

CHƯƠNG 2: NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT NHIỆT ĐỘNG HỌC

GV: TS. NGUYỄN VĂN DŨNG



TS. NGUYỄN VĂN DŨNG

3

INTERNAL ENERGY (NỘI NĂNG)

- The internal energy, **U**, is the energy associated with the **motion, position, and chemical-bonding configuration** of the individual molecules of the substances within the system.
- ✓ Nội năng (U) là tập hợp tất cả các dạng **năng lượng tiềm tàng** trong hệ.
- ✓ **Không đo được U**, chỉ xác định được **độ biến thiên ΔU** (biểu hiện ra bên ngoài)

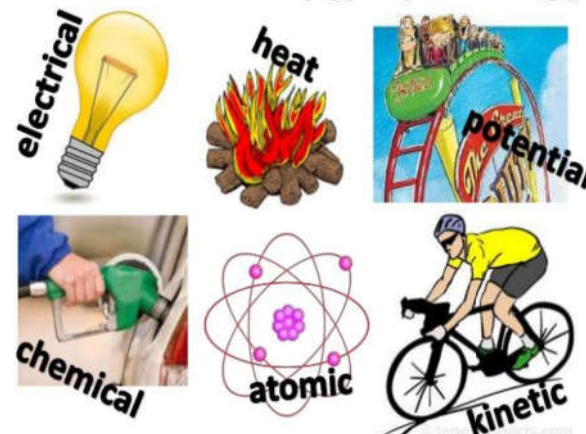


TS. NGUYỄN VĂN DŨNG

2

CÁC DẠNG NĂNG LƯỢNG

Different forms (types) of energy



- ✓ Kinetic energy (Động năng)

$$E_K = \frac{1}{2}m\vec{V}^2$$

- ✓ Potential energy (Thế năng)

$$E_P = mgz$$

Other energies?



TS. NGUYỄN VĂN DŨNG

4

BIỂU HIỆN CỦA SỰ THAY ĐỔI NỘI NĂNG

- Internal energy encompasses **all** forms of **molecular** energy, including the **kinetic** and **potential energies** of the molecules themselves.
- Changes in internal energy can result in the following:
 1. changes in temperature, for example, $T_{\text{low}} \rightarrow T_{\text{high}}$
 2. changes in phase, for example, $\text{solid} \rightarrow \text{gas}$
 3. changes in chemical structure, that is, chemical reaction ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$)
- 1. Thay đổi nhiệt độ
- 2. Thay đổi trạng thái pha
- 3. Thay đổi cấu trúc hóa học

NỘI NĂNG CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

- Because an ideal gas exhibits **no intermolecular forces**, its molecular potential energy is constant (assuming no chemical reactions). Therefore, barring chemical reaction, the internal energy, **u** , depends **only** on **motion of the molecules**, or the **temperature**. Hence,

$$u_{\text{ideal gas}} = f(T \text{ only})$$

→ **Nội năng của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.**

HEAT (NHIỆT)

- **Heat, Q** , refers to the transfer of energy between the surroundings and the system where the driving force is provided by a temperature gradient. Energy will transfer spontaneously from the **high-temperature region** to the **low-temperature region** (từ vùng có **nhiệt độ cao xuống nhiệt độ thấp**).
- There are **three modes** through which energy can be transferred by a temperature gradient: **conduction, convection, and radiation** (**dẫn nhiệt, đối lưu và bức xạ**).

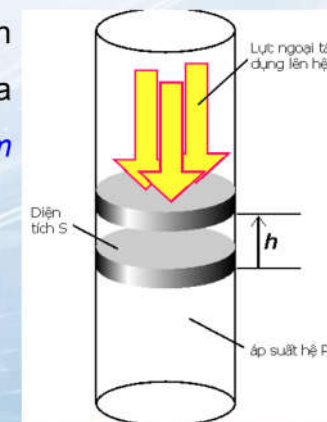
CÔNG (WORK)

Transfer of energy between the system and the surroundings

- ✓ There are many forms of work, for example, **mechanical (expansion/compression, rotating shaft), electrical, and magnetic**.
- ✓ The most common case of work in thermodynamics is when a force causes a **displacement in the boundary of a system (công thể tích)**.

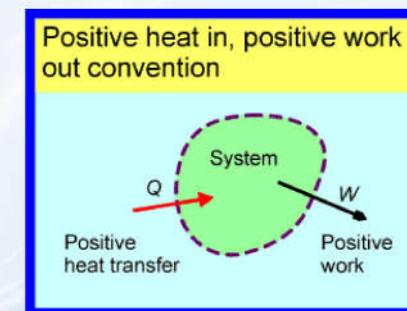
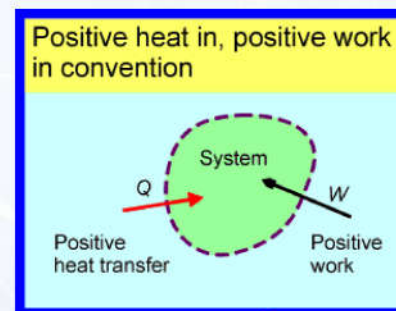
✓ **Quá trình giãn nở sinh công**

$$W = \int F_E \cdot dx \quad \delta A = -p \cdot dV$$



QUY ƯỚC VỀ DẤU CỦA NHIỆT & CÔNG

Một số cách quy ước về dấu của nhiệt và công



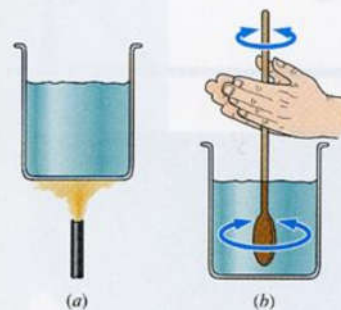
Quy ước	Hệ nhận (thu)	Hệ sinh (tỏa)
Công A (W)	Âm (< 0)	<u>Dương (> 0)</u>
Nhiệt Q	<u>Dương (> 0)</u>	Âm (< 0)

NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT NHIỆT ĐỘNG

- Trong một quá trình bất kỳ, **biến thiên nội năng ΔU** của hệ bằng **nhiệt lượng Q hệ nhận cộng công W hệ nhận**.

$$\Delta U = Q + W$$

- **Ý nghĩa:** nguyên lý bảo toàn năng lượng (năng lượng không mất đi mà chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác)

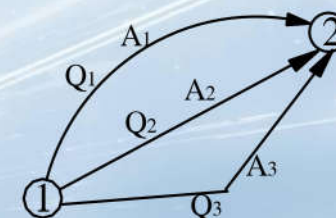


TÍNH CHẤT CỦA HÀM TRẠNG THÁI

- ✓ **Hàm trạng thái chỉ phụ thuộc** vào **trạng thái đầu và cuối** của hệ, **không phụ thuộc vào con đường** (quá trình) thay đổi của hệ đã xảy ra.
- ✓ Ngược lại, **công và nhiệt phụ thuộc vào con đường đi của hệ**, để tính toán cần căn cứ vào quá trình đã xảy ra của hệ.

U là một hàm trạng thái:

$$\rightarrow \Delta U = Q_1 + A_1 = Q_2 + A_2 = Q_3 + A_3$$



DIFFERENTIAL BALANCES (VI PHÂN)

Với quá trình vô cùng nhỏ:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

- ✓ “d”: vi phân toàn phần (tương ứng cho các **hàm trạng thái**)
- ✓ “δ”: biến thiên nhỏ của các đại lượng, vi phân riêng phần, (các hàm số của quá trình, **không phải là hàm trạng thái: Q và W**)

NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT NHIỆT ĐỘNG

Ví dụ: Cho một chu trình gồm 3 giai đoạn 1-2, 2-3, 3-1. Một phần dữ liệu năng lượng được biết như bảng dưới đây:

Giai đoạn	ΔU (kJ)	Q (kJ)	W (kJ)
1 → 2	200		500
2 → 3			-100
3 → 1	-300	50	

Áp dụng nguyên lý thứ nhất nhiệt động, hãy tính toán và điền kết quả vào các ô còn trống trong bảng đã cho.

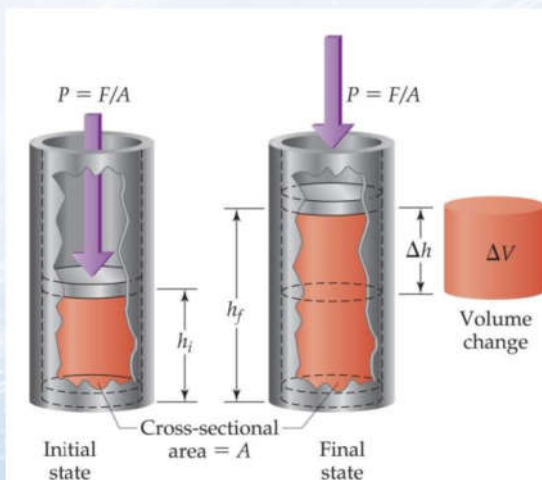
ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT

Giả sử công hệ sinh chỉ là công thể tích:

$$\delta A = -p.dV$$

$$dU = \delta Q - p.dV$$

$$\Delta U = Q - \int_{V_1}^{V_2} p.dV$$



ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT

➤ Quá trình đẳng tích:

$$\Delta U = Q + A$$

$$dV = 0 \rightarrow A_v = 0$$

$$\Delta U = Q_v$$

Nhiệt hệ nhận bằng biến thiên của nội năng U

ΔU : Nhiệt đẳng tích, là hàm trạng thái

ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT

➤ Quá trình đẳng áp:

$$\Delta U = Q + A$$

$$p = \text{const} \rightarrow A_p = - \int_{V_1}^{V_2} p.dV = -p(V_2 - V_1) = -p.\Delta V$$

$$\Delta U = Q_p + A_p = Q_p - p.\Delta V = Q_p - \Delta(pV)$$

$$Q_p = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta(U + pV) = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

Nhiệt hệ nhận bằng biến thiên của enthalpy H .

$H = U + p.V$: Enthalpy (là hàm trạng thái)

ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT

➤ Quá trình đẳng áp khí lý tưởng:

$$\Delta U = Q + A$$

Phương trình trạng thái: $pV = nRT$

$$A_p = -p.\Delta V = -\Delta(pV) = -\Delta(nRT) = -nR\Delta T$$

$$A_p = -nR\Delta T$$

$$\Delta U_p = \Delta H - nR\Delta T$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol.K} = 1,987 \text{ cal/mol.K}$$

ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT

➤ Quá trình đẳng nhiệt của khí lý tưởng:

Nội năng của khí lý tưởng *chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ*: $U = f(T)$.

Biến thiên nội năng **đẳng nhiệt** của một quá trình là **bằng không**.

$$\Delta U_T = \Delta H_T = 0$$

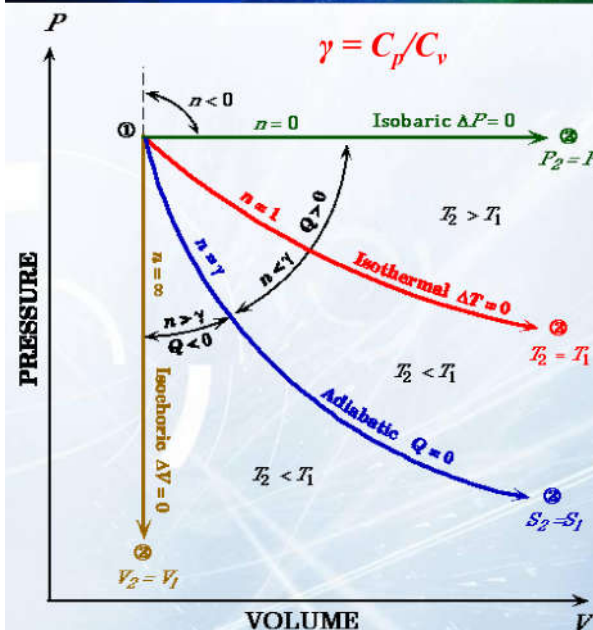
$$Q_T = -A_T = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$Q_T = nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(p_2/p_1) = p_1 V_1 \ln(V_2/V_1)$$

ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT

➤ Quá trình đa biến:

$$P \times V^n = \text{const}$$



$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^n \quad \frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{n}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

ÁP DỤNG NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT

EXAMPLE 2.14

Find the amount of heat put into 5.000 mol of argon (assumed ideal) in expanding reversibly and isothermally at 298.15 K from a volume of 20.00 L to 100.00 L.

Solution

$$w = -(5.000 \text{ mol})(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298.15 \text{ K}) \ln\left(\frac{100.0 \text{ L}}{20.00 \text{ L}}\right) = -19950 \text{ J}$$

$$q = \Delta U - w = -w = 19950 \text{ J}$$

EXAMPLE 2.17

A system consisting of 2.000 mol of argon expands adiabatically and reversibly from a volume of 5.000 L and a temperature of 373.15 K to a volume of 20.00 L. Find the final temperature. Assume argon to be ideal with C_V equal to $3nR/2$.

Solution

$$T = T_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^{nR/C_V} = (373.15 \text{ K}) \left(\frac{5.000 \text{ L}}{20.00 \text{ L}}\right)^{2/3} = 148.1 \text{ K}$$

Figure 2.7 shows the reversible adiabat that represents the final temperature as a function of the final volume for this example. For each initial state, there is only one such curve.

HEAT CAPACITY (NHIỆT DUNG)

Nhiệt dung là **nhiệt lượng** cần dùng để nâng **nhiệt độ** một chất lên **một độ C (K)** trong quá trình trao đổi nhiệt:

- không có phản ứng hoá học
- không có biến đổi pha
- không có sự thay đổi thành phần của hệ

Nhiệt dung [cal/độ] hay [J/độ]

Nhiệt dung riêng (tỉ nhiệt) [cal/g.độ] hay [J/g.độ]

Nhiệt dung mol [cal/mol.độ] hay [J/mol.độ]

Ví dụ: **nhiệt dung riêng** của nước lỏng: $C = 1 \text{ cal/g.K}$

nhiệt dung mol của nước lỏng: $C = 18 \text{ cal/mol.K}$

NHIỆT DUNG

Dại lượng	Ký hiệu	Công thức tính
Nhiệt dung trung bình	\bar{C}	$\frac{Q}{T_1 - T_2} = \frac{Q}{\Delta T}$
Nhiệt dung thực	C	$\frac{\delta Q}{dT}$
Nhiệt dung đẳng áp	C_p	$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$
Nhiệt dung đẳng tích	C_v	$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

$$\delta Q_p = C_p dT \quad \text{và} \quad \delta Q_v = C_v dT$$

NHIỆT DUNG & NHIỆT ĐỘ

Ảnh hưởng của **nhiệt độ** đến **nhiệt dung**: (công thức Debye)

Theo thực nghiệm:

$$C_p = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_{-2} \cdot T^{-2} + a_3 \cdot T^3$$

$$C_p = \sum a_i \cdot T^i \quad (\text{với } i = 1, 2, -2, 3); \quad (a_i : \text{từ sổ tay Hóa Lý})$$

NHIỆT DUNG KHÍ LÝ TƯƠNG

➤ Với khí lý tưởng hoặc khí áp suất thấp (dilute gas):

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v,n} \approx \frac{3}{2} n R \quad (\text{dilute monatomic gas})$$

$$C_v \approx \frac{5}{2} n R \quad (\text{diatomic or linear polyatomic dilute gas})$$

$$C_v \approx 3 n R \quad (\text{nonlinear polyatomic dilute gas})$$

Với 1 mol khí lý tưởng: $C_p = C_v + R$ $\gamma = C_p / C_v$

NHIỆT DUNG & ENTHALPY

Định luật Kirchhoff: xét ảnh hưởng của **nhiệt độ** đến hiệu ứng nhiệt ΔH

+ Dạng vi phân:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_v = C_v$$

+ Dạng tích phân:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta H_{298 \rightarrow T} = \int_{298}^T C_p dT$$

✓ Trong khoảng **nhiệt độ hẹp**: xem $C_p \approx 0 \rightarrow \Delta H \approx \text{const}$

✓ Trong khoảng **nhiệt độ tương đối hẹp**: xem $C_p = \text{const}$

$$\rightarrow \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + C_p (T_2 - T_1)$$

NHIỆT DUNG & ENTHALPY

VD: Biết nhiệt dung mol của C_2H_6 trong khoảng 25 - 100 °C là $C_p = 14,73 + 0,1272T \text{ J/mol.K}$ và nhiệt tạo thành ($\Delta H_f, 298 \text{ K}$) của C_2H_6 ở 25 °C là **84,68 kJ/mol**.

Tính nhiệt tạo thành của C_2H_6 tại **77 °C**?

Giải:

$$\Delta H_{77+273} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{77+273} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{350} = 84,68 + \int_{298}^{350} (14,73 + 0,1272T) / 1000 dT$$

$$= 87,59 \text{ kJ / mol}$$

MỘT SỐ VÍ DỤ

EXAMPLE 2.26

Calculate ΔH for the change of state of 1.000 mol of helium from a volume of 5.000 L and a temperature of 298.15 K to a volume of 10.000 L and a temperature of 373.15 K. Assume that $C_{p,m} = 5R/2$ and assume that the gas is ideal.

Solution

The value of ΔH is path-independent. For purposes of calculation, assume that the gas first expands isothermally and reversibly to a pressure equal to the final pressure (step 1), and is then heated at constant pressure to its final temperature (step 2). Since the enthalpy depends only on n and T , ΔH for the first step vanishes. For the second step

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n C_{p,m} \Delta T$$

$$= (1.000 \text{ mol}) \left(\frac{5}{2} \right) (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (75.00 \text{ K}) = 1559 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 + 1559 \text{ J} = 1559 \text{ J}$$

Find q and w for the process used in the calculation of Example 2.26.

Solution

We first find V_2 and P_2 , the volume and pressure at the end of step 2. From the ideal gas law,

$$V_2 = (10.00 \text{ L}) \frac{298.15 \text{ K}}{373.15 \text{ K}} = 7.990 \text{ L}$$

$$P_2 = \frac{(1.000 \text{ mol}) (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298.15 \text{ K})}{0.007990 \text{ m}^3} = 3.103 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$q_1 = (1.000 \text{ mol}) (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298.15 \text{ K}) \ln \left(\frac{7.990 \text{ L}}{5.000 \text{ L}} \right) = 1162 \text{ J}$$

Because the pressure was constant during step 2,

$$q_2 = \Delta H_2 = 1559 \text{ J}$$

$$q = q_1 + q_2 = 1162 \text{ J} + 1559 \text{ J} = 2721 \text{ J}$$

This differs considerably from the value of ΔH , 1559 J.

We can calculate w for the process. For the first step

$$w_1 = \Delta U_1 - q_1 = -q_1 = -1162 \text{ J}$$

For the second step, we let V_3 be the final volume

$$w_2 = - \int_{V_2}^{V_3} P dV = -P \int_{V_2}^{V_3} dV = -P \Delta V$$

$$= - (3.103 \times 10^5 \text{ Pa}) (0.01000 \text{ m}^3 - 0.007990 \text{ m}^3) = -623.6 \text{ J}$$

$$w = w_1 + w_2 = -1162 \text{ J} - 624 \text{ J} = -1786 \text{ J}$$