C (có áp suất thấp), lấy nhiệt lượng Q_2 từ nguồn lạnh và bay hơi.

- Hệ số làm lạnh:
$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

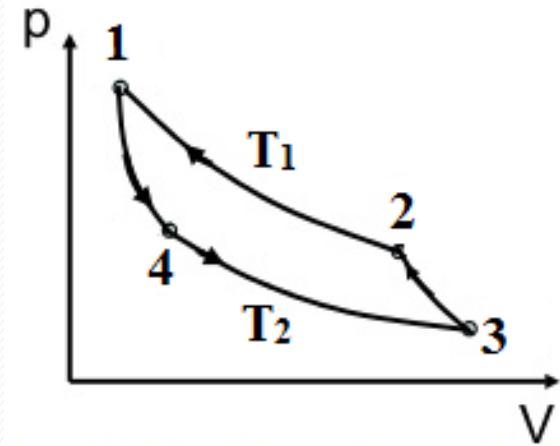
$$(Q_1 < 0, Q_2 > 0, A = -(Q_1 + Q_2) > 0)$$

- Hệ số làm lạnh không thể là $\infty \rightarrow$ nhiệt không thể tự động truyền từ vật lạnh sang vật nóng \rightarrow máy lạnh lý tưởng có $\varepsilon = \infty$ không tồn tại (**nguyên lý II của Clausius**).



b) Máy lạnh Carnot:

- **3-2 (nén đoạn nhiệt):** tác nhân nhận công $A_2 > 0 \rightarrow$ công chuyển thành nội năng $\Delta U = A_2 \rightarrow$ nhiệt độ tác nhân tăng từ T_2 lên T_1 .
- **2-1 (nén đẳng nhiệt):** tại nhiệt độ T_1 tác nhân tiếp tục nhận công $A_1 > 0$ và cho nguồn nóng nhiệt lượng $Q_1 = -A_1 < 0$.
- **1-4 (giãn đoạn nhiệt):** tác nhân sinh công $A_4 < 0$ và mất dần nội năng $\Delta U = A_4 \rightarrow$ nhiệt độ tác nhân giảm từ T_1 xuống T_2 .
- **4-3 (nén đẳng nhiệt):** tại nhiệt độ T_2 tác nhân lấy $Q_2 > 0$ từ nguồn lạnh và thực hiện công $A_3 = -Q_2 < 0$.



- Công tác nhân thực hiện trong cả chu trình:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = A_1 + A_3 = -Q_1 - Q_2 > 0$$

- Nhiệt tác nhân nhận được trong cả chu trình :

$$Q = Q_1 + Q_2 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} + \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} < 0$$

- Hệ số làm lạnh:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{\frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{-\frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} - \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}$$

- Với $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \rightarrow \boxed{\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}}$

- Tóm lại: $\boxed{\varepsilon = -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}}$

“=” - quá trình thuận nghịch.

“<” - quá trình bất thuận nghịch.

BÀI TẬP VÍ DỤ 2

Một động cơ nhiệt lý tưởng làm việc theo chu trình Carnot. Nhiệt độ nguồn nóng và nguồn lạnh tương ứng là 400 K và 300 K. Nhiệt lượng mà tác nhân nhận của nguồn nóng trong một chu trình là 600 cal. Nhiệt lượng mà tác nhân truyền cho nguồn lạnh trong một chu trình là bao nhiêu?

HƯỚNG DẪN GIẢI

- Hiệu suất động cơ Carnot là:

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\rightarrow \frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \rightarrow |Q_2| = \frac{T_2}{T_1} Q_1 = \frac{300}{400} 600 = 450 \text{ cal}$$

3. ENTROPY

- **Entropy S** là một hàm trạng thái, có tính cộng được, đơn vị J/K.
- Khi hệ biến đổi theo một chu trình **thuận nghịch**, độ biến thiên entropy của hệ giữa hai trạng thái được xác định như sau:

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

- $\int \frac{dQ}{T}$ không phụ thuộc quá trình biến đổi của hệ, chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và trạng thái cuối.
- Với quá trình **không thuận nghịch**:

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

- **Đối với hệ cô lập:**

$$dQ = 0 \rightarrow \begin{cases} \Delta S = 0 & \text{với quá trình thuận nghịch.} \\ \Delta S > 0 & \text{với quá trình không thuận nghịch.} \end{cases}$$

- Trong thực tế các quá trình nhiệt động đều không thuận nghịch nên entropy của hệ cô lập luôn tăng.
- Khi hệ ở trạng thái cân bằng, quá trình không thuận nghịch kết thúc, entropy sẽ đạt cực đại.
- Entropy là thước đo mức độ hỗn loạn của hệ: $S = k \ln W$, với k – hằng số Boltzman, W – xác suất nhiệt động.
- **Định lý Nernst:** khi nhiệt độ tuyệt đối tiến đến 0, entropy cũng tiến tới 0 \rightarrow có thể xác định được entropy ở bất kỳ nhiệt độ nào:

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T}$$

ĐỘ BIẾN THIÊN ENTROPY CỦA MỘT SỐ QUÁ TRÌNH BIẾN ĐỔI CÂN BẰNG

Quá trình bất kỳ:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{P_2}{P_1} + \frac{m}{\mu} C_P \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{m}{\mu} R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Đẳng áp:

$$\Delta S_P = \frac{m}{\mu} C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Đẳng tích:

$$\Delta S_V = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Đẳng nhiệt:

$$\Delta S_T = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Đoạn nhiệt:

$$\Delta S = 0$$

BÀI TẬP VÍ DỤ 3

Tính độ biến thiên entropy của 100 g đá ở 0°C khi nó tan ra thành nước ở 20°C . Biết nhiệt nóng chảy của đá là $\lambda = 340 \text{ kJ.kg}^{-1}$, nhiệt dung riêng của nước là $c = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

HƯỚNG DẪN GIẢI

- ΔS_1 là độ biến thiên entropy khi đá tan thành nước ở $T_0 = 0^\circ \text{C}$:

$$\Delta S_1 = \frac{m\lambda}{T_0} = \frac{0,1 \cdot 340 \cdot 10^3}{273} = 124,54 \text{ J / K}$$

- ΔS_2 là độ biến thiên entropy khi nước ở $T_0 = 0^\circ \text{C}$ tăng nhiệt độ lên $T = 20^\circ \text{C}$:

$$\Delta S_2 = \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_0}^T mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T}{T_0} = 0,1 \cdot 4180 \cdot \ln \frac{293}{273} = 29,55 \text{ J / K}$$

$$\rightarrow \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 154,09 \text{ J / K}$$