

TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT  
KHOA VẬT LÝ

Biên soạn: LƯƠNG DUYÊN PHU

Bài giảng tóm tắt

# **NHIỆT ĐỘNG HỌC**

Dùng cho sinh viên ngành vật lý

(Lưu hành nội bộ)

ĐÀ LẠT - 2008



## MỤC LỤC

Chương I. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC	5
§1.1. Đối tượng và phương pháp của nhiệt động học	5
1. Đối tượng của nhiệt động học	5
2. Phương pháp nghiên cứu nhiệt động học	5
§1.2. Chuyển động nhiệt	6
1. Chuyển động nhiệt	6
2. Trạng thái nhiệt	6
§1.3. Nhiệt độ	6
§1.4. Các tham số trạng thái	7
1. Thể tích và áp suất	7
2. Các tham số trạng thái	8
3. Phương trình trạng thái	8
§1.5. Công và nhiệt	8
1. Công	8
2. Nhiệt	9
3. Nhận xét chung về công và nhiệt	10
§1.6. Kilomol	10
§1.7. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học	11
1. Nội năng	11
2. Nguyên lý thứ nhất nhiệt động học	11
Chương II. KHÍ LÝ TƯỢNG	12
§2.1. Khí lý tưởng	12
§2.2. Áp suất của khí lý tưởng	12
§2.3. Phương trình trạng thái của khí lý tưởng	14
§2.4. Phân bố phân tử theo vận tốc	15
§2.5. Phân bố phân tử theo độ cao trong trường trọng lực	17
§2.6. Nội năng của khí lý tưởng	17
§2.7. Công và nhiệt trong các quá trình của khí lý tưởng	19
1. Quá trình đẳng tích	19
2. Quá trình đẳng áp	19
3. Quá trình đẳng nhiệt	20
4. Quá trình đoạn nhiệt	20
§2.8. Quãng đường tự do trung bình	21
Chương III. KHÍ THỰC	22
§3.1. Khí thực	22
§3.2. Phương trình trạng thái của khí thực	22
§3.3. Kiểm tra thực nghiệm	25
§3.4. Nội năng của khí thực	26
Chương IV. CHẤT LỎNG	28
§4.1. Chất lỏng	28
§4.2. Các hiện tượng bề mặt của chất lỏng	28
1. Nội áp suất	28
2. Sức căng mặt ngoài	29

3. Năng lượng mặt ngoài	30
4. Giải thích một vài hiện tượng mặt ngoài	30
§4.3. Hiện tượng dính ướt	31
§4.4. Hiện tượng mao dẫn	32
1. Áp suất phụ dưới mặt khum	32
2. Hiện tượng mao dẫn	33
<b>Chương V. CHIỀU HƯỚNG CỦA QUÁ TRÌNH NHIỆT</b>	<b>34</b>
§5.1. Quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch	34
§5.2. Nguyên lý thứ hai của nhiệt động học	35
§5.3. Entropy	36
§5.4. Máy nhiệt	38
1. Máy nhiệt	38
2. Chu trình Carnot	39
§5.5. Các hàm thế nhiệt động lực	41
<b>Chương VI. CÂN BẰNG PHA VÀ CHUYỂN PHA</b>	<b>43</b>
§6.1. Các pha của hệ vĩ mô	43
§6.2. Cân bằng pha	43
1. Cân bằng hai pha	43
2. Cân bằng ba pha	44
3. Cân bằng nhiều pha	44
§6.3. Chuyển pha	45
1. Chuyển pha loại một	45
2. Chuyển pha loại hai	46
<b>Chương VII. CÁC QUÁ TRÌNH KHÔNG CÂN BẰNG</b>	<b>47</b>
§7.1. Quá trình không cân bằng	47
§7.2. Khuếch tán	48
§7.3. Nội ma sát	49
§7.4. Truyền nhiệt	49
§7.5. Nhiệt động học xa cân bằng	50
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b>	<b>53</b>

## Chương I

# CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

### §1.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

#### 1. Đối tượng của nhiệt động học

Vật chất quanh ta có cấu tạo từ các phân tử, bản thân phân tử được cấu tạo từ một hay nhiều nguyên tử. Kích thước của các phân tử nằm trong khoảng từ 10 nm xuống đến 0,1 nm. Các hạt vật chất có kích thước từ khoảng 10 nm trở xuống được gọi chung là các *hạt vi mô*.

Các hệ vật chất quanh ta mà chúng ta có thể cảm nhận được trực tiếp bằng giác quan gọi là các *hệ vĩ mô*. Các hệ này bao gồm một số rất lớn các phân tử. Thí dụ, trong điều kiện bình thường, 1 cm<sup>3</sup> không khí chứa khoảng  $2,4 \cdot 10^{19}$  phân tử.

Các kiểu hệ vật chất thường thấy là chất khí, chất lỏng, chất rắn. Từ những năm 40 của thế kỷ 20, vật lý còn nghiên cứu một kiểu hệ vật chất mới là plasma. Plasma là khối vật chất ở nhiệt độ rất cao, hàng ngàn °C trở lên, là hỗn hợp các ion dương của các nguyên tử và các electron.

Sau đây là thí dụ về các hệ vật chất kiểu khác, trong các hệ này các hạt thành phần không phải là các phân tử:

- Các electron trong một khối kim loại hoặc dòng các electron trong chân không,
- Các photon trong một bình chứa kín, thành bình không hấp thụ mà chỉ phản xạ,
- Các neutron trong ngôi sao neutron...

Để tiện phát biểu, sau này ta sẽ thường gọi các hạt thành phần là phân tử, song các lập luận vẫn đúng cho các hệ vật chất kiểu khác trong đó hạt thành phần không phải là phân tử. Khi xét riêng cho các hệ vật chất kiểu khác thì hạt thành phần sẽ được nói rõ.

Môn học chúng ta nghiên cứu ở đây có tên là *Nhiệt động học*, hay *Vật lý nhiệt*, cũng còn gọi là *Nhiệt học*. Đối tượng của nhiệt động học là các hệ vĩ mô, tức là các hệ vật chất có chứa một số lớn các hạt thành phần. Các hệ vĩ mô cũng được gọi là vật thể hay vật. Các hệ này được khảo sát trong điều kiện có chuyển động nhiệt nên còn gọi là các *hệ nhiệt*. Sau này khi nói về hệ vật lý mà không nói cụ thể, ta sẽ hiểu ngầm định là hệ nhiệt. Mục đích của nhiệt động học như vậy là nghiên cứu các tính chất của các hệ nhiệt.

#### 2. Phương pháp nghiên cứu nhiệt động học

Có hai phương pháp nghiên cứu hệ nhiệt:

- *Phương pháp nhiệt động*: mô tả các tính chất vĩ mô của hệ và xác định các tính chất ấy; nếu tính chất được biểu thị bằng đại lượng vật lý thì nêu cách đo chúng.

- *Phương pháp thống kê*: từ chuyển động và tính chất của các hạt vi mô thành phần, tổng hợp thống kê để rút ra các tính chất vĩ mô.

Hai phương pháp này bổ sung cho nhau.

## §1.2. CHUYỂN ĐỘNG NHIỆT

### 1. Chuyển động nhiệt

Tiền đề cơ bản để nghiên cứu các hệ nhiệt là quan điểm sau đây: *Các phân tử trong hệ chuyển động không ngừng*. Trong quá trình chuyển động như thế chúng truyền năng lượng cho nhau thông qua tương tác. Hình ảnh đơn giản nhất của tương tác là va chạm. Do có mặt một số lớn các phân tử và luôn xảy ra va chạm nên chuyển động phân tử trở nên hỗn loạn.

Chuyển động không ngừng và hỗn loạn như thế có tên là *chuyển động nhiệt*. Chuyển động nhiệt ảnh hưởng hầu như đến tất cả các tính chất vĩ mô của hệ.

Do các phân tử có vai trò bình đẳng nhau trong một hệ vĩ mô và do chuyển động nhiệt nên nếu không có tác động từ ngoài thì hệ sẽ cân bằng nhiệt. Đặc trưng của cân bằng nhiệt là các đại lượng vật lý phân bố đồng đều trong toàn hệ: các hạt phân bố đồng đều, năng lượng phân bố đồng đều, ...

### 2. Trạng thái nhiệt

Một hệ được gọi là ở một trạng thái xác định khi các tính chất của hệ là xác định. Nói riêng, nếu tính chất xét được biểu thị bằng đại lượng vật lý thì đại lượng vật lý ấy có giá trị xác định trong trạng thái xác định đã nêu. Vì chuyển động nhiệt giữ vai trò trung tâm trong trạng thái của hệ nhiệt nên trạng thái của hệ nhiệt còn gọi là *trạng thái nhiệt*. Đại lượng vật lý đặc trưng tính chất của hệ còn gọi là *tham số trạng thái* hay *tham số nhiệt*.

Quá trình nhiệt là tập hợp các trạng thái nhiệt kế tiếp nhau. Nếu quá trình là cân bằng thì thường phải đủ chậm để tại mỗi thời điểm, trạng thái kịp thiết lập sự cân bằng. Trong môn học này, các chương I ÷ IV và VI sẽ chỉ khảo sát các quá trình cân bằng. Chương V sẽ xét các quá trình cân bằng lẫn không cân bằng. Chương VII dành riêng cho các quá trình không cân bằng.

## §1.3. NHIỆT ĐỘ

Đại lượng vật lý có ý nghĩa trung tâm trong vật lý nhiệt là nhiệt độ. Nhiệt độ là đại lượng biểu thị mức độ nóng lạnh của vật thể. Khái niệm nóng lạnh ở đây phải hiểu một cách khách quan, không chi phối bởi cảm giác chủ quan của con người, mặc dù nó xuất phát thực sự từ cảm giác nóng lạnh. Nhiệt độ được ký hiệu bằng chữ  $t$  hoặc  $T$ .

Bản chất của “mức độ nóng lạnh” chính là mức độ chuyển động nhiệt. Trong cơ học ta đã biết đại lượng biểu thị mức độ chuyển động là động năng. Như vậy mức độ chuyển động nhiệt chính là động năng chuyển động nhiệt của các phân tử, hiểu theo nghĩa giá trị trung bình. Ta kí hiệu  $\bar{\varepsilon}_d$  là động năng tịnh tiến trung bình của một phân tử trong hệ:  $\bar{\varepsilon}_d = m_0 \overline{v^2} / 2$  ( $m_0$  là khối lượng một phân tử,  $\overline{v^2}$  là trung bình của bình phương vận tốc phân tử).

Một tính chất cơ bản của sự nóng lạnh là làm dẫn nở các vật thể. Phân tích chứng tỏ rằng đa số các chất lỏng và chất khí dẫn nở thể tích theo nhiệt độ một cách tuyến tính. Có thể lợi dụng tính chất này để chế tạo nhiệt kế, là dụng cụ để đo nhiệt độ. Nhiệt kế thường dùng là nhiệt kế Celcius: chất dẫn nở là nước, rượu hoặc thủy ngân, tốt nhất là thủy ngân. Chất lỏng Hg được cho vào một ống đã rút hết khí, gắn kín, qui ước nhiệt độ nước đá đang tan là 0 độ Celcius ( $0^{\circ}\text{C}$ ), đang sôi là  $100^{\circ}\text{C}$ . Thang từ  $0^{\circ}\text{C}$  đến  $100^{\circ}\text{C}$  được chia đều làm 100 khoảng, mỗi khoảng ứng với  $1^{\circ}\text{C}$ . Sau đó có thể chia thang ngoại suy dưới  $0^{\circ}\text{C}$  và trên  $100^{\circ}\text{C}$ . Thang đo như thế được gọi là

thang nhiệt độ Celcius. Ngày nay đã có nhiều loại nhiệt kế đo được những nhiệt độ rất thấp (đến  $-273^{\circ}C$ ) và rất cao (đến hàng ngàn  $^{\circ}C$ ).

Khi đo nhiệt độ ta phải cho nhiệt kế tiếp xúc với vật thể (hệ đang xét). Độ nóng lạnh sẽ truyền từ vật sang nhiệt kế hoặc ngược lại cho đến khi cân bằng. Lúc cân bằng cũng là lúc ta đọc được số đo nhiệt độ.

Một thang nhiệt độ khác thường sử dụng là thang Kelvin, khoảng chia thực hiện như thang Celcius nhưng gốc tính khác. Nhiệt độ trong thang Kelvin có đơn vị là kelvin, viết tắt là  $K$ . Ký hiệu  $t$  là nhiệt độ Celcius,  $T$  là nhiệt độ Kelvin thì liên hệ giữa hai thang như sau:

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15. \quad (3.1)$$

Ý nghĩa quan trọng của thang Kelvin là ở chỗ khi  $T = 0 K$  thì  $t = -273,15^{\circ}C$ : đây là nhiệt độ ứng với các phân tử đứng yên, không còn chuyển động nhiệt, là điều không thể đạt tới. Vào năm 1992, vật lý đã tạo được nhiệt độ thấp kỷ lục:  $T_{\min} = 2.10^{-9} K$ .

Mặt Trời là một thiên thể có nhiệt độ cao: nhiệt độ trên bề mặt là  $10^4 K$ , nhiệt độ trong lòng là  $10^7 K$ . Theo phân tích của ngành vũ trụ học, nhiệt độ của vũ trụ tại thời điểm sát sau Vụ Nổ lớn là  $10^{39} K$ .

Ở một số nước còn dùng một thang nhiệt độ có tên là Fahrenheit.

Một hệ ở cân bằng thì trước hết thể hiện ở chỗ  $T = const$  trên toàn hệ.

Ta cũng có thể dùng trực tiếp động năng tịnh tiến trung bình  $\bar{\epsilon}_d$  của phân tử làm số đo nhiệt độ. Thang đo như thế gọi là thang năng lượng, đơn vị là joule ( $J$ ). Thang năng lượng và thang Kelvin liên hệ với nhau bằng một hệ số hằng số

$$\bar{\epsilon}_d = \frac{3}{2} k_B T, \quad (3.2)$$

trong đó  $k_B = 1,38.10^{-23} J/K$  gọi là hằng số Boltzmann. Hệ số  $3/2$  trong công thức (3.2) chọn cho tiện về sau.

## §1.4. CÁC THAM SỐ TRẠNG THÁI

### 1. Thể tích và áp suất

Thể tích  $V$  của hệ là một tham số trạng thái, biểu thị khoảng không gian mà hệ chiếm.

Áp suất trong một hệ là lực tổng cộng tác dụng lên một đơn vị diện tích bề mặt

$$p = \frac{\Delta F}{\Delta S} \quad (\Delta S \text{ là mảnh diện tích bề mặt của hệ}). \quad (4.1)$$

Hệ cân bằng thì áp suất phải đồng đều trong toàn hệ, trừ trường hợp tác dụng ngoài ảnh hưởng lên sự phân bố, chẳng hạn khi đặt khối khí trong trường hấp dẫn.

Trong hệ đo SI đơn vị của áp suất là newton/mét vuông ( $N/m^2$ ),  $1 N/m^2$  còn có tên là 1 pascal ( $1 Pa$ ). Ngoài ra còn thường dùng một số đơn vị khác sau:

- atmosphere kỹ thuật, ký hiệu  $at$ :  $1 at = \text{trọng lượng của } 1 \text{ kg nén lên } 1 \text{ cm}^2 = 98\,066 Pa \approx 98\,100 Pa$ .

- atmosphere vật lý, ký hiệu  $atm$ :  $1 atm = \text{áp suất không khí trên mặt đất ở } 0^{\circ}C = 101\,325 Pa = 1,033 at$ .

- milimet thủy ngân, ký hiệu  $mm Hg$ :  $1 mm Hg = \text{áp suất ứng với làm dâng cột thủy ngân lên cao } 1mm = 133,32 Pa$ . Theo thang này, áp suất không khí trên mặt đất là  $760 mm Hg$ .

## 2. Các tham số trạng thái

Các đại lượng nhiệt độ  $T$ , thể tích  $V$  và áp suất  $p$  nêu trên là những tham số trạng thái, vì chúng là những đại lượng đặc trưng tính chất của hệ nhiệt và có giá trị xác định khi trạng thái là xác định.

Có thể nêu thêm một số tham số trạng thái khác: số hạt  $N$  (số phân tử), thế hóa  $\mu$  (là năng lượng thêm vào hệ khi hệ tăng thêm một hạt), entropy (độ hỗn loạn trong hệ). Những đại lượng này sẽ nói sau.

Khi xét trường điện từ trong môi trường vật chất và có xét đến chuyển động nhiệt thì cường độ trường điện  $\vec{E}$  và độ cảm ứng từ  $\vec{B}$  cũng là những tham số trạng thái.

Các tham số trạng thái được phân làm hai loại:

- Loại *quãng tính*, gồm các tham số có phụ thuộc khoảng không gian mà hệ chiếm, như thể tích  $V$ , số hạt  $N$ ,... Các đại lượng này được sử dụng như nhau trong hệ cân bằng cũng như không cân bằng.

- Loại *cường tính*, không phụ thuộc vào khoảng không gian hệ chiếm mà được xác định tại từng điểm trong hệ, như nhiệt độ  $T$ , áp suất  $p$ , ... Các đại lượng cường tính trong hệ cân bằng thì như nhau tại mọi điểm, còn trong hệ không cân bằng thì có thể khác nhau từ điểm này qua điểm khác.

## 3. Phương trình trạng thái

Các tham số trạng thái có thể phụ thuộc vào nhau. Hệ thức liên hệ giữa các tham số trạng thái khi chúng có phụ thuộc vào nhau được gọi là *phương trình trạng thái*.

Thí dụ, một khối khí thông thường được đặc trưng bởi ba tham số trạng thái là  $V$ ,  $p$  và  $T$ . Trong chúng chỉ có hai là độc lập nên có một phương trình trạng thái, viết tổng quát như sau:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (4.2)$$

Tìm phương trình trạng thái là một trong những nhiệm vụ chủ yếu của nhiệt động học.

## **§1.5. CÔNG VÀ NHIỆT**

### 1. Công

Trong cơ học, sự truyền năng lượng được thực hiện bằng công. Trong nhiệt học, sự truyền năng lượng phức tạp hơn do liên quan đến chuyển động của nhiều hạt thành phần.

*Công là năng lượng truyền tạo nên dịch chuyển có hướng của các phân tử.*

Hãy xét một thí dụ về dãn nén một khối khí trong một bình trụ có pitông. Khi đặt lên pitông một lực  $F$ , ta nén khối khí vào một khoảng  $dx$ . Công thực hiện là

$$\delta A = -Fdx = -p\Delta Sdx = -pdV,$$



trong đó  $\Delta S$  là diện tích mặt pitông, cũng là tiết diện của bình,  $dV$  là biến đổi của thể tích khối khí (khi nén vào thì  $dx < 0$  tức  $dV < 0$ , làm công thức xuất hiện dấu trừ).

$$\delta A = -pdV \quad (5.1)$$

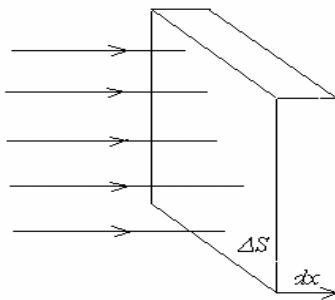
Khi nén như thế tất cả các phân tử đều dịch chuyển theo cùng một hướng (Hình 1.1a). Ta qui ước dấu của công  $\delta A$  như sau: công mà hệ nhận vào là dương, công do hệ sinh ra (lên vật khác) là âm. Trong công thức (5.1) khi nén khối khí thì nó nhận công  $\delta A > 0$ , khi giãn thì nó sinh công ra ngoài,  $dV > 0$ , nên  $\delta A < 0$ .

Công trong một quá trình hữu hạn là

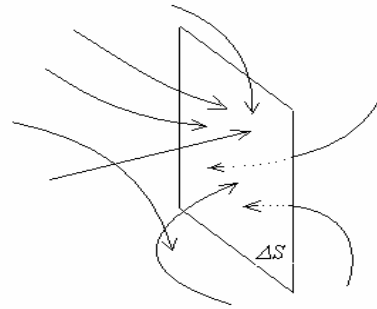
$$A = - \int_{(1)}^{(2)} p dV \quad (5.2)$$

trong đó tích phân lấy từ trạng thái (1) đến trạng thái (2).

Công thức (5.1) và (5.2) đúng cho mọi hệ.



Hình 1.1a Công đẩy  $\Delta S$  một đoạn  $dx$



Hình 1.1b Nhiệt truyền qua  $\Delta S$

## 2. Nhiệt

Trong các hệ nhiệt còn một hình thức truyền năng lượng nữa là nhiệt. *Nhiệt (hay lượng nhiệt) là năng lượng truyền của chuyển động nhiệt và làm thay đổi mức độ chuyển động hỗn loạn của các phân tử* (Hình 1.1b).

Giả thử  $\delta Q$  là nhiệt hệ nhận trong một quá trình vô cùng bé nào đó. Nhiệt này nếu làm tăng nhiệt độ của hệ một lượng  $dT$ , thì  $\delta Q \sim dT$ . Ngoài ra  $\delta Q$  phải tỉ lệ với khối lượng  $m$  của hệ:  $\delta Q \sim m$ . Ký hiệu hệ số tỉ lệ là  $c$ , ta có:

$$\delta Q = mcdT. \quad (5.3)$$

Hệ số tỉ lệ  $c$  là nhiệt dung của vật: nó bằng nhiệt lượng cần thiết cho 1 kg của vật để làm tăng nhiệt độ lên 1 K. Dấu của nhiệt lượng cũng qui ước như dấu của công: hệ nhận nhiệt thì  $\delta Q > 0$ , khi hệ truyền nhiệt cho vật khác thì đối với nó  $\delta Q < 0$ .

Nhiệt trong một quá trình hữu hạn là

$$Q = m \int_{(1)}^{(2)} c dT. \quad (5.4)$$

Đơn vị của nhiệt là đơn vị của năng lượng:  $J$ . Ngoài ra còn dùng một đơn vị khác không thuộc hệ SI: calo (viết tắt:  $cal$ ),  $1 cal = 4,186 J$ . Như vậy đơn vị của nhiệt dung sẽ là  $J/kgK$  hoặc  $cal/kgK$ .

Có những trường hợp nhiệt cung cấp cho hệ nhưng không làm thay đổi nhiệt độ của hệ. Đó là khi chất rắn tan chảy hoặc khi chất lỏng hóa hơi. Để làm tan chảy 1 kg chất rắn cần một nhiệt lượng xác định  $\lambda_F$ , gọi là nhiệt tan chảy. Trong suốt quá trình tan chảy nhiệt lượng được cung cấp nhưng nhiệt độ không thay đổi, chất rắn chuyển dần thành chất lỏng. Tương tự để làm hóa hơi 1 kg chất lỏng cần một nhiệt lượng  $\lambda_V$ , gọi là nhiệt hóa hơi. Trong quá trình hóa hơi nhiệt độ cũng không thay đổi.

Đơn vị của  $\lambda_F$  và  $\lambda_V$  là  $J/kg$  hoặc  $cal/kg$ .

Như vậy nhiệt lượng cần thiết làm tan chảy hoặc làm hóa hơi  $m$  kg của một chất là

$$Q_F = m\lambda_F, \quad Q_V = m\lambda_V. \quad (5.5)$$

### 3. Nhận xét chung về công và nhiệt

Các đại lượng công  $A$  và nhiệt  $Q$  không phải là các tham số trạng thái: chúng không có giá trị xác định trong trạng thái xác định. Những đại lượng như thế thường là các số gia trong một quá trình. Chúng không chỉ phụ thuộc vào các trạng thái đầu và cuối của quá trình mà còn phụ thuộc cách thức diễn biến của quá trình trung gian, như sẽ thấy trong các chương sau.

## §1.6. KILOMOL

Xét khối vật chất có cấu tạo từ một loại phân tử, phân tử có khối lượng  $m_0$  và có phân tử lượng là  $\mu$ . 1 mol chất được định nghĩa là lượng chất có khối lượng  $\mu$  g, và 1 kmol chất là  $\mu$  kg của chất đó.

Ta có thể tính số phân tử trong 1 kmol, ký hiệu là  $N_A$ . Ta biết rằng 1 đơn vị khối lượng nguyên tử là  $1,66 \cdot 10^{-27}$  kg, nên khối lượng một phân tử là  $m_0 = \mu \times 1,66 \cdot 10^{-27}$  kg,

$$\begin{aligned} N_A &= \text{khối lượng 1 kmol} / \text{khối lượng 1 phân tử} = \\ &= \frac{\mu}{\mu \times 1,66 \cdot 10^{-27}} = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ phân tử/kmol}. \end{aligned} \quad (6.1)$$

Số  $N_A$  có tên là số Avogadro. Số này như nhau với mọi chất.

Nếu hệ có khối lượng  $m$  thì số kmol của chất đó là  $\beta = m/\mu$ .

Ký hiệu  $C$  là nhiệt dung kmol, tức là nhiệt lượng để làm tăng 1 kmol chất lên 1 K thì

$$C = \mu c \text{ hay } c = C/\mu.$$

Các công thức về nhiệt lượng trong §1.5 nếu viết theo nhiệt dung kmol sẽ có dạng sau:

$$\delta Q = \frac{m}{\mu} C dT, \quad Q = \frac{m}{\mu} \int_{(1)}^{(2)} C dT. \quad (6.2)$$

Tương tự, nếu ký hiệu  $A_F$  là nhiệt tan chảy tính theo kmol,  $A_V$  là nhiệt hóa hơi tính theo kmol thì  $A_F = \mu\lambda_F$  và  $A_V = \mu\lambda_V$  nên các công thức (5.4) trở thành

$$Q_F = \frac{m}{\mu} A_F, \quad Q_V = \frac{m}{\mu} A_V. \quad (6.3)$$

## §1.7. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

### 1. Nội năng

Nội năng của một hệ nhiệt là tổng năng lượng nội tại của các hạt trong hệ. Động năng chuyển động của toàn hệ cũng như thế năng của hệ đối với trường lực ngoài không được tính trong nội năng. Như vậy nội năng sẽ gồm tổng động năng của các hạt (với giả thiết khối tâm của hệ là đứng yên) và thế năng tương tác giữa các hạt trong hệ:

$$U = E_d + E_t = \sum_a \varepsilon_d^{(a)} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} w_{ab} \quad (7.1)$$

trong đó  $\varepsilon_d^{(a)}$  là động năng của hạt thứ  $a$  và  $w_{ab}$  là thế năng tương tác giữa hai hạt  $a$  và  $b$ .

Số hạng động năng có thể viết lại như sau:

$$E_d = \sum_a \varepsilon_d^{(a)} = N \frac{1}{N} \sum_a \varepsilon_d^{(a)} = N \bar{\varepsilon}_d, \quad (7.2)$$

ở đây  $N$  là số hạt trong hệ và  $\bar{\varepsilon}_d$  là động năng trung bình của phân tử.

### 2. Nguyên lý thứ nhất nhiệt động học

Theo §1.5 trong các hệ nhiệt có hai hình thức truyền năng lượng: công và nhiệt. Sự kết hợp định luật bảo toàn năng lượng của vật lý với các hình thức truyền năng lượng của hệ nhiệt dẫn tới nguyên lý thứ nhất (nguyên lý I) nhiệt động học, phát biểu như sau:

*“Biến thiên nội năng của hệ nhiệt trong một quá trình bằng tổng công và nhiệt mà hệ nhận trong quá trình đó”.*

Công thức biểu thị nguyên lý I là

$$\Delta U = A + Q, \quad (7.3)$$

hay ở dạng quá trình vô cùng bé

$$dU = \delta A + \delta Q = -p dV + \frac{m}{\mu} C dT. \quad (7.4)$$

Trong các công thức (7.3) và (7.4) cần phải tính đến nhiệt tan chảy và nhiệt hóa hơi nếu quá trình diễn biến qua các trạng thái đó.

Ứng dụng của nguyên lý I sẽ đề cập đến trong các chương sau.

## Chương II

# KHÍ LÝ TƯỞNG

### §2.1. KHÍ LÝ TƯỞNG

Chúng ta sẽ áp dụng các khái niệm trình bày trong chương I để xét các hệ nhiệt cụ thể. Hệ nhiệt đơn giản là chất khí và trong số này đơn giản hơn cả là chất khí lý tưởng.

Chất khí lý tưởng là chất khí tuân theo các giả thiết sau:

- 1/- Các phân tử không có kích thước, là những chất điểm.
- 2/- Các phân tử không tương tác với nhau, trừ lúc va chạm trực tiếp.
- 3/- Va chạm các phân tử là va chạm đàn hồi, tức là không thay đổi tổng năng lượng.

Lý thuyết mô tả chất khí bằng các giả thiết trên gọi là thuyết động học phân tử các chất khí.

Chúng ta biết rằng đường kính của phân tử đơn giản thường cỡ  $d = 0,3 \div 0,4 \text{ nm}$ . Ở điều kiện bình thường trong không khí khoảng cách giữa hai phân tử vào khoảng  $L = 3,5 \text{ nm}$ . Như vậy kích thước  $d$  nhỏ đáng kể so với khoảng cách  $L$ . Mặt khác, cũng trong không khí, thế năng tương tác tính trung bình cho một phân tử rất nhỏ so với động năng tịnh tiến trung bình của nó.

Tổng quát lại, có thể nói rằng chất khí quanh ta được xem là chất khí lý tưởng khi áp suất không quá lớn và nhiệt độ không quá nhỏ. Áp suất lớn quá sẽ làm cho khoảng cách  $L$  giảm xuống, không còn lớn so với  $d$ , hơn nữa các phân tử lại gần nhau thì tương tác không còn yếu. Nhiệt độ hạ thấp quá sẽ làm cho động năng phân tử không còn lớn so với thế năng.

Chất khí photon là một thí dụ về một chất khí lý tưởng đặc trưng: các hạt photon không có kích thước (ít ra là trong phạm vi năng lượng đã đạt tới hiện nay) và giữa chúng gần như không có tương tác.

Trong chương này ta xét các tính chất của chất khí lý tưởng.

### §2.2. ÁP SUẤT CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

Chất khí đựng trong một bình chứa sẽ gây một áp suất lên thành bình. Ta hãy tính áp suất này.

Trước hết hãy giả thiết các phân tử chuyển động nhiệt đều có cùng một vận tốc  $\vec{v}$ , đập vuông góc lên diện tích  $\Delta S$  của thành bình (Hình 2.1). Do va chạm là đàn hồi nên mỗi phân tử khi đập lên thành bình sẽ truyền cho nó một xung lượng

$$\Delta P_1 = m_0 v - (-m_0 v) = 2m_0 v.$$

Số phân tử đập lên diện tích  $\Delta S$  trong khoảng thời gian  $\Delta t$  là

$$\Delta N = n_0 \Delta S v \Delta t.$$

Trên thực tế do các phân tử chuyển động nhiệt hỗn loạn trên ba phương độc lập và mỗi phương có hai hướng ngược nhau nên số phân tử đập lên  $\Delta S$  chỉ bằng 1/6 con số trên

$$\Delta N = \frac{1}{6} n_0 v \Delta S \Delta t.$$

Từ đó tính được xung lượng các phân tử truyền cho  $\Delta S$

$$\Delta P = \Delta N \Delta P_1 = \frac{1}{3} n_0 m_0 v^2 \Delta S \Delta t$$

Bây giờ ta phải sửa lại giả thiết cho rằng các phân tử có cùng vận tốc. Vì các phân tử chuyển động nhiệt với vận tốc khác nhau nên trong công thức vừa thiết lập phải thay  $v^2$  bằng  $\overline{v^2}$ . Ta được

$$\Delta P = \frac{1}{3} n_0 m_0 \overline{v^2} \Delta S \Delta t$$

Lực tác dụng tương ứng với xung lượng truyền này là

$$\Delta F = \frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{1}{3} n_0 m_0 \overline{v^2} \Delta S$$

Từ đó tính được áp suất

$$p = \frac{\Delta F}{\Delta S} = \frac{1}{3} n_0 m_0 \overline{v^2}. \quad (2.1)$$

Vì  $\overline{\varepsilon_d} = m_0 \overline{v^2} / 2$  nên

$$p = \frac{2}{3} n_0 \overline{\varepsilon_d}. \quad (2.2)$$

Hệ thức (2.2) có tên là *phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử các chất khí*, còn gọi là *phương trình Clapeiron-Mendeleev*. Nó giải thích nguồn gốc của áp suất gây bởi một khối khí: chuyển động nhiệt của các phân tử.

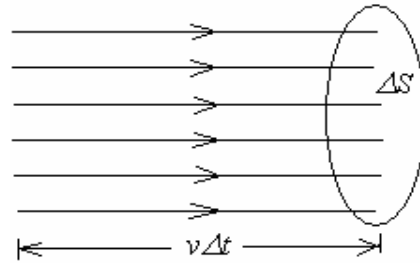
Phương trình (2.2) kết hợp với hệ thức (I.3.2) cho

$$p = \frac{2}{3} n_0 \times \frac{3}{2} k_B T = n_0 k_B T.$$

Từ đó

$$n_0 = \frac{p}{k_B T}. \quad (2.3)$$

Công thức này biểu thị mật độ phân tử của chất khí lý tưởng qua áp suất và nhiệt độ. Vì mật độ phân tử  $n_0$  là cộng được nên từ (2.3) thấy rằng ở cùng một nhiệt độ, áp suất cũng có tính chất cộng được.



Hình 2.1

### §2.3. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

Với chất khí các tham số trạng thái điển hình là thể tích  $V$ , áp suất  $p$  và nhiệt độ  $T$ . Giữa chúng có một mối liên hệ, tức là một phương trình trạng thái. Ta có thể thiết lập phương trình trạng thái này từ các kết quả ở §2.2 trên.

Mật độ phân tử bằng

$$n_0 = \frac{N}{V} = \frac{m}{\mu} \frac{N_A}{V}.$$

Thay vào biểu thức của áp suất biểu thị qua nhiệt độ

$$p = n_0 k_B T = \frac{m}{\mu V} N_A k_B T.$$

Tiếp theo đặt

$$R = k_B N_A = 8,31 \cdot 10^3 \text{ J/kmolK},$$

hằng số này được gọi là hằng số khí lý tưởng, ta được:

$$pV = \frac{m}{\mu} RT. \quad (3.1)$$

Đây là phương trình trạng thái của chất khí lý tưởng.

Nếu ký hiệu  $\beta = m/\mu$  là số  $\text{kmol}$  khí thì phương trình (3.1) viết lại như sau:

$$pV = \beta RT. \quad (3.2)$$

Nói riêng, khi xét cho 1  $\text{kmol}$  khí ( $\beta = 1$ ) thì phương trình trạng thái có dạng đơn giản sau

$$pV_\mu = RT \quad (3.3)$$

trong đó  $V_\mu$  là thể tích của 1  $\text{kmol}$  khí.

Từ phương trình trạng thái của khí lý tưởng có thể rút ra một số hệ quả:

1/- Trong quá trình đẳng nhiệt ( $T = \text{const}$ ) ta có  $pV = \text{const}$ , tức là áp suất biến đổi tỉ lệ nghịch với thể tích (định luật Boyle-Mariotte).

2/- Trong quá trình đẳng áp ( $p = \text{const}$ ) ta có  $V = \text{const} \cdot T$ , tức là thể tích biến đổi tỉ lệ thuận với nhiệt độ (định luật Charles).

3/- Trong quá trình đẳng tích ( $V = \text{const}$ ) ta có  $p = \text{const} \cdot T$ , tức là áp suất biến đổi tỉ lệ thuận với nhiệt độ (định luật Gay-Lussac).

4/- Từ (3.3) có  $V_\mu = RT/p$ : biểu thức cho thấy ở cùng một nhiệt độ và áp suất, thể tích 1  $\text{kmol}$  là như nhau với mọi chất khí, không phụ thuộc vào bản chất của chất khí cụ thể. Thí dụ ở điều kiện tiêu chuẩn ( $0^\circ\text{C} - 1,033 \text{ at}$ )  $V_\mu = 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}$  hay  $22,4 \text{ l/mol}$ .

5/- Xét một hỗn hợp hai (hay nhiều) chất khí trong một bình thể tích  $V$  và có nhiệt độ  $T$ . Gọi  $\beta_1$  và  $\beta_2$  là số  $\text{kmol}$  của mỗi chất khí,  $p_1$  và  $p_2$  là các áp suất riêng phần của chúng, thì

$$p_1 V = \beta_1 RT, \quad p_2 V = \beta_2 RT.$$

Cộng hai phương trình lại cho

$$(p_1 + p_2)V = (\beta_1 + \beta_2)RT. \quad (3.4)$$

Nhưng  $\beta = \beta_1 + \beta_2$  là số *kmol* khí của hỗn hợp nên suy ra  $p = p_1 + p_2$  phải là áp suất tổng hợp của hỗn hợp khí. Như vậy áp suất gây bởi một hỗn hợp khí bằng tổng các áp suất riêng phần do từng chất khí gây nên. Đây là định luật Dalton.

Các hệ quả rút ra ở trên đều là các định luật thực nghiệm tìm ra vào thế kỷ 18-19.

## §2.4. PHÂN BỐ PHÂN TỬ THEO VẬN TỐC

Trong một khối khí, các phân tử chuyển động nhiệt có vận tốc khác nhau. Ta hãy xuất phát từ những tiền đề cơ bản về chuyển động nhiệt áp dụng cho chất khí lý tưởng để xác định sự phân bố phân tử theo vận tốc.

Bài toán đặt ra như sau: Hãy tìm phần phân tử  $dN/N$  có vận tốc  $\vec{v}$  nằm trong khoảng  $\vec{v} \div \vec{v} + d\vec{v}$ . Hiển nhiên đại lượng này tỉ lệ với  $d^3\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$  (thể tích trong không gian vận tốc), ta có thể viết

$$\frac{dN}{N} = F(\vec{v})d^3\vec{v}. \quad (4.1)$$

Hàm  $F(\vec{v})$  có tên là hàm phân bố vận tốc, nó bằng phần (hay xác suất để) phân tử có vận tốc nằm trong khoảng một đơn vị vận tốc chung quanh giá trị  $\vec{v}$ .

Trước hết ta nhận xét rằng các thành phần vận tốc  $v_x, v_y$  và  $v_z$  là độc lập nhau nên

$$F(\vec{v})d^3\vec{v} = F(v_x)dv_x \cdot F(v_y)dv_y \cdot F(v_z)dv_z,$$

từ đó

$$F(\vec{v}) = F(v_x)F(v_y)F(v_z).$$

Hệ thức này chỉ có thể thỏa mãn khi  $F(\vec{v}) = F(v^2)$ , tức là

$$F(v^2) = F(v_x^2)F(v_y^2)F(v_z^2).$$

Hệ thức này, cùng với điều kiện  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  cho thấy hàm  $F$  phải là một hàm mũ

$$F(v^2) = C e^{-\alpha v^2}, \quad (4.2)$$

trong đó  $C$  và  $\alpha$  là hai hằng số dương. Kết quả là

$$\frac{dN}{N} = C e^{-\alpha v^2} d^3\vec{v} = C e^{-\alpha v^2} 4\pi v^2 dv. \quad (4.3)$$

Để xác định các hằng số  $C$  và  $\alpha$  ta phải sử dụng các công thức tích phân sau:

$$I_n \equiv \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n dx, \quad n \text{ nguyên} \geq 0.$$

Phép tính tích phân cho

$$I_{2n+1} = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}, \quad I_{2n} = \frac{(2n-1)!!\sqrt{\pi}}{2^{n+1}\alpha^{n+1/2}}.$$

Áp dụng cho công thức (4.3) ta có

$$1 = 4\pi C \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^2 dv = 4\pi C I_2 = 4\pi C \frac{\sqrt{\pi}}{2^2 \alpha^{3/2}}.$$

Từ đó

$$C = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}.$$

Tiếp theo hãy tính trung bình của bình phương vận tốc

$$\overline{v^2} = \int F(v^2) v^2 d^3\vec{v} = 4\pi C \int_0^{\infty} e^{-\alpha v^2} v^4 dv = 4\pi C I_4 = 4\pi C \frac{3\sqrt{\pi}}{2^3 \alpha^{5/2}} = \frac{3}{2\alpha}.$$

Mặt khác theo chương I thì  $\bar{\varepsilon}_d = m_0 \overline{v^2} / 2$  và  $\bar{\varepsilon}_d = \frac{3}{2} k_B T$ , ta có  $\overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m_0}$ , suy ra

$$\alpha = \frac{m_0}{2k_B T}, \quad C = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}. \quad (4.4)$$

Kết quả là hàm phân bố phân tử theo vận tốc có dạng sau

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m_0 v^2 / 2k_B T} d^3\vec{v} = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m_0 v^2 / 2k_B T} 4\pi v^2 dv. \quad (4.5)$$

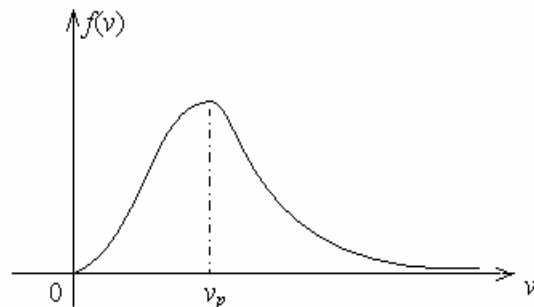
Công thức có tên hàm phân bố Maxwell. Có thể viết lại như sau

$$\frac{dN}{N} = f(v) dv, \quad f(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m_0 v^2 / 2k_B T} 4\pi v^2. \quad (4.5')$$

Hàm  $f(v)$  là hàm phân bố của trị số vận tốc.

Đồ thị của hàm này nêu trên Hình 2.2. Giá trị cực đại của đồ thị ứng với vận tốc có xác suất cực đại, ký hiệu  $v_p$ . Dễ dàng tính được vận tốc này

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}}. \quad (4.6)$$



Cũng có thể tính được vận tốc trung bình:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}. \quad (4.7)$$

Hình 2.2

Cuối cùng cần phải nói đến khái niệm vận tốc toàn phương trung bình, ký hiệu  $v_{tf}$ , định nghĩa như sau:  $v_{tf} = \sqrt{\overline{v^2}}$ . Theo trên ta có

$$v_{tf} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}}. \quad (4.8)$$

So sánh ba vận tốc nói trên:  $v_p < \bar{v} < v_{tf}$ .



## §2.5. PHÂN BỐ PHÂN TỬ THEO ĐỘ CAO TRONG TRƯỜNG TRỌNG LỰC

Ta hãy tính hàm phân bố của các phân tử trong một điều kiện khác, dưới ảnh hưởng của tác dụng ngoài. Đó là phân bố của phân tử khí trong trường trọng lực.

Giả thử  $p(h)$  là áp suất của chất khí tại độ cao  $h$  so với mặt đất. Hãy xét một khối không khí hình trụ có diện tích đáy là  $S$ , có chiều cao  $dh$ , đáy dưới nằm tại độ cao  $h$ . Trọng lượng của khối khí có thể tính theo hai cách như sau:

$$S[p(h) - p(h + dh)] = gdm.$$

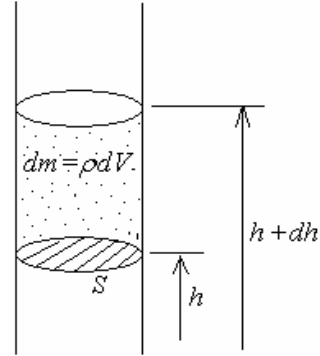
Vế trái và vế phải của hệ thức có thể biến đổi

$$S[p(h) - p(h + dh)] = -S \frac{dp}{dh} dh,$$

$$gdm = \rho g S dh.$$

Từ đó

$$\frac{dp}{dh} = -\rho g. \quad (5.1)$$



Hình 2.3

Để đơn giản ta giả thiết nhiệt độ là không đổi ( $T = const$ ) và các phân tử có cùng khối lượng  $m_0$ , như vậy

$$\frac{dp}{dh} = -m_0 n_0 g = -m_0 \frac{p}{k_B T} g = -\frac{m_0 g}{k_B T} p.$$

Phép giải phương trình vi phân này cho

$$p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{m_0 g h}{k_B T}\right), \quad (5.2)$$

trong đó  $p_0$  là áp suất tại mặt đất. Công thức (5.2) cho thấy càng lên cao áp suất càng giảm, và giảm khá nhanh theo luật hàm mũ. Chú ý rằng  $w_t = m_0 g h$  là thế năng của một hạt trong trường trọng lực nên công thức có thể viết lại theo năng lượng như sau:

$$p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{w_t}{k_B T}\right). \quad (5.3)$$

Từ (5.2) cũng rút ra được qui luật phân bố mật độ phân tử theo độ cao

$$n_0(h) = n_0(0) \cdot \exp\left(-\frac{m_0 g h}{k_B T}\right). \quad (5.4)$$

## §2.6. NỘI NĂNG CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

Vì các phân tử khí lý tưởng không tương tác với nhau nên nội năng của một chất khí lý tưởng là tổng động năng của các phân tử.

Ở các chất khí mà phân tử có cấu tạo từ một nguyên tử như các chất khí trơ, mỗi phân tử thực tế có thể xem là một chất điểm và chuyển động của phân tử là chuyển động tịnh tiến. Khi các phân tử có cấu tạo từ hai nguyên tử trở lên thì ta phải hiệu chỉnh, xét đến ảnh hưởng của cấu trúc phân tử mà thực chất không còn là một chất điểm. Cụ thể là trong trường hợp này ngoài chuyển động tịnh tiến, phân tử còn có chuyển động quay.

Ta đưa ra khái niệm số bậc tự do của chuyển động. Số bậc tự do của chuyển động của một vật, ký hiệu  $i$ , là số tọa độ độc lập cần thiết để mô tả chuyển động của vật đó. Mỗi phân tử đơn nguyên tử thể hiện như một chất điểm, mà mỗi chất điểm có 3 tọa độ độc lập (chẳng hạn các tọa độ Descartes  $x, y, z$ ) nên  $i = 3$ . Nếu phân tử gồm hai nguyên tử, như  $H_2, O_2, CO, \dots$  ta có 3 tọa độ khối tâm  $x_C, y_C, z_C$  xác định chuyển động tịnh tiến của khối tâm phân tử, ngoài ra còn có 2 tọa độ góc  $\varphi_1, \varphi_2$  biểu thị các góc quay quanh hai trục vuông góc với trục dọc phân tử (phép quay quanh trục dọc phân tử không có nghĩa vì không có phân tử vật chất nào quay quanh trục này). Như vậy phân tử hai nguyên tử có 3 bậc tự do chuyển động tịnh tiến và 2 bậc tự do chuyển động quay, vì thế  $i = 5$ . Các phân tử có cấu tạo từ ba nguyên tử trở lên như  $H_2O, CO_2, NH_3, C_2H_4, \dots$  đều có  $i = 6$  gồm 3 bậc tự do tịnh tiến (ứng với các tọa độ khối tâm  $x_C, y_C, z_C$ ) và 3 bậc tự do quay (3 tọa độ góc  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  của 3 phép quay quanh 3 trục vuông góc nhau).

Về sự phân bố năng lượng theo các bậc tự do, có thể xác định như sau. Năng lượng tịnh tiến trung bình

$$\bar{\varepsilon}_d = \frac{3}{2} k_B T$$

trên nguyên tắc, được phân bố đều cho 3 bậc tự do tịnh tiến. Như vậy năng lượng trung bình ứng với một bậc tự do là

$$\bar{\varepsilon}_d^{(1)} = \frac{1}{2} k_B T. \quad (6.1)$$

Với các bậc tự do chuyển động quay, do chuyển động nhiệt là hỗn loạn nên có thể cho rằng năng lượng ứng với mỗi bậc tự do chuyển động quay cũng bằng năng lượng của một bậc tự do tịnh tiến và do đó cũng biểu thị bằng công thức (6.1). Như thế năng lượng được phân bố đều theo các bậc tự do. Đó là định luật phân bố đều năng lượng theo bậc tự do Maxwell. Nếu phân tử có  $i$  bậc tự do thì năng lượng trung bình của một phân tử chuyển động nhiệt là

$$\bar{w}_d = \frac{i}{2} k_B T. \quad (6.2)$$

Từ công thức (6.2) có thể thiết lập biểu thức nội năng của chất khí lý tưởng. Giả thiết khối khí chỉ gồm một loại phân tử và có  $N$  phân tử, như vậy nội năng là và

$$U = N \bar{w}_d.$$

Thay công thức (6.2) vào, chú ý rằng  $N = mN_A/\mu$ , ta được

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RT. \quad (6.3)$$

Đó là biểu thức nội năng của khối khí lý tưởng. Nếu hệ là một hỗn hợp khí, ta chỉ việc cộng lại các biểu thức nội năng của các chất khí thành phần.

## §2.7. CÔNG VÀ NHIỆT TRONG CÁC QUÁ TRÌNH CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

Ta hãy tính công và nhiệt trong một số quá trình cân bằng của khí lý tưởng, liên hệ chúng với nội năng theo nguyên lý I, và rút ra các tính chất của các quá trình ấy.

### 1. Quá trình đẳng tích

Phương trình của quá trình:  $V = \text{const.}$

Công trong quá trình đẳng tích vô cùng bé:  $\delta A = -pdV = 0$ , và quá trình hữu hạn:  $A = 0$ .

Nhiệt trong quá trình vô cùng bé là

$$\delta Q = \frac{m}{\mu} C_V dT, \quad (7.1)$$

ở đây nhiệt dung của quá trình đẳng tích được ghi  $C_V$ . Mặt khác, biến thiên nội năng xác định theo (6.3) là

$$dU = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R dT. \quad (7.2)$$

Theo nguyên lý I:  $dU = \delta A + \delta Q$ , nhưng  $\delta A = 0$  nên  $dU = \delta Q$ , cân bằng hai biểu thức  $dU$  và  $\delta Q$  vừa tìm được ta rút ra

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (7.3)$$

Ta thấy nhiệt dung đẳng tích là một hằng số, phụ thuộc duy nhất vào số bậc tự do phân tử  $i$ .

Trong một quá trình hữu hạn thì

$$\Delta U = Q = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R \Delta T. \quad (7.4)$$

### 2. Quá trình đẳng áp

Phương trình của quá trình:  $p = \text{const.}$

Công trong quá trình đẳng áp vô cùng bé:

$$\delta A = -pdV = -\frac{m}{\mu} R dT. \quad (7.5)$$

Nhiệt trong quá trình vô cùng bé là

$$\delta Q = \frac{m}{\mu} C_p dT, \quad (7.6)$$

ở đây nhiệt dung của quá trình đẳng áp được ghi  $C_p$ . Biến thiên nội năng vẫn là (7.2). Theo nguyên lý I ta có  $\delta Q = dU - \delta A$ , thay vào đây các biểu thức (7.6), (7.5) và (7.2), ta được

$$C_p = \left( \frac{i}{2} + 1 \right) R. \quad (7.7)$$

Ta thấy nhiệt dung đẳng áp cũng là một hằng số và phụ thuộc duy nhất vào số bậc tự do phân tử  $i$ . Từ (7.7) và (7.3) rút ra hệ thức sau giữa nhiệt dung đẳng áp và nhiệt dung đẳng tích

$$C_p - C_V = R. \quad (7.8)$$

Biểu thức cho thấy nhiệt dung đẳng áp lớn hơn nhiệt dung đẳng tích.

Từ (7.5) và (7.6) dễ dàng tính được công và nhiệt trong một quá trình hữu hạn

$$A = -\frac{m}{\mu} R \Delta T, \quad Q = \frac{m}{\mu} C_p \Delta T. \quad (7.9)$$

### 3. Quá trình đẳng nhiệt

Phương trình của quá trình:  $T = \text{const}$  hay  $pV = \text{const}$ .

Công trong quá trình vô cùng bé:

$$\delta A = -pdV = -\frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V}. \quad (7.10)$$

Vì nhiệt độ không thay đổi nên nội năng không biến thiên trong quá trình này:  $dU = 0$ , vì thế  $\delta Q = -\delta A$ . Trong quá trình hữu hạn thì

$$A = -\frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q = -A = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (7.11)$$

### 4. Quá trình đoạn nhiệt

Quá trình đoạn nhiệt là quá trình trong đó hệ không trao đổi nhiệt với môi trường ngoài, tức là cô lập nhiệt. Có thể tạo ra sự cô lập nhiệt khi đặt khối khí trong bình cách nhiệt. Cũng có thể tạo ra cô lập nhiệt bằng cách dẫn nén nhanh để hệ không kịp trao đổi nhiệt với môi trường ngoài, nhưng lại phải đủ chậm để tại mỗi thời điểm trạng thái kịp thiết lập sự cân bằng. Ta có  $\delta Q = 0$ , từ đó  $dU = \delta A$ . Thay (7.2) cho  $dU$  và (7.10) cho  $\delta A$  ta được

$$\frac{m}{\mu} C_V dT = -\frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V} \quad \text{suy ra} \quad C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0.$$

Mặt khác phương trình trạng thái của khí lý tưởng cho

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V}.$$

Kết hợp hai biểu thức trên dẫn đến

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0,$$

trong đó hằng số  $\gamma \equiv C_p/C_V$  có tên là chỉ số đoạn nhiệt. Tích phân phương trình này cho

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (7.12)$$

(7.12) là phương trình đoạn nhiệt. Chú ý rằng vì  $C_p > C_V$  nên  $\gamma > 1$ , như vậy trên đồ thị ( $p, V$ ) đường đoạn nhiệt dốc hơn đường đẳng nhiệt. Kết hợp (7.12) với phương trình trạng thái cho ta các dạng khác sau đây của phương trình đoạn nhiệt

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const}. \quad (7.12')$$

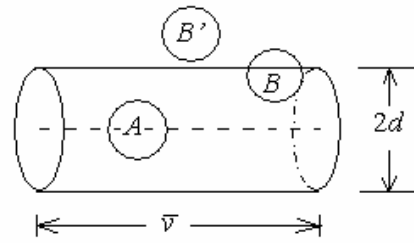
Trong quá trình hữu hạn ta có

$$\Delta U = A = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} R \Delta T. \quad (7.13)$$

## §2.8. QUÃNG ĐƯỜNG TỰ DO TRUNG BÌNH

Trong chất khí các phân tử chuyển động hỗn loạn và không ngừng. Nếu quan niệm các phân tử là những hạt điểm thì thực chất chúng không thể va chạm với nhau, chỉ có thể va chạm lên thành bình để truyền xung lượng và từ đó tạo nên áp suất. Mặt khác có nhiều hiện tượng mà sự giải thích cần phải xét đến va chạm giữa các phân tử. Vì thế trong § này ta cần hiệu chỉnh lại kích thước phân tử, cho rằng mỗi phân tử có một đường kính hiệu dụng  $d$  nào đó, đường kính này vẫn nhỏ hơn nhiều so với khoảng cách giữa các phân tử.

Ta hãy tính số va chạm trung bình của một phân tử. Hãy tạm giả thiết phân tử đang xét là chuyển động với vận tốc bằng vận tốc trung bình của phân tử  $\bar{v}$ , còn lại tất cả các phân tử khác đều đứng yên. Khi đó số va chạm trung bình  $\bar{Z}$  của phân tử xét trong một đơn vị thời gian bằng số phân tử có trong một hình trụ bán kính đáy  $2d$  và chiều cao  $\bar{v}$  (Hình 2.4)



Hình 2.4

Người ta chứng minh được rằng khi các phân tử đều chuyển động nhiệt thì số va chạm nói trên sẽ tăng lên  $\sqrt{2}$  lần, tức là

$$\bar{Z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n_0. \quad (8.1)$$

Quãng đường tự do trung bình, ký hiệu  $\bar{\lambda}$ , là quãng đường mà trên đó tính một cách trung bình phân tử không bị va chạm với phân tử khác. Ta có  $\bar{\lambda} = \bar{v} / \bar{Z}$ , tức là

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 p}. \quad (8.2)$$

Thí dụ, chất khí oxy, đường kính hiệu dụng phân tử là  $d = 0,29 \text{ nm}$ , ở điều kiện bình thường  $T = 300 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ at}$ , có  $\bar{\lambda} = 110 \text{ nm}$ .

## Chương III

### KHÍ THỰC

#### §3.1. KHÍ THỰC

Chất khí lý tưởng mà chúng ta xét trong chương trước tuân thủ các giả thiết lý tưởng hóa. Trên thực tế có nhiều chất khí mà ảnh hưởng của kích thước và tương tác là không thể bỏ qua, nhất là trong điều kiện áp suất tăng lên hoặc nhiệt độ giảm đi đáng kể.

Ta hãy nêu hai thí dụ.

Thí dụ 1. Ở điều kiện tiêu chuẩn ( $0^{\circ}\text{C} - 1,033 \text{ at}$ ) mật độ phân tử không khí là  $2,69 \cdot 10^{19}$  phân tử/ $\text{cm}^3$ . Từ đó xác định được khoảng cách trung bình giữa hai phân tử là  $3,4 \text{ nm}$ , khá lớn hơn so với đường kính phân tử  $0,3 \div 0,4 \text{ nm}$ . Khi áp suất tăng lên đến  $10 \text{ at}$  thì khoảng cách giữa hai phân tử còn  $1,1 \text{ nm}$ . Kích thước phân tử không thể bỏ qua so với khoảng cách này.

Thí dụ 2.  $1 \text{ mol}$  chất khí  $\text{N}_2$  ở  $0^{\circ}\text{C}$ , có các số liệu đo được như sau về áp suất và thể tích:

$p \text{ (at)}$	1	100	300	500	1000
$V_{\mu} \text{ (lit)}$	22,4	0,24	0,085	0,0625	0,046
$pV_{\mu} \text{ (at.lit)}$	22,4	24,0	25,5	32,2	46,0

Nếu là khí lý tưởng, tích  $pV_{\mu}$  phải là một hằng số và bằng  $22,4 \text{ at.lit}$ . Bảng số liệu cho thấy khi áp suất tăng lên thì giá trị của tích  $pV_{\mu}$  sai khác nhiều so với khí lý tưởng.

Phân tích cho thấy rằng trong điều kiện bình thường, chất khí có thể xem là khí lý tưởng khi các phân tử của chúng gồm một đến vài ba nguyên tử. Khi phân tử có cấu tạo phức tạp hơn thì giả thiết về chất khí lý tưởng không còn đúng ngay trong điều kiện bình thường.

Như vậy ta cần phải xét chất khí bằng phương pháp gần với thực tế hơn. Cụ thể là phải tính đến kích thước của phân tử khí và tương tác giữa chúng. Một chất khí được xét tới kích thước phân tử và tương tác giữa các phân tử, với giả thiết rằng kích thước phân tử nhỏ hơn đáng kể so với khoảng cách giữa các phân tử và tương tác giữa các phân tử nhỏ hơn đáng kể so với động năng phân tử được gọi là *khí thực*.

Ta sẽ xét các chất khí thực bằng phương pháp hiệu chỉnh chất khí lý tưởng, tức là sửa lại hai giả thiết về kích thước phân tử và tương tác giữa các phân tử.

#### §3.2. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI CỦA KHÍ THỰC

Phương pháp hiệu chỉnh cho chất khí lý tưởng đã trình bày ở trên để thu được mô hình khí thực trước hết được dùng để rút phương trình trạng thái cho khí thực.

Hãy xét cho  $1 \text{ kmol}$  khí. Phương trình trạng thái của khí lý tưởng là

$$pV_{\mu} = RT. \tag{2.1}$$

Trong công thức này  $V_\mu$  được hiểu là khoảng không gian tự do của khối khí. Với khí lý tưởng thì khoảng không gian tự do trùng với thể tích chiếm. Với khí thực thì khoảng không gian tự do phải bằng thể tích chiếm  $V_\mu$  trừ đi một thể tích riêng hiệu dụng  $b$  nào đó. Có thể hiểu thể tích riêng  $b$  là tổng thể tích các phân tử trong 1 kmol khi lèn chặt nhất. Phân tích cho thấy rằng thể tích  $b$  này bằng 4 lần tổng thể tích hình học của các phân tử:

$$b = 4 \times N_A \times \frac{1}{6} \pi d^3 = \frac{2}{3} N_A \pi d^3. \quad (2.2)$$

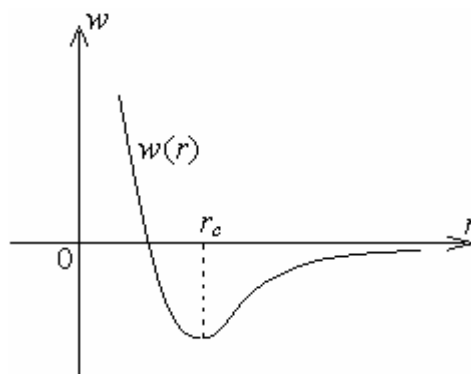
Tiếp theo hãy xét hiệu chỉnh do tương tác phân tử. Thế năng tương tác giữa hai phân tử trong phép gần đúng với giả thiết tác dụng xuyên tâm có dạng như sau

$$w(r) = -\frac{A}{r^\alpha} + \frac{B}{r^\beta}, \quad \alpha > \beta > 0, \quad A \& B > 0. \quad (2.3)$$

Thế năng (2.3) có tên là thế năng Van der Waals. Đồ thị của hàm Van der Waals nêu trên Hình 3.1. Theo cơ học thì hình chiếu của lực tác dụng lên phương  $r$  bằng

$$F_r = -\frac{dw(r)}{dr}. \quad (2.4)$$

Từ (2.4) suy ra trên đoạn ứng với  $r < r_c$  thế năng giảm theo khoảng cách nên lực  $F_r$  là đẩy, còn trên đoạn ứng với  $r > r_c$  thế năng tăng dần nên lực  $F_r$  trở thành hút,  $r_c$  là khoảng cách cân bằng lực giữa hai phân tử.



Hình 3.1

Do chuyển động nhiệt nên bình thường khoảng cách giữa hai phân tử lớn hơn cự ly  $r_c$ , vì vậy lực tương tác phân tử trong khí thực về cơ bản là lực hút.

Lực hút Van der Waals làm cho tác dụng của các phân tử khí thực lên thành bình chứa yếu hơn so với trường hợp khí lý tưởng. Như vậy áp suất do khí thực gây ra nhỏ hơn so với áp suất của khí lý tưởng. Ta có thể viết

$$p_t = p_{th} + p_i$$

trong đó  $p_i$  là phần áp suất giảm đi do lực Van der Waals, gọi là nội áp suất phân tử, còn  $p_{th}$  là áp suất đo được của khí thực, sẽ ký hiệu đơn giản là  $p$ . Nội áp suất  $p_i$  có thể tính được theo lập luận sau: áp suất  $p_i$  tỉ lệ với mật độ phân tử ở sát cận thành bình  $n_0$  và đang bị kéo vào trong, cũng tỉ lệ với mật độ phân tử lớp trong tiếp giáp lớp nói trên có vai trò hút các phân tử lớp sát cận thành bình vào trong lòng khối khí, mật độ này vẫn là  $n_0$ . Như vậy

$$p_i \sim n_0^2 \sim \frac{1}{V_\mu^2} \quad \text{tức là} \quad p_i = \frac{a}{V_\mu^2}, \quad (2.5)$$

$a$  là hằng số, phụ thuộc vào bản chất của chất khí. Phép tính về mối quan hệ giữa nội áp suất và tương tác phân tử cho biểu thức sau về hằng số  $a$

$$a = -2\pi N_A^2 \int_0^\infty w(r) r^2 dr. \quad (2.6)$$

Bây giờ từ phương trình (2.1) thực hiện các phép thế  $V_\mu \rightarrow V_\mu - b$ ,  $p \rightarrow p + a/V_\mu^2$  ta được

$$\left(p + \frac{a}{V_\mu^2}\right)(V_\mu - b) = RT. \quad (2.7)$$

Đây là phương trình trạng thái của khí thực, viết cho 1 kmol khí, có tên là phương trình Van der Waals (*Van der Waals* – 1873). Muốn viết phương trình cho một khối khí khối lượng tùy ý  $m$ , ta hãy thay  $V_\mu = \mu V/m$ , được

$$\left(p + \frac{m^2 a}{\mu^2 V_\mu^2}\right)\left(V_\mu - \frac{m}{\mu}b\right) = \frac{m}{\mu}RT. \quad (2.8)$$

Phương trình trạng thái của khí thực Van der Waals (2.7) có thể viết lại ở dạng sau

$$p = \frac{RT}{V_\mu - b} - \frac{a}{V_\mu^2}. \quad (2.7')$$

Ta hãy biểu diễn đồ thị phương trình (2.7') như trên Hình 3.2: ứng với mỗi giá trị  $T$  xác định, đường cong biểu thị sự phụ thuộc của  $p$  vào  $V_\mu$  gọi là đường đẳng nhiệt Van der Waals. Tập hợp các đường đẳng nhiệt ấy gọi là họ đường đẳng nhiệt Van der Waals.

Họ đường đẳng nhiệt Van der Waals có các đặc điểm sau:

1/- Khi  $T$  lớn, đường Van der Waals có dạng hyperbol, gần giống như đường đẳng nhiệt của khí lý tưởng.

2/- Khi  $T$  nhỏ, đường đẳng nhiệt có đoạn

uốn khúc, ứng với thể tích tăng thì áp suất tăng, là điều không xảy ra trong thực nghiệm. Nhiệt độ  $T$  tăng lên thì đoạn uốn khúc thu ngắn lại. Tăng đến giá trị  $T_c$  thì đoạn uốn khúc thu lại thành một điểm, điểm này ký hiệu là  $C$ .

3/- Điểm  $C$  gọi là điểm tới hạn và  $T_c$  là nhiệt độ tới hạn.  $T_c$  là nhiệt độ ranh giới giữa vùng có thể hóa lỏng và vùng không thể hóa lỏng. Tương ứng với điểm  $C$ , áp suất  $p_c$  gọi là áp suất tới hạn và thể tích  $V_{\mu c}$  gọi là thể tích tới hạn (cho 1 kmol khí).

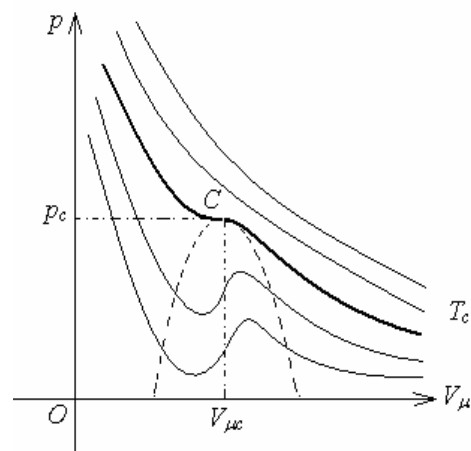
4/- Vùng nhiệt độ thấp và có đoạn uốn khúc được giới hạn bằng một parabol úp, có đỉnh là điểm  $C$ .

5/- Điểm  $C$  là điểm uốn của đường đẳng nhiệt tới hạn, các tham số tới hạn có thể tính được từ (2.7) hoặc (2.7') và có các biểu thức như sau

$$V_{\mu c} = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}. \quad (2.9)$$

Sau đây là thí dụ về hằng số hiệu chỉnh của một số chất khí:

Chất	$CO_2$	$O_2$	$Ne$	$H_2O$
$a$ ( $10^5 Nm^4/kmol^2$ )	3,64	1,37	0,213	5,56
$b$ ( $m^3/kmol$ )	0,043	0,032	0,017	0,031



Hình 3.2

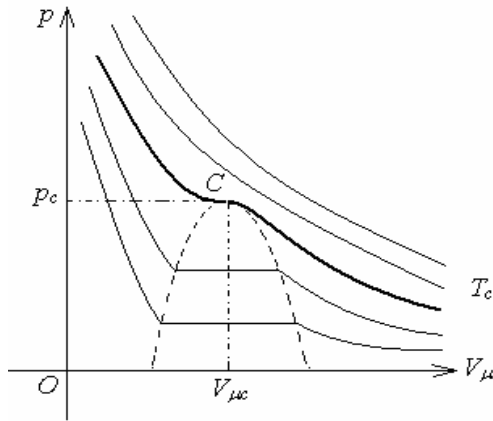


### §3.3. KIỂM TRA THỰC NGHIỆM

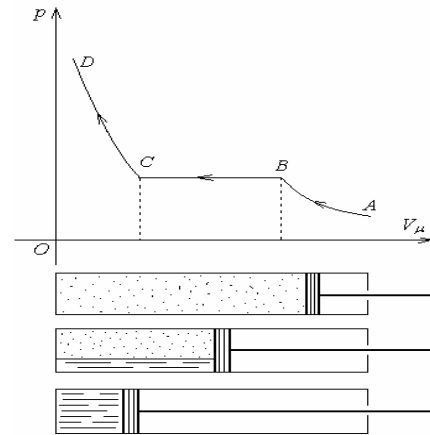
Nhà vật lý Andrews năm 1866 đã làm thí nghiệm dẫn nén khí thực. Các kết quả của thí nghiệm là kiểm chứng lý thuyết Van der Waals. Thí nghiệm tiến hành như sau

Một khối khí carbonic  $CO_2$  chứa trong một bình có pitông và dùng pitông để dẫn nén khí trong điều kiện đẳng nhiệt. Hệ các đường đẳng nhiệt thực nghiệm được nêu trên Hình 3.3 và gọi là họ đường đẳng nhiệt thực nghiệm Andrews.

Ta hãy so sánh giữa thực nghiệm là họ đường đẳng nhiệt Andrews và lý thuyết là họ đường đẳng nhiệt Van der Waals.



Hình 3.3



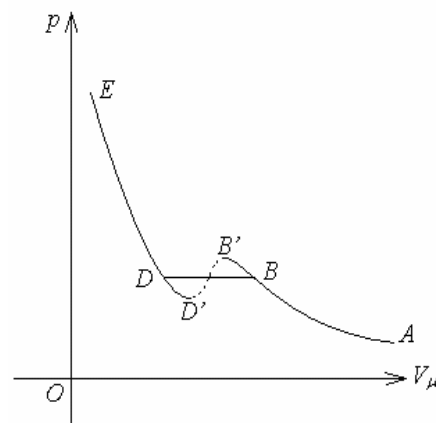
Hình 3.4

1/- Khi  $T$  lớn, cụ thể là  $T > T_c$ , các đường Van der Waals và Andrews trùng nhau.

2/- Khi  $T < T_c$ , trong phạm vi vùng parabol úp, đoạn uốn khúc Van der Waals được thay bằng đoạn nằm ngang của đường Andrews. Như vậy trên đoạn này thực nghiệm cho thấy áp suất không thay đổi theo thể tích.

3/- Các đường đẳng nhiệt tới hạn thực nghiệm và lý thuyết cũng trùng nhau, kể cả giá trị các tham số tới hạn  $p_c$ ,  $V_{\mu c}$  và  $T_c$ .

Như vậy kết quả lý thuyết chỉ sai khác thực nghiệm trên vùng parabol úp. Ta hãy xét điều này chi tiết hơn bằng một đường đẳng nhiệt Andrews khi  $T < T_c$ : đường  $ABDE$  trên Hình 3.4. Quá trình  $AB$  là quá trình nén khí: thể tích giảm và áp suất tăng. Trên đoạn  $BD$  chất khí carbonic bắt đầu hóa lỏng: càng nén thì lượng khí hóa lỏng càng tăng lên trong khi áp suất không thay đổi. Áp suất không đổi này chính là áp suất hơi bão hòa của chất khí. Đến  $D$  chất khí đã hóa lỏng hoàn toàn. Quá trình tiếp theo ứng với đoạn  $DE$ : thể tích giảm ít nhưng áp suất tăng nhanh vì chất lỏng khó nén.



Hình 3.5

Mô hình Van der Waals cho khí thực là khá đúng đắn, khá phù hợp thực nghiệm. Với một số chất khí người ta còn thấy xuất hiện các đoạn quá trình  $BB'$  và  $DD'$  (Hình 3.5). Khi nén khí thay vì đi theo đường  $BD$ , quá trình có thể diễn biến theo đoạn  $BB'$  và là quá trình chậm hóa lỏng.

Tương tự khi dẫn khí từ trạng thái  $D$ , thay vì đi theo đường  $BD$ , quá trình có thể đi theo đoạn  $BB'$  và là quá trình chậm hóa hơi. Còn quá trình  $B'D'$  thì không xảy ra trong thực tế.

### §3.4. NỘI NĂNG CỦA KHÍ THỰC

Ở khí thực do các phân tử có tương tác với nhau nên nội năng của một khối khí thực bằng tổng động năng của các phân tử và với thế năng tương tác giữa các chúng

$$U = \sum_a (w_d)_a + \sum_a (w_t)_a, \quad (4.1)$$

trong đó  $(w_d)_a$  là động năng của phân tử thứ  $a$ ,  $(w_t)_a = (1/2) \sum_{b \neq a} w_{ab}$  là thế năng tương tác của phân tử thứ  $a$  với các phân tử còn lại (tính bình quân),  $w_{ab}$  là thế năng tương tác giữa hai phân tử  $a$  và  $b$ , thừa số  $1/2$  để hiệu chỉnh việc trong tổng mỗi phân tử có mặt hai lần.

Ta hãy phân tích hai số hạng trong (4.1). Số hạng động năng có thể viết như sau, xét cho 1  $kmol$  khí:

$$\sum_a (w_d)_a = N_A \bar{w}_d = N_A \frac{i}{2} k_B T = \frac{i}{2} RT. \quad (4.2)$$

Số hạng thế năng, xét cho 1  $kmol$  khí, có thể đánh giá bằng tổng năng lượng hút làm giảm áp suất tác dụng lên thành bình, tức là tổng năng lượng tạo nên nội áp suất phân tử:

$$\sum_a (w_t)_a = \int_{V_\mu} p_t dV.$$

Thay biểu thức của  $p_i$  (2.5) vào ta được

$$\sum_a (w_t)_a = -\frac{a}{V_\mu}. \quad (4.3)$$

Kết quả ta thu được biểu thức của nội năng khí thực (cho 1  $kmol$ ) như sau:

$$U_\mu = \frac{i}{2} RT - \frac{a}{V_\mu}. \quad (4.4)$$

Để dàng đi đến công thức biểu thị nội năng của một khối khí thực có khối lượng tùy ý

$$U = \frac{m}{\mu} U_\mu = \frac{im}{2\mu} RT - \frac{m^2 a}{\mu^2 V}. \quad (4.5)$$

Sự có mặt của hạng thức liên quan đến thế năng trong biểu thức của nội năng khí thực tạo nên một hiệu ứng quan sát được, gọi là hiệu ứng Joule-Thompson. Nội dung của hiệu ứng như sau.

Lấy một bình chứa khí có hai pitông  $P_1$  và  $P_2$  ở hai đầu. Khối khí giữa chúng có áp suất  $p_1$ , thể tích  $V_1$  và nhiệt độ  $T_1$ . Ở trong bình sát pitông  $P_2$  có một lớp màng xốp  $E$  để chất khí thấm chậm khi dịch chuyển pitông. Lớp màng  $E$  gắn cố định với thành bình. Bây giờ ta dịch chuyển hai pitông sang phải, đủ chậm để đảm bảo quá trình là cân bằng, kết thúc vào lúc pitông  $P_1$  tiến sát màng  $E$ . Lúc này khối khí trong bình có áp suất  $p_2$ , thể tích  $V_2$  và nhiệt độ  $T_2$ . Giả sử quá trình là đoạn nhiệt, tức là hệ không trao đổi nhiệt với môi trường ngoài.

Hiện tượng thay đổi nhiệt độ của chất khí khi dẫn nén đoạn nhiệt được gọi là hiệu ứng Joule-Thompson. Có thể đặc trưng quá trình biến đổi nhiệt độ theo áp suất bằng đại lượng  $\partial T/\partial p$ , gọi là hệ số biến đổi nhiệt độ theo áp suất. Hiệu ứng Joule-Thompson được gọi là dương hay âm tùy thuộc vào dấu của hệ số  $\partial T/\partial p$ . Với chất khí Van der Waals tính được

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{1}{C_p} \left( \frac{2a}{RT} - b \right).$$

Vì  $C_p$  luôn luôn dương nên dấu của  $\partial T/\partial p$  tùy thuộc vào dấu của biểu thức  $2a/RT - b$ .

Hiệu ứng Joule-Thompson không xảy ra với khí lý tưởng vì  $a = b = 0$  nên  $\partial T/\partial p = 0$ .

## Chương IV

# CHẤT LỎNG

### §4.1. CHẤT LỎNG

Về chuyển động phân tử, đặc trưng cơ bản của chất lỏng là thế năng tương tác giữa các phân tử cỡ bằng động năng chuyển động nhiệt:  $\bar{\varepsilon}_t \sim \bar{\varepsilon}_d$ . Chú ý rằng trong chất rắn, thế năng tương tác phân tử lớn hơn đáng kể so với động năng chuyển động nhiệt của các phân tử nên chuyển động nhiệt của phân tử là dao động quanh vị trí cân bằng.

Chuyển động nhiệt ở chất lỏng là trung gian giữa chất khí và chất rắn: các phân tử dao động quanh một vị trí cân bằng nào đó và sau một số dao động thì bản thân vị trí cân bằng này dịch chuyển. Theo Frenkel, mối liên hệ giữa thời gian để phân tử chất lỏng thực hiện một dao động  $\tau_{DD}$  và thời gian để nó dịch chuyển vị trí cân bằng một lần  $\tau_{DC}$  là

$$\tau_{DD} = \tau_{DC} e^{-\varepsilon/k_B T} \quad (1.1)$$

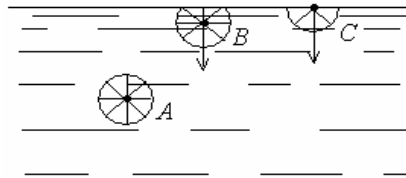
trong đó  $\varepsilon$  là năng lượng của phân tử. Với nước ở điều kiện bình thường thì  $\tau_{DD} \sim 10^{-13}$  s và  $\tau_{DC} \sim 10^{-11}$  s, tức là phân tử thực hiện khoảng 100 dao động thì dịch chuyển một lần.

### §4.2. CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT CỦA CHẤT LỎNG

#### 1. Nội áp suất

Tương tác giữa các phân tử có cự ly ngắn, vì thế mỗi phân tử chỉ tương tác với một số phân tử bên cạnh nó trong phạm vi cự ly tương tác. Như vậy nếu lấy phân tử đang xét làm tâm, các phân tử tương tác với nó sẽ nằm trong một hình cầu có bán kính bằng cự ly tương tác. Hình cầu này có tên là hình cầu tương tác.

Khi xét gần bề mặt chất lỏng thì vị trí của hình cầu tương tác có hai khả năng (Hình 4.1). Phân tử được gọi là nằm trong lòng chất lỏng nếu hình cầu tương tác nằm gọn trong lòng chất lỏng, lúc này lực tác dụng của các phân tử trong hình cầu lên phân tử ở tâm sẽ bằng không. Phân tử gọi là nằm trên bề mặt nếu hình cầu tương tác có một phần nằm ngoài mặt chất lỏng. Ở trường hợp này thực chất ta có một chỏm cầu tương tác, vì trong số các phân tử chất lỏng tương tác với phân tử xét không có



Hình 4.1

phần nằm ngoài không khí (chất khí phía ngoài loãng hơn nhiều so với chất lỏng). Kết quả là tổng hợp lực tác dụng lên phân tử xét sẽ khác 0 và là một lực hướng vào trong lòng chất lỏng.

Như thế tất cả các phân tử mặt ngoài đều chịu một lực hướng vào trong lòng chất lỏng. Lực này tạo nên một áp suất (hướng vào trong lòng chất lỏng) có vai trò làm giảm áp suất chất lỏng tác dụng lên thành bình, và gọi là nội áp suất phân tử. Nội áp suất phân tử có biểu thức giống như ở khí thực:

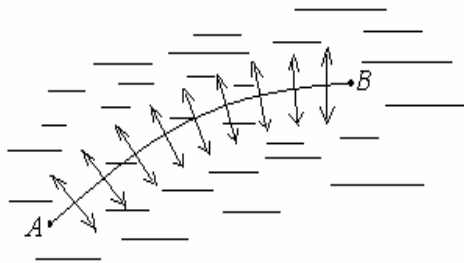
$$p_i = \frac{a}{V_\mu^2} \quad (2.1)$$

Về bản chất thì nội áp suất phân tử ở chất lỏng và ở khí thực là như nhau, lập luận để rút ra công thức cũng giống nhau. Tuy nhiên vì các phân tử chất lỏng có lực tương tác lớn hơn nhiều so với khí thực nên nội áp suất phân tử trong trường hợp này cũng lớn hơn nhiều. Ta có thể thấy ngay điều này ở chỗ, với cùng một chất và ở cùng một điều kiện về áp suất và nhiệt độ, thể tích 1 kmol của chất lỏng nhỏ hơn nhiều so với thể tích 1 kmol chất khí dạng hơi bão hòa.

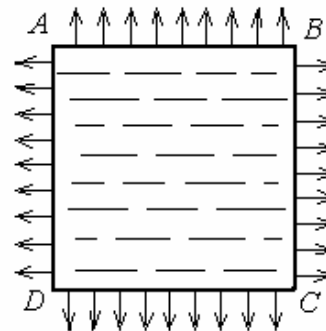
Thí dụ, nước ở 4°C,  $a = 5,47 \cdot 10^5 \text{ Nm}^4/\text{kmol}^2$ ,  $V_\mu = 0,018 \text{ m}^3/\text{kmol}$ , từ đó  $p_i = 17\,210 \text{ at}$ . Áp suất này hết sức lớn. Tuy nhiên, nó không tác dụng lên vật rắn nhúng vào chất lỏng vì nội áp suất phân tử luôn luôn hướng vào trong lòng chất lỏng.

## 2. Sức căng mặt ngoài

Nội áp suất  $p_i$  làm cho mặt ngoài có xu hướng co lại. Như vậy một đoạn đường  $AB$  trên bề mặt chất lỏng sẽ chịu tác dụng của các lực vuông góc với  $AB$  và tiếp tuyến với bề mặt (Hình 4.2). Các lực này tác dụng cả hai phía của  $AB$  nên cân bằng. Tổng các lực tác dụng lên đoạn  $AB$  về một phía được gọi là sức căng mặt ngoài trên đoạn  $AB$  của bề mặt chất lỏng. Lực này sẽ thể hiện nếu  $AB$  là một đoạn dây chỉ mảnh.



Hình 4.2



Hình 4.3

Thực nghiệm chứng tỏ sức căng mặt ngoài tỉ lệ với chiều dài của đoạn đường mà lực này tác dụng, tức là

$$F = \alpha l \quad (2.2)$$

trong đó hệ số tỉ lệ  $\alpha$  có tên là hệ số căng mặt ngoài. Hệ số này có đơn vị là  $N/m$ . Sau đây là thí dụ về hệ số căng của một số chất lỏng:

Chất (ở 20°C)	H <sub>2</sub> O	Hg	glycerin	ether
$\alpha$ (N/m)	0,073	0,540	0,065	0,017

Nếu có một khung dây kim loại mảnh và kín, trên đó có một màng chất lỏng thì trên mỗi đoạn có chiều dài  $l$  của khung sẽ chịu một sức căng mặt ngoài là

$$F = 2\alpha l \quad (2.3)$$

Công thức có hệ số 2 do khung chịu tác dụng của màng có hai phía bề mặt. Trên hình 4.3 là một khung như thế, các mũi tên chỉ phản lực của sức căng.

### 3. Năng lượng mặt ngoài

Sức căng mặt ngoài biểu thị có dự trữ một năng lượng (thế năng) trên bề mặt chất lỏng. Ta hãy tính năng lượng này.

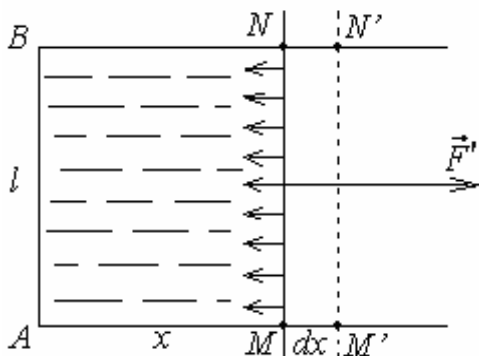
Lấy một khung dây hình chữ U bằng dây kim loại mảnh đặt nằm ngang và tiếp xúc với mặt chất lỏng (Hình 4.4). Dùng một thanh kim loại mảnh và thẳng gạt nhẹ trên khung để lôi mặt chất lỏng lên một chút trong phạm vi phần đóng kín của khung. Giả sử  $l = AB$  là đoạn thẳng của thanh tựa trên khung và vuông góc với hai cạnh bên của khung. Lực tác dụng lên  $AB$  bởi màng bề mặt chất lỏng chính là lực biểu thị bằng công thức (2.3). Ta hãy dịch thanh kim loại sang phải một đoạn bằng  $dx$  bằng cách dùng một lực ngoài cân bằng lực (2.3). Công thực hiện là

$$dA = Fdx = \alpha l dx = \alpha dS$$

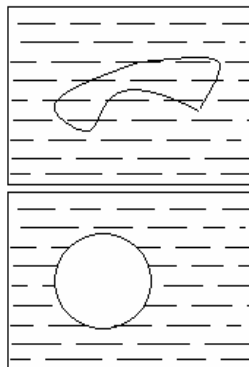
trong đó  $dS$  là diện tích gia tăng của mặt chất lỏng trên khung. Công này chuyển thành thế năng của phần bề mặt chất lỏng tăng thêm, như vậy năng lượng mặt ngoài của chất lỏng

$$U_m = \alpha S. \tag{2.4}$$

Công thức (2.4) cho thấy năng lượng mặt ngoài tỉ lệ với diện tích. Công thức cũng dẫn đến một tên khác của đơn vị hệ số căng mặt ngoài là  $J/m^2$ .



Hình 4.4



Hình 4.5

### 4. Giải thích một vài hiện tượng mặt ngoài

Ta biết rằng các hệ vật lý tồn tại thực luôn có năng lượng nhỏ nhất có thể. Từ nguyên tắc đó có thể dùng công thức (2.4) để giải thích một số hiện tượng mặt ngoài của chất lỏng.

Một giọt nước trong không khí, một giọt dầu trong nước có dạng hình cầu vì trong tất cả các khối có cùng thể tích thì hình cầu có diện tích mặt ngoài nhỏ nhất và do đó năng lượng mặt ngoài nhỏ nhất. Ở đây ta phải bỏ qua ảnh hưởng của trọng lực.

Ta lấy một màng mỏng chất lỏng trên một khung kín (Hình 4.5). Đặt vào mặt chất lỏng đó một vòng dây chỉ nối kín, vòng có hình dạng tùy ý. Bây giờ dùng que nhỏ chọc thủng màng chất lỏng trong vòng chỉ. Vòng chỉ sẽ lập tức chuyển sang hình tròn. Giải thích như sau: trong các hình có cùng chu vi thì hình tròn có diện tích lớn nhất, nên phần màng chất lỏng còn lại có diện tích nhỏ nhất.

### §4.3. HIỆN TƯỢNG DÍNH ƯỚT

Khi nhỏ một giọt chất lỏng lên mặt phẳng làm bằng chất rắn, phần tiếp xúc giữa chất lỏng và chất rắn sẽ có dạng như trên Hình 4.5. Phía trên của hệ là không khí. Tại một đoạn bé của đường biên ở điểm  $A$ , sức căng mặt ngoài là  $\vec{F}_{LK}$ . Chú ý rằng lực  $\vec{F}_{LK}$  có phụ thuộc vào bản chất của chất khí ở vùng  $CK$ . Ở đây thực chất còn hai lực nữa tác dụng lên đoạn biên đang xét là lực  $\vec{F}_{RK}$  xác định bởi (quan hệ giữa) chất rắn và chất khí, và lực  $\vec{F}_{RL}$  xác định bởi chất rắn và chất lỏng. Góc  $\theta$  hợp giữa lực  $\vec{F}_{LK}$  và  $\vec{F}_{RL}$  gọi là góc dính ướt.

Khi biên đã xác lập thì chiều của ba lực này lên phương ngang cân bằng nhau, tức là

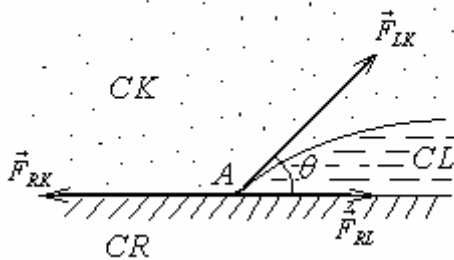
$$F_{RK} = F_{RL} + F_{LK}\cos\theta. \quad (3.1)$$

Sự cân bằng theo phương thẳng đứng còn có trọng lượng của giọt chất lỏng và phản lực của mặt bàn tham gia. Nếu ký hiệu  $\alpha_{RK}$ ,  $\alpha_{RL}$  và  $\alpha_{LK}$  là các hệ số căng trên đường biên của giọt chất lỏng trong mối quan hệ rắn-khí, rắn-lỏng và lỏng-khí lần lượt thì từ (3.1) suy ra

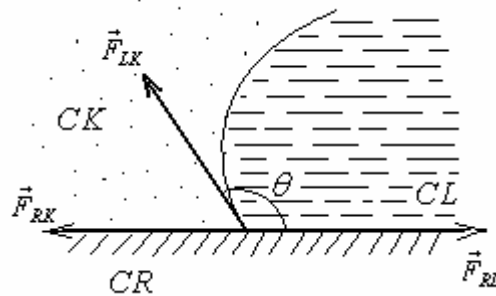
$$\alpha_{RK} = \alpha_{RL} + \alpha_{LK}\cos\theta. \quad (3.2)$$

Vì  $\cos\theta$  luôn  $\leq 1$  nên từ (3.2) rút ra điều kiện để có thể có được cân bằng là

$$|\alpha_{RK} - \alpha_{RL}| \leq \alpha_{LK}. \quad (3.3)$$



Hình 4.6a



Hình 4.6b

Ta hãy xét hai trường hợp không thỏa mãn (3.3) hoặc thỏa mãn ở dạng đẳng thức:

1/. Khi  $\alpha_{RK} \geq \alpha_{RL} + \alpha_{LK}$ : lực  $F_{RK}$  lớn hơn hoặc bằng tổng trị số hai lực kia, chất lỏng sẽ chảy loang vô hạn trên mặt chất rắn, ta có  $\theta = 0$ , chất lỏng gọi là dính ướt hoàn toàn (với chất rắn).

2/. Khi  $\alpha_{RL} \geq \alpha_{RK} + \alpha_{LK}$ : lực  $F_{RL}$  lớn hơn hoặc bằng tổng trị số hai lực còn lại, mặt tiếp xúc chất lỏng-chất rắn sẽ thu về một điểm (nếu không có lực trọng trường), ta có  $\theta = \pi$ , chất lỏng gọi là hoàn toàn không dính ướt.

Trong trường hợp (3.3) được thỏa mãn ở dạng bất đẳng thức, tức là  $|\alpha_{RK} - \alpha_{RL}| < \alpha_{LK}$ , thì chất lỏng được gọi là dính ướt một phần. Cụ thể hơn:

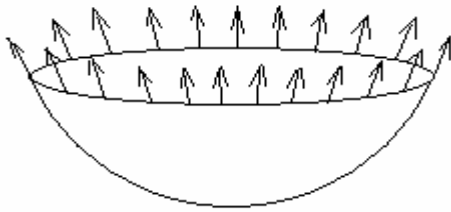
- Nếu  $\alpha_{RK} > \alpha_{RL}$  thì  $0 < \theta < \pi/2$ : có dính ướt (một phần).
- Nếu  $\alpha_{RK} < \alpha_{RL}$  thì  $\pi/2 < \theta < \pi$ : không dính ướt (một phần).

Hiện tượng dính ướt được ứng dụng trong việc làm giàu quặng. Người ta nghiền quặng có lẫn tạp chất thành các hạt nhỏ và bỏ vào một chất lỏng sao cho chất lỏng làm ướt hạt quặng nhưng không làm ướt hạt tạp chất. Phóng một luồng bọt khí vào chất lỏng: các hạt tạp chất sẽ bám vào bọt khí, nổi lên và được vớt đi.

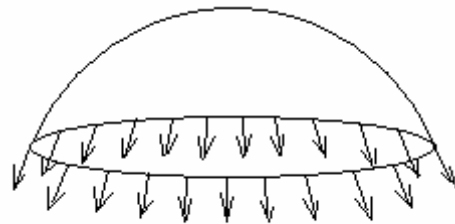
## §4.4. HIỆN TƯỢNG MAO DẪN

### 1. Áp suất phụ dưới mặt khum

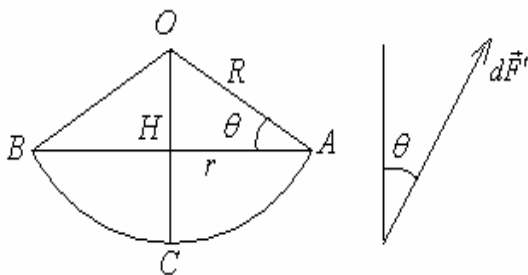
Hiện tượng dính ướt làm cho bề mặt chất lỏng đựng trong ống có dạng một mặt khum, lồi lên hay lõm xuống tùy thuộc vào thành bình không hoặc có gây dính ướt. Hình 4.7 mô tả các mặt khum như thế, với các vectơ biểu thị phản lực của sức căng mặt ngoài (do thành bình tạo nên) đặt lên đường biên của mặt khum.



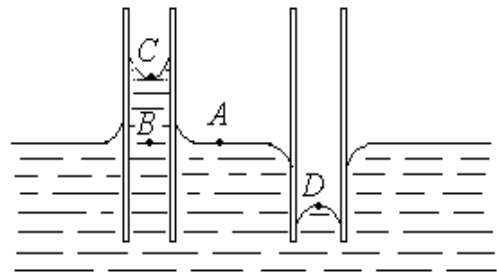
Hình 4.7a



Hình 4.7b



Hình 4.8



Hình 4.9

Phản lực  $F'$  của sức căng mặt ngoài tác dụng lên toàn đường biên sẽ là một lực hướng xuống (nếu không dính ướt) hoặc hướng lên (nếu có dính ướt). Lực này gây nên một áp suất lên bề mặt chất lỏng trong ống, gọi là áp suất phụ dưới mặt khum. Ta hãy tính áp suất này. Giả sử  $r$  là bán kính của ống, nếu  $r$  đủ nhỏ thì mặt khum là một mặt chòm cầu, bán kính  $R$ , có  $\cos\theta = r/R$  (Hình 4.8):

$$F' = \int dF' \cos\theta = \int dF \cos\theta = \int \alpha dl \frac{r}{R} = \alpha \frac{r}{R} 2\pi r = 2\pi\alpha \frac{r^2}{R}$$

trong đó  $dF$  là sức căng mặt ngoài trên đoạn bé của biên và  $dF'$  là phản lực của nó. Gọi  $p_f$  là áp suất phụ, ta có  $p_f = F'/S$ , với  $S = \pi r^2$ , từ đó

$$p_f = \frac{2\alpha}{R}. \quad (4.1)$$

Ta qui ước dấu cho công thức này như sau: bán kính  $R$  hướng xuống mang dấu dương, hướng lên mang dấu âm, dấu của áp suất phụ cũng vậy.



Nói chung thì mặt khum là một mặt cong, không nhất thiết là chòm cầu. Người ta chứng minh được rằng trên một mảnh nhỏ của mặt cong luôn tồn tại hai bán kính chính,  $R_1$  và  $R_2$ , đặc trưng cho độ cong của mặt. Hai bán kính này một là cực đại và một còn lại là cực tiểu, thuộc hai cung tròn không trùng nhau và cùng qua đỉnh của mảnh mặt cong. Khi đó áp suất phụ dưới mặt khum là

$$p_f = \alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (4.2)$$

Dấu của  $R_1$  và  $R_2$  vẫn xác định như qui ước nêu trên. Với mặt chòm cầu thì  $R_1 = R_2 = R$  và công thức (4.2) trở về công thức (4.1).

## 2. Hiện tượng mao dẫn

Lấy một ống tròn bằng thủy tinh có bán kính nhỏ và hở hai đầu. Nhúng ống theo phương thẳng đứng vào một chậu nước, ta thấy mực nước trong ống và bên ngoài ống không bằng nhau dù vẫn bình thông (Hình 4.9). Nguyên nhân của hiện tượng chính là sự dính ướt: nếu thành bình làm chất lỏng dính ướt thì mực chất lỏng trong ống dâng lên, ngược lại nếu thành bình không làm chất lỏng dính ướt thì mực chất lỏng hạ xuống.

Sự chênh lệch chiều cao mực chất lỏng trong và ngoài một ống bình thông được gọi là hiện tượng mao dẫn. Trên Hình 4.9 có hai ống mao dẫn làm bằng hai loại thủy tinh khác nhau, một ống có gây dính ướt và một ống không gây dính ướt đối với chất lỏng nằm phía dưới. Ta hãy tính chiều cao của cột chất lỏng mao dẫn.

Áp suất tại hai điểm  $A$  và  $B$  bằng nhau vì đều là áp suất khí quyển:  $p_A = p_B$ . Áp suất tại hai điểm  $A$  và  $C$  cũng bằng nhau vì cùng độ cao và bình thông:  $p_A = p_C$ . Nhưng  $p_C = p_B + p_h - p_f$ , trong đó  $p_h$  là áp suất do cột chất lỏng có chiều cao  $h = CB$  tạo nên. Áp suất phụ  $p_f$  hướng ngược với các áp suất còn lại nên đứng sau dấu âm. Như vậy  $p_h = p_f$ . Nếu  $\rho$  là khối lượng riêng của chất lỏng thì

$$p_h = \rho gh.$$

Mặt khác

$$p_f = \frac{2\alpha}{R} = \frac{2\alpha}{r} \cos \theta.$$

Kết quả là thu được công thức cho chiều cao của cột chất lỏng mao dẫn như sau:

$$h = \frac{2\alpha}{\rho gr} \cos \theta. \quad (4.3)$$

Công thức cũng đúng cho trường hợp chất lỏng không dính ướt và lúc này (4.3) sẽ biểu thị mực chất lỏng hạ xuống.

Cây cối đã hút nước bằng các ống mao dẫn trong thân cây: từ công thức (4.3) ta thấy để hút được nước lên cao thì cây xanh phải tạo ra các ống mao dẫn có bán kính  $r$  càng nhỏ càng tốt, nước phải được pha nhựa (do cây xanh tự tạo ra) để có hệ số căng  $\alpha$  tăng lên, và tốt nhất là phải tạo dính ướt hoàn toàn ( $\cos \theta = 1$ ). Nhiều cây xanh có chiều cao đến 30÷40 m vẫn hút được nước lên tận ngọn cây nhờ cơ chế này.

## Chương V

# CHIỀU HƯỚNG CỦA QUÁ TRÌNH NHIỆT

### §5.1. QUÁ TRÌNH THUẬN NGHỊCH VÀ KHÔNG THUẬN NGHỊCH

Trong chương này chúng ta sẽ xét hệ vĩ mô ở trạng thái có thể cân bằng hoặc không cân bằng. Các quá trình thường gặp trong thực tế thì đa số là không cân bằng. Khi nghiên cứu các quá trình không cân bằng, vấn đề quan trọng hàng đầu là làm rõ các qui luật về chiều hướng diễn biến của chúng.

Trước hết ta nêu một khái niệm rộng hơn: quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch. Một quá trình được gọi là *thuận nghịch* nếu nó có thể diễn biến theo cả chiều thuận cũng như chiều ngược lại, trong quá trình ngược hệ đi qua các trạng thái trung gian như quá trình thuận và theo một thứ tự ngược lại, sau khi trở về trạng thái đầu thì điều kiện xung quanh không thay đổi. Một quá trình là *không thuận nghịch* nếu vi phạm điều kiện đã đặt ra.

Hãy nêu vài thí dụ trong cơ học và trong nhiệt học.

Thí dụ 1: Con lắc toán học. Khi quả cầu của con lắc chuyển động từ vị trí cao nhất ở một phía sang vị trí cao nhất phía bên kia thì nó đã thực hiện một quá trình thuận nghịch: chuyển động ngược lại trở về trạng thái ban đầu là thực hiện được. Muốn trở về được trạng thái ban đầu thì phải loại trừ hoàn toàn ma sát.

Thí dụ 2: Dẫn nén khối khí trong bình có pitông. Phải nén đủ chậm để tại mỗi thời điểm trạng thái kịp thiết lập sự cân bằng. Phải loại trừ ma sát để không làm tăng nhiệt độ do nguyên nhân ngoại lai. Như thế ta đã có một quá trình thuận nghịch: quá trình ngược lại sẽ giống hệt quá trình thuận, nhưng theo thứ tự ngược lại. Nếu dẫn nén không đủ chậm thì khi nén áp suất ở gần pitông sẽ lớn hơn ở vị trí xa, còn khi giãn áp suất ở gần pitông sẽ nhỏ hơn so với vị trí xa. Điều này làm cho quá trình trở nên không thuận nghịch.

Ta thấy một quá trình không thuận nghịch cơ học có nguyên nhân là ma sát, trong khi quá trình không thuận nghịch nhiệt học ngoài ma sát còn có một nguyên nhân nữa: sự phá vỡ cân bằng của trạng thái trong quá trình.

Dễ thấy rằng một quá trình cân bằng (và không hao phí năng lượng) thì thuận nghịch. Điều ngược lại không đúng: có những quá trình thuận nghịch mà không cân bằng. Thí dụ, lấy một vòng dây siêu dẫn, cho một thanh nam châm chuyển động theo trục của vòng dây qua lại quanh tâm của vòng. Khi đó trong vòng dây xuất hiện một dòng điện cảm ứng xoay chiều. Quá trình này thuận nghịch nhưng không cân bằng.

Sau đây là vài thí dụ khác về các quá trình không thuận nghịch của hệ nhiệt:

- Sự truyền nhiệt từ vật có nhiệt độ cao sang vật có nhiệt độ thấp, quá trình ngược lại không thể xảy ra.

- Dịch chuyển một bình khí có ma sát ở thành bên ngoài, công sẽ biến thành nhiệt làm tăng nhiệt độ khối khí một lượng  $\Delta T$ .

## §5.2. NGUYÊN LÝ THỨ HAI NHIỆT ĐỘNG HỌC

Khi một hệ là cô lập và không cân bằng, thì do chuyển động nhiệt của các phân tử, nó sẽ chuyển dần về trạng thái cân bằng. Quá trình sẽ diễn ra theo cách là các đại lượng vật lý sẽ phân bố dần dần đồng đều, cho đến khi đạt được sự cân bằng. Quá trình diễn ra nhanh ở chất khí, chậm hơn ở chất lỏng, với chất rắn thì rất chậm nhưng vẫn xảy ra. Chẳng hạn, hãy lấy một thanh đồng và một thanh nhôm, có tiết diện giống nhau, mài phẳng phía đầu, cho tiếp xúc và ép lại. Sau một thời gian khá dài ta sẽ thấy hai thanh dính lại với nhau. Tại lớp tiếp xúc có hợp kim đồng-nhôm: các phân tử đồng đã khuếch tán sang phía nhôm, các phân tử nhôm khuếch tán sang phía đồng.

Sau đây là các thí dụ khác:

- Một khối khí trong một bình có pitông giữ áp suất cao hơn áp suất khí quyển bên ngoài. Khi buồng không giữ pitông, khối khí sẽ giãn tự do đến khi cân bằng áp suất. Trong quá trình giãn, các phân tử trong bình phân bố không đồng đều, nhưng sau một thời gian thì sự đồng đều được thiết lập.

- Hai bình chứa hai chất khí khác nhau cho nối thông bằng một ống tiết diện nhỏ. Chất khí trong mỗi bình sẽ khuếch tán dần sang bình kia, chẳng bao lâu sẽ được một hỗn hợp khí đồng đều khắp mọi nơi.

- Một bình nước nằm tĩnh lặng, ta thả thật khéo léo một viên mực vào đáy bình. Dù không có chuyển động đối lưu của nước, mực vẫn tan dần đến khi được một dung dịch đồng đều.

Các thí dụ nêu trên có chung một đặc điểm: chiều hướng của quá trình trong một hệ cô lập là hệ tự làm cho mình đồng đều dần dần, cho đến khi đồng đều hoàn toàn. Nguồn gốc của chiều hướng như thế chính là chuyển động nhiệt. Khẳng định về một chiều hướng như thế chính là nội dung của nguyên lý thứ hai (nguyên lý II) của nhiệt động học, phát biểu như sau:

*“Quá trình nhiệt của một hệ vĩ mô cô lập luôn diễn ra theo chiều tăng của mức độ phân bố đồng đều.”*

Từ “tăng” ở đây phải hiểu cả theo nghĩa: khi hệ đạt phân bố đồng đều hoàn toàn thì mức độ phân bố đồng đều đã đạt cực đại và dừng lại.

Để mô tả mức độ phân bố đồng đều, người ta đưa ra khái niệm *trọng thống kê* của trạng thái. Trọng thống kê của một trạng thái (vĩ mô) là số cách phân bố phân tử của trạng thái đó. Theo cơ học Newton, trạng thái của một hạt vật chất được mô tả bằng tọa độ  $\vec{r}$  và xung lượng  $\vec{p}$ . Như vậy phân bố hạt theo trạng thái là phân bố trong không gian pha, là hợp nhất của không gian tọa độ và không gian xung lượng. Sau đây ta hãy xét phân bố trong không gian tọa độ.

Hãy xét một thí dụ đơn giản, hệ có 4 phân tử, ký hiệu  $a, b, c, d$  trong một bình chia tường tượng làm hai ngăn như nhau (Hình 5.1). Có cả thảy 16 cách phân bố 4 phân tử vào hai ngăn bình. Tuy nhiên chỉ có 5 trạng thái về phân bố phân tử: trạng thái vĩ mô chỉ phân biệt được số phân tử trong mỗi ngăn, không thể nhận biết được phân tử nào ở ngăn nào. Như vậy:

- trạng thái 1: 4 phân tử ở ngăn trái, 0 phân tử ở ngăn phải  $\rightarrow$  có 1 cách phân bố phân tử.

- trạng thái 2: 3 --- , 1 ---  $\rightarrow$  có 4 --- .

- trạng thái 3: 2 --- , 2 ---  $\rightarrow$  có 6 --- .

- trạng thái 4: 1 --- , 3 ---  $\rightarrow$  có 4 --- .

- trạng thái 5: 0 --- , 4 ---  $\rightarrow$  có 1 --- .

Ký hiệu  $\Gamma$  là trọng thống kê của trạng thái, ta có lần lượt ở 5 trạng thái nêu trên:  $\Gamma_1 = 1, \Gamma_2 = 4, \Gamma_3 = 6, \Gamma_4 = 4, \Gamma_5 = 1$ . Từ thí dụ này có thể nêu các nhận xét sau:

- Trạng thái càng đồng đều hơn thì trọng thống kê càng lớn, lớn nhất ở trạng thái đồng đều hoàn toàn.

- Các trọng thống kê nêu trên chỉ mới tính theo tọa độ, ký hiệu rõ là  $\Gamma_{TD}$ . Trọng thống kê tính theo xung lượng cũng có các tính chất tương tự, và ký hiệu là  $\Gamma_{XL}$ . Trọng thống kê của trạng thái sẽ là  $\Gamma = \Gamma_{TD} \times \Gamma_{XL}$ .

- Nếu hệ có  $N$  hạt thì để chính xác hơn có thể xét bài toán chia hộp thành  $N$  ngăn.

- Các kết quả chung không thay đổi khi xét cho các hệ có tương tác, kể cả cho chất rắn.

$a b c d$		}	(1)
$a b c$	$d$		}
$a b d$	$c$	(3)	
$a c d$	$b$	(4)	
$b c d$	$a$	(5)	
$a b$	$c d$		
$a c$	$b d$		
$a d$	$b c$		
$b c$	$a d$		
$b d$	$a c$		
$c d$	$a b$		
$a$	$b c d$		
$b$	$a c d$		
$c$	$a b d$		
$d$	$a b c$		
	$a b c d$		

Hình 5.1

Như vậy có thể hiểu trọng thống kê của một trạng thái biểu thị mức độ phân bố đồng đều các hạt của trạng thái đó. Từ nguyên lý II có thể phát biểu: “*Quá trình nhiệt của một hệ vĩ mô cô lập luôn diễn ra theo chiều tăng của trọng thống kê của trạng thái.*” Phát biểu này tương đương với nguyên lý II.

Sau đây ta tính trọng thống kê của trạng thái phân bố đều  $N$  phân tử trong bình. Chia bình thành  $N$  ngăn bằng nhau. Ở trạng thái cân bằng, mỗi ngăn sẽ có một hạt (Hình 5.2). Giả sử  $v$  là thể tích bé nhất mà một phân tử chiếm khi lèn chặt, gọi nó là một ô, thể tích này hiển nhiên phụ thuộc nhiệt độ  $T$ . Thể tích của một ngăn là  $V_1 = V/N$ , số ô trong một ngăn là  $m = V_1/v = V/Nv$ . Ta có

$$\begin{aligned} \Gamma_{TD} &= \text{Số cách phân bố } N \text{ hạt vào } N \text{ ngăn} \\ &\times (\text{Số cách phân bố 1 hạt ở 1 ngăn})^N = \\ &= N! \times m^N = N! \times (V/Nv)^N. \\ &\rightarrow \Gamma = N! (V/Nv)^N \times \Gamma_{XL}. \end{aligned}$$

Trong công thức này,  $v$  và  $\Gamma_{XL}$  phụ thuộc vào nhiệt độ,  $\Gamma_{XL}$  còn phụ thuộc số hạt  $N$ .

$\# \# \# \#$	$\# \#$	$\#$	$\#$
	$\#$	$\# \# \#$	$\# \#$
$\# \#$	$\#$		$\#$

Hình 5.2  $N = 12$

### §5.3. ENTROPY

Khi hệ ở trạng thái có trọng thống kê  $\Gamma$ , entropy của hệ ở trạng thái ấy được định nghĩa như sau

$$S = k_B \ln \Gamma \quad (k_B: \text{hằng số Boltzmann}). \quad (3.1)$$

Ta hãy xét ý nghĩa của khái niệm này. Trạng thái kém đồng đều nhất, có thể hiểu là trạng thái có trật tự nhất, sẽ có  $\Gamma = 1$  và do đó  $S = 0$ . Trạng thái càng đồng đều hơn thì entropy càng lớn, và đạt cực đại  $S_{max}$  ở trạng thái cân bằng. Entropy có tính chất cộng được: entropy của một

hệ gồm bằng tổng entropy của của các bộ phận nếu tương tác giữa chúng không đáng kể. Thật vậy, nếu hệ có hai phần, có các trọng thống kê là  $\Gamma_1$  và  $\Gamma_2$ , thì trọng thống kê của hệ là  $\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2$ , thay vào (3.1) sẽ được  $S = S_1 + S_2$ .

Theo phân tích ở trên ta thấy khái niệm entropy biểu thị mức độ hỗn loạn trong một hệ vĩ mô. Khái niệm entropy và khái niệm trọng thống kê có ý nghĩa tương đương nhau, khác nhau chỉ ở hai điểm: entropy có tính chất cộng được và entropy bằng 0 ở hệ hoàn toàn trật tự.

Hằng số  $k_B$  đặt trong công thức (3.1) để cho tiện và phù hợp với lịch sử đã tìm ra khái niệm này.

Từ ý nghĩa của khái niệm entropy và nguyên lý II ta có thể phát biểu: “*Quá trình nhiệt của một hệ vĩ mô cô lập luôn diễn ra theo chiều tăng của entropy.*” Đó là nguyên lý tăng entropy, tương đương với nguyên lý II. Trong số nhiều phát biểu khác nhau của nguyên lý II, phát biểu này hiện nay được xem là đại diện.

Ta hãy tính entropy cho quá trình cân bằng của khí lý tưởng. Từ (3.1) và (2.1) có

$$S = k_B \ln \left[ N! \left( \frac{V}{Nv} \right)^N \Gamma_{xl} \right] = \frac{m}{\mu} R \ln V + f(T) \quad (3.2)$$

trong đó  $f(T)$  là phần còn lại của biểu thức, phụ thuộc  $T$  và không phụ thuộc  $V$ . Từ đó có thể tính được biến thiên entropy cho một quá trình đẳng nhiệt ( $T = \text{const}$ ) mà thể tích của hệ thay đổi từ  $V_1$  đến  $V_2$ :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} R \ln V_2 - \frac{m}{\mu} R \ln V_1 = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.3)$$

Đổi chiều (3.3) với công thức (II.7.11) ta có

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (3.4)$$

trong đó  $Q$  là lượng nhiệt nhận vào của quá trình. Nếu quá trình không đẳng nhiệt nhưng vẫn là cân bằng thì ta xét một đoạn đủ nhỏ sao cho nhiệt độ trên đó là không đổi. Áp dụng (3.4) cho

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.5)$$

Và do đó với quá trình hữu hạn:

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.5')$$

Người ta chứng minh được rằng công thức (3.5) và do đó (3.5') đúng cho quá trình thuận nghịch ở hệ nhiệt bất kỳ, không nhất thiết là chất khí lý tưởng. Với quá trình không thuận nghịch thì entropy được sản sinh thêm nên thay cho (3.5) là một bất đẳng thức

$$dS_{0m} > \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.6)$$

Tiếp theo ta tính biến thiên entropy cho một quá trình cân bằng tùy ý của khí lý tưởng. Từ (3.5) và áp dụng nguyên lý I ta được

$$dS = \frac{1}{T} (dU + pdV) = \frac{m}{\mu} \left( C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right).$$

Vì  $C_V$  là hằng số nên tích phân hệ thức trên cho

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} \left( C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right). \quad (3.7)$$

Một ứng dụng khác nữa của khái niệm entropy là giải thích chiều hướng truyền nhiệt. Giả sử có hai vật có nhiệt độ  $T_1$  và  $T_2$  khác nhau và tiếp xúc với nhau, lập thành một hệ cô lập, có một lượng nhiệt  $\delta Q > 0$  truyền từ vật thứ nhất sang vật thứ hai. Biến thiên entropy của quá trình là

$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = \delta Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Entropy của hệ phải tăng trong quá trình này nên  $dS > 0$ , suy ra  $T_1 > T_2$ . Vậy: “Nếu hai vật có nhiệt độ khác nhau và tiếp xúc với nhau, lập thành một hệ cô lập thì nhiệt chỉ truyền từ vật nóng sang vật lạnh.” Phát biểu này cũng biểu thị chiều hướng truyền nhiệt và tương đương với nguyên lý II.

## §5.4. MÁY NHIỆT

### 1. Máy nhiệt

Máy nhiệt là một dụng cụ biến đổi nhiệt thành công. Hai bộ phận quan trọng của máy nhiệt là nguồn nóng có nhiệt độ cao  $T_1$  và một buồng chứa khí có piston nhận nhiệt để biến thành công hữu ích nhờ giãn nở. Chất khí trong buồng được gọi là tác nhân, nó hoạt động theo chu trình (quá trình kín): tác nhân nhận nhiệt, giãn piston để sinh công, hạ nhiệt độ để trở lại trạng thái ban đầu, nhận nhiệt tiếp...Thật sự thì các chu trình vận hành của các máy nhiệt đều là các quá trình không thuận nghịch, song để đơn giản có thể xem chúng là thuận nghịch.

Giả sử trong một chu trình chất khí tác nhân nhận một lượng nhiệt  $Q$ , sinh một công hữu ích  $A'$ , hiệu suất của máy nhiệt là đại lượng sau đây

$$\eta = \frac{A'}{Q}. \quad (4.1)$$

Hiệu suất cho biết tỉ lệ (thường tính bằng %) năng lượng nhiệt cung cấp đã biến thành công hữu ích.

Nếu máy nhiệt chỉ gồm có nguồn nóng và buồng khí tác nhân thì không hoạt động được. Thật vậy, biến thiên entropy của hệ sau một chu trình là

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_M = \frac{-Q}{T_1} + 0 = -\frac{Q}{T_1}, \quad (4.2)$$

trong đó  $\Delta S_1$  là biến thiên entropy của nguồn nóng (lượng nhiệt nhận sau một chu trình là  $-Q$  vì nguồn tỏa nhiệt), biến thiên entropy của khối khí  $\Delta S_M = 0$  vì sau một chu trình tác nhân trở lại trạng thái ban đầu. Vì toàn bộ máy nhiệt là kín nên entropy phải tăng sau mỗi chu trình, giá trị âm của  $\Delta S$  là biểu hiện quá trình không thể diễn ra.

Để máy hoạt động được cần phải có thêm một bộ phận nữa: nguồn lạnh, có nhiệt độ  $T_2 (< T_1)$ , để tác nhân thải bớt nhiệt (Hình 5.3). Nguồn lạnh thường là môi trường không khí bên ngoài. Giả sử nhiệt tỏa ra cho nguồn lạnh trong mỗi chu trình là  $Q'$  ( $Q' > 0$ ) thì biến thiên entropy sau mỗi chu trình bây giờ sẽ là

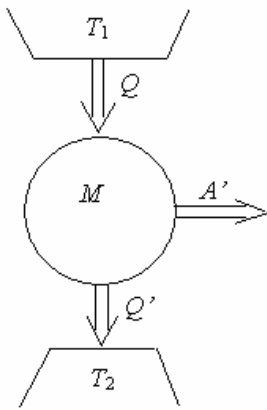
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_M + \Delta S_2 = \frac{-Q}{T_1} + 0 + \frac{Q'}{T_2} = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q'}{T_2}. \quad (4.3)$$

Trong biểu thức (4.2) mối quan hệ giữa các đại lượng  $T_1, T_2, Q, Q'$  phải đảm bảo sao cho  $\Delta S \geq 0$  thì máy nhiệt mới hoạt động được.

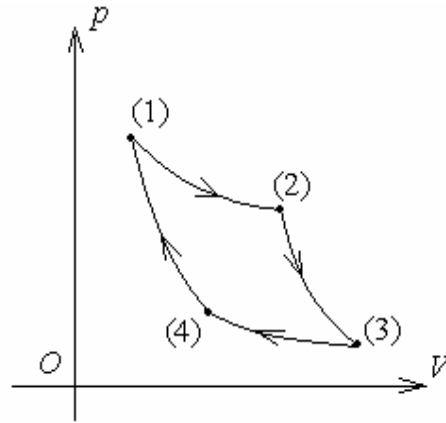
Khi có nguồn lạnh thì công hữu ích bằng  $A' = Q - Q'$ , thay vào công thức (4.1) sẽ được

$$\eta = 1 - \frac{Q'}{Q}. \quad (4.4)$$

Công thức này trước hết cho ta một nhận xét sau. Vì  $Q'$  phải khác không nên  $A'$  phải nhỏ hơn  $Q$  tức hiệu suất  $\eta$  phải nhỏ hơn 1. Điều này có nghĩa là *nhiệt không thể biến hoàn toàn thành công*. Nhận xét này tương đương với nguyên lý II và chính là một dạng phát biểu của nguyên lý II. Trước đây đã từng có những ý định chế tạo các động cơ vĩnh cửu loại hai, tức là loại động cơ nhận nhiệt và biến hoàn toàn thành công hữu ích. Theo nguyên lý II, như đã chứng tỏ bằng các công thức (4.2), (4.3) và (4.4), điều này không thể thực hiện.



Hình 5.3



Hình 5.4

## 2. Chu trình Carnot

Trong số các chu trình hoạt động của máy nhiệt thì chu trình Carnot có ý nghĩa đặc biệt hơn cả. Đây là một chu trình gồm hai quá trình đẳng nhiệt và hai quá trình đoạn nhiệt kế tiếp xen kẽ nhau (Hình 5.4). Quá trình từ trạng thái (1) đến trạng thái (2) là quá trình đẳng nhiệt, buồng khí tiếp xúc với nguồn nóng nhiệt độ  $T_1$ , thể tích tăng lên đẩy piston ra và áp suất giảm đi. Đến trạng thái (2), nhờ một cơ chế riêng, khối khí tác nhân dẫn đoạn nhiệt đến trạng thái (3), thể tích vẫn tăng và áp suất giảm tiếp, kết quả là nhiệt độ giảm đến  $T_2$  bằng nhiệt độ môi trường (tức là nguồn lạnh). Do tác dụng của nguồn lạnh, khối khí co lại đẳng nhiệt theo quá trình từ (3) đến (4) và kéo piston vào. Quá trình tiếp theo từ (4) đến (1) là nén đoạn nhiệt, nhờ cơ chế riêng nêu trên, đưa chất khí tác nhân trở về nhiệt độ bằng nhiệt độ nguồn nóng và lại tiếp xúc với nguồn nóng.

Ta tính hiệu suất của chu trình Carnot. Các phương trình của 4 quá trình thành phần là

$$\begin{aligned} (1) \rightarrow (2): p_1 V_1 &= p_2 V_2, & (2) \rightarrow (3): p_2 V_2^\gamma &= p_3 V_3^\gamma, \\ (3) \rightarrow (4): p_3 V_3 &= p_4 V_4, & (4) \rightarrow (1): p_4 V_4^\gamma &= p_1 V_1^\gamma. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Hai phương trình đoạn nhiệt nếu viết theo biến số  $T$  và  $V$  thì:

$$(4) \rightarrow (1): T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}, \quad (2) \rightarrow (3): T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}. \quad (4.5')$$

Trong toàn chu trình, nhiệt nhận vào diễn ra trong quá trình (1) → (2):

$$Q = Q((1) \rightarrow (2)) = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.6a)$$

Nhiệt tỏa ra là nhiệt của quá trình (3) → (4):

$$Q' = |Q((3) \rightarrow (4))| = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}. \quad (4.6b)$$

Từ (4.6a,b) sử dụng (4.5) và (4.5') ta đi đến biểu thức sau đây cho hiệu suất của chu trình Carnot

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.7)$$

Ta thấy hiệu suất của chu trình Carnot chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nguồn nóng và nguồn lạnh, không phụ thuộc vào chất tác nhân.

Nếu máy nhiệt hoạt động theo chu trình Carnot trên Hình 5.4 nhưng theo chiều ngược kim đồng hồ thì đó là máy làm lạnh. Công thức hiệu suất vẫn là (4.7), không thay đổi. Nói chung, động cơ hoạt động theo chu trình thuận kim đồng hồ là máy biến đổi nhiệt thành công, theo chu trình ngược kim đồng hồ là máy làm lạnh.

Ta có định lý sau (Định lý Carnot): Giữa hai nguồn nóng nhiệt độ  $T_1$  và nguồn lạnh nhiệt độ  $T_2$  cho trước, động cơ hoạt động theo chu trình Carnot sẽ cho hiệu suất cực đại.

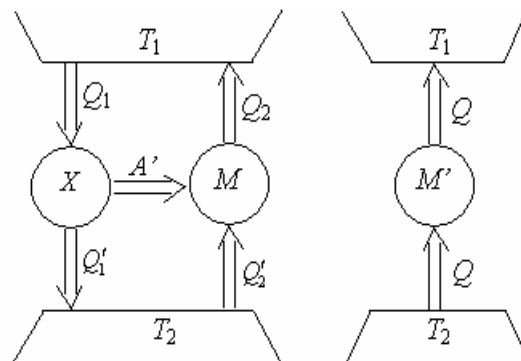
Có nhiều các chứng minh định lý này, sau đây là một chứng minh đơn giản. Giả sử có một chu trình (thuận nghịch) khác mà máy  $X$  tạo hiệu suất  $\eta$  cao hơn hiệu suất  $\eta_c$  (4.7). Ta hãy nối máy này với máy chạy theo chu trình Carnot  $M$  sao cho công  $A'$  sinh ra từ máy  $X$  chuyển cho máy  $M$  để làm lạnh (Hình 5.5a). Giả thiết  $Q_1$  là nhiệt nhận vào,  $Q_1'$  là nhiệt tỏa ra ở máy  $X$ ,  $Q_2'$  là nhiệt lấy từ nguồn lạnh và  $Q_2$  là nhiệt tỏa ra cho nguồn nóng (các lượng nhiệt qui ước đều dùng dấu dương). Ta có

$$\eta = A'/Q_1, \quad \eta_c = A'/Q_2.$$

Vì  $\eta > \eta_c$  (theo giả thiết) nên  $Q_2 > Q_1$ . Mặt khác  $A' = Q_1 - Q_1' = Q_2 - Q_2'$  nên  $Q_2 - Q_1 = Q_2' - Q_1' \equiv Q > 0$ . Với kết quả này hệ sẽ tương đương với máy làm lạnh như trên Hình 5.5b. Đây là máy rút nhiệt liên tục từ nguồn lạnh chuyển sang nguồn nóng không hao phí năng lượng. Máy như thế không thể có theo nguyên lý II. Vậy  $\eta \leq \eta_c$ . Định lý đã được chứng minh cho chu trình dạng tùy ý nhưng thuận nghịch.

Nếu máy hoạt động theo chu trình không thuận nghịch thì do hao phí năng lượng và do không cân bằng nên hiệu suất phải giảm đi so với chu trình thuận nghịch tương ứng.

Định lý Carnot đã được chứng minh.



Hình 5.5 a/.

b/.



## §5.5. CÁC HÀM THỂ NHIỆT ĐỘNG LỰC

Hàm thể nhiệt động lực là hàm trạng thái sao cho đạo hàm của nó theo tham số trạng thái cho ta các đại lượng nhiệt động lực, cũng là những tham số trạng thái. Các hàm thể có vai trò quan trọng đặc biệt trong việc xét biến đổi của trạng thái, nhất là trong các chuyển pha (Chương VI). Trước hết ta xét chúng trong trạng thái cân bằng và cho hệ có số hạt cố định.

Theo nguyên lý I thì biến thiên nội năng trong một quá trình có dạng sau  $dU = \delta Q + \delta A$ . Theo Ch.I thì  $\delta A = -pdV$ , theo (3.5) thì  $\delta Q = TdS$ , như vậy

$$dU = TdS - pdV. \quad (5.1)$$

Hệ thức này biểu thị vi phân của  $U$  liên quan đến vi phân của hai tham số trạng thái  $S$  và  $V$ . Theo qui tắc vi phân thì từ (5.1) ta có

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad (5.2)$$

trong đó chỉ số dưới nhấn mạnh đại lượng ghi kèm là không đổi khi lấy đạo hàm theo đại lượng kia. Theo định nghĩa nêu trên thì nội năng  $U$  là một hàm thể nhiệt động lực, có hai biến số là  $S$  và  $V$ :  $U = U(S, V)$ , có hai đạo hàm riêng biểu thị hai đại lượng nhiệt động lực là (5.2).

Có thể thay đổi biến số để xác định các hàm thể khác. Nếu dùng biến số  $T$  và  $V$  thì biến đổi như sau:

$$dU = TdS - pdV = d(TS) - SdT - pdV.$$

Sau đó đặt  $F = U - TS$ , đại lượng này gọi là hàm thể (nhiệt động lực) Gibbs, thì

$$dF = -SdT - pdV. \quad (5.3)$$

Như vậy  $F$  là hàm thể có hai biến số  $T$  và  $V$ :  $F = F(T, V)$ , và có các đạo hàm sau

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (5.4)$$

Làm tương tự như trên, ta có thể thu được hai hàm thể nữa như sau:

Hàm thể Helmholtz  $\Phi = F + pV = U - TS + pV$ ,  $\Phi = \Phi(T, p)$ :

$$d\Phi = -SdT + Vdp, \quad S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T. \quad (5.5)$$

Hàm thể enthalpy  $W = U + pV$ ,  $W = W(S, p)$ :

$$dW = TdS + Vdp, \quad T = \left( \frac{\partial W}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial W}{\partial p} \right)_S. \quad (5.6)$$

Nếu xét cho hệ có số hạt thay đổi thì các hàm thể nói trên có thêm biến số nữa: số hạt  $N$  (giả thiết hệ chỉ có một loại hạt):  $U = U(S, V, N)$ . Khi đó các biểu thức vi phân và đạo hàm có dạng sau

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \\ T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (5.7)$$

Đại lượng  $\mu$  có tên là thế hóa, nó bằng năng lượng tăng lên của hệ khi thêm vào một hạt (với điều kiện giữ nguyên entropy và thể tích). Việc thêm biến số  $N$  vào các hàm thế  $F$ ,  $\Phi$  và  $W$  thực hiện tương tự.

Bây giờ ta xét quá trình không cân bằng, cho hệ có số hạt cố định. Lúc này các tham số trạng thái phải hiểu theo nghĩa lấy trung bình trên toàn hệ. Theo (3.5) và (3.6) ta có

$$\delta Q \leq TdS,$$

trong đó dấu = ứng với quá trình cân bằng, dấu < ứng với quá trình không cân bằng. Như vậy

$$dU \leq TdS - pdV \quad \text{hay} \quad dU - TdS + pdV \leq 0. \quad (5.8)$$

Nếu quá trình có  $S = const$ ,  $V = const$  thì suy ra  $dU \leq 0$ , tức là khi dịch chuyển về trạng thái cân bằng thì nội năng  $U$  giảm. Ta đi đến kết luận sau:

Nếu  $S = const$ ,  $V = const$  thì  $U = U_{min}$  tại trạng thái cân bằng.

Bằng cách tương tự ta chứng minh được:

Nếu  $T = const$ ,  $V = const$  thì  $F = F_{min}$  tại trạng thái cân bằng.

Nếu  $T = const$ ,  $p = const$  thì  $\Phi = \Phi_{min}$  tại trạng thái cân bằng.

Nếu  $S = const$ ,  $p = const$  thì  $W = W_{min}$  tại trạng thái cân bằng.

## Chương VI

# CÂN BẰNG PHA VÀ CHUYỂN PHA

### §6.1. CÁC PHA CỦA HỆ VĨ MÔ

Trong các chương II, III và IV ta đã khảo sát các hệ vĩ mô có cấu trúc đồng nhất, tức là có vật chất phân bố đồng đều tại mọi điểm trong hệ. Một ngoại lệ là ở chương III khi xét nén khí thực: trong hệ cân bằng có thể tồn tại đồng thời chất khí và chất lỏng với cùng áp suất và nhiệt độ.

Một bộ phận trong hệ có các tính chất vật lý đồng nhất (trên toàn bộ phận ấy) được gọi là một pha. Hệ vĩ mô có thể gồm nhiều bộ phận có cấu trúc khác nhau nhưng cân bằng với nhau, tức là nhiều pha cân bằng với nhau. Ở chương III khi xét thí dụ về nén khí carbonic, ta thấy hai pha khí và lỏng tồn tại được trong pitông khi dẫn nén khí ở nhiệt độ dưới nhiệt độ tới hạn.

Trong thực tế hàng ngày, chúng ta thường gặp các hệ nhiều pha như: khí-lỏng, khí-rắn, lỏng-rắn, khí-lỏng-rắn.

Hai nhóm hiện tượng cơ bản xảy ra đối với quan hệ giữa các pha của hệ là cân bằng các pha và chuyển dời pha.

### §6.2. CÂN BẰNG PHA

#### 1. Cân bằng hai pha

Khi trong hệ có hai pha thì sự cân bằng của chúng trước hết biểu thị ở cân bằng nhiệt độ và áp suất

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2. \quad (2.1)$$

Theo §5.5, các hàm thế nhiệt động lực đạt cực tiểu tại cân bằng. Nếu chọn hàm thế có các biến số  $T, p$  và  $N_i$  (số hạt loại  $i$ ) thì đó là hàm thế nhiệt động lực Helmholtz  $\Phi$ :

$$\Phi = \Phi(T, p, N_i): \quad d\Phi = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (2.2)$$

Đại lượng  $\mu_i$  có tên là thế hóa (của hạt loại  $i$ ), nó biểu thị năng lượng thêm vào hệ khi có thêm một hạt (loại  $i$ ). Vì hàm thế Helmholtz đạt cực tiểu tại cân bằng nên  $d\Phi = 0$ , cùng với (2.1) dẫn đến  $\sum_i \mu_i dN_i = 0$ . Áp dụng cho hệ có hai pha thì  $\mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0$ .

Nếu gọi  $N_1$  và  $N_2$  là số hạt của mỗi pha thì tổng của chúng là không đổi

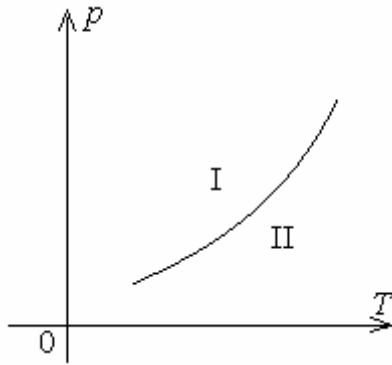
$$N_1 + N_2 = N = \text{const}, \quad \text{tức } dN = dN_1 + dN_2 = 0.$$

Kết hợp hai kết quả trên cho

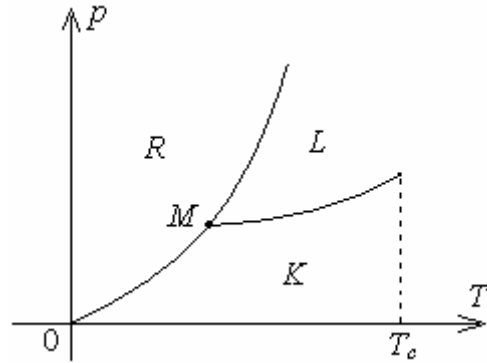
$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p). \quad (2.3)$$

Đây là điều kiện thứ ba của cân bằng cho hai pha. Trong (2.3) ta viết rõ hai biến số của của thể hóa là  $T$  và  $p$ .

Trên đồ thị  $(T, p)$  biểu thức (2.3) biểu thị một đường cong, gọi là đường cong cân bằng pha (Hình 6.1). Trên đường cong ta có (2.1). Ngoài đường cong về hai phía là các trạng thái của hai pha.



Hình 6.1



Hình 6.2

## 2. Cân bằng ba pha

Tương tự như trên ta có thể thiết lập các hệ thức biểu thị cân bằng ba pha:

$$\begin{aligned} T_1 = T_2 = T_3, \quad p_1 = p_2 = p_3, \\ \mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Vì hệ thức cân bằng thể hóa là hai phương trình nên nghiệm của chúng xác định một điểm  $(T_b, p_b)$  trên đồ thị  $(T, p)$  gọi là điểm ba (điểm M trên Hình 6.2). Trên đồ thị này có ba pha với các ký hiệu: R, L, K. Điểm ba là giao điểm của ba đường cong cân bằng từng cặp pha (thí dụ: rắn-lỏng, rắn-khí và lỏng-khí).

## 3. Cân bằng nhiều pha

Bây giờ xét trường hợp tổng quát cân bằng của nhiều pha. Giả thiết hệ có  $r$  pha, ký hiệu bằng các chỉ số  $i = 1, 2, \dots, r$ , và có  $n$  chất thành phần, ký hiệu  $k = 1, 2, \dots, n$ . Gọi  $N_i^{(k)}$  là số hạt của chất thứ  $k$  ở pha  $i$  thì nồng độ tỉ đối của nó sẽ là

$$C_i^{(k)} = \frac{N_i^{(k)}}{\sum_k N_i^{(k)}}.$$

Các lượng này là các tham số trạng thái. Vì  $\sum_k C_i^{(k)} = 1$  nên chỉ có  $(n - 1)r$  tham số nồng độ là độc lập. Ngoài ra còn hai tham số độc lập nữa là  $T$  và  $p$ , như vậy tổng số tham số độc lập là  $(n - 1)r + 2$ .

Điều kiện cân bằng pha của các thể hóa là

$$\mu_1^k = \mu_2^k = \dots = \mu_r^k. \quad (2.5)$$

Các hệ thức (2.5) biểu thị  $(r - 1)n$  phương trình. Để hệ phương trình (2.5) có nghiệm thì số tham số phải bằng hoặc lớn hơn số phương trình, tức là  $(n - 1)r + 2 \geq (r - 1)n$ . Từ đó rút ra bất đẳng thức sau đây, gọi là qui tắc Gibbs

$$r \leq n + 2. \quad (2.6)$$

Qui tắc Gibbs biểu thị mối quan hệ giữa số pha và số chất có thể cân bằng với nhau khi lập thành một hệ.

Thí dụ, nếu hệ gồm một chất,  $n = 1$ , thì qui tắc Gibbs là  $r \leq 3$ ; nếu có hai chất,  $n = 2$ , thì  $r \leq 4$ .

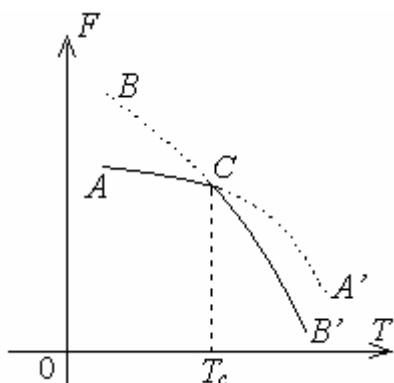
### §6.3. CHUYỂN PHA

Bây giờ chúng ta xét sự chuyển pha, tức là sự chuyển trạng thái của hệ từ pha nọ qua pha kia. Có hai loại chuyển pha, là chuyển pha loại một và chuyển pha loại hai.

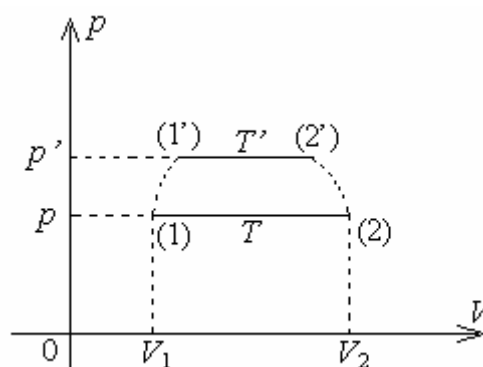
#### 1. Chuyển pha loại một

Chuyển pha loại một là chuyển pha trong đó có các đại lượng quảng tính như thể tích, nội năng, entropy,... biến đổi gián đoạn. Vì các đại lượng như thế đều là đạo hàm bậc nhất của các hàm thế nhiệt động lực nên cũng có thể nói chuyển pha loại một là chuyển pha trong đó đạo hàm bậc nhất của các hàm thế nhiệt động lực là gián đoạn, còn bản thân các hàm thế thì vẫn liên tục.

Điện hình nhất của chuyển pha loại một là sự bay hơi của chất lỏng, tức là chuyển pha lỏng-khí. Xét một hàm thế nhiệt động lực, chẳng hạn, hàm thế Gibbs  $F = F(T, V)$ , hãy cô định thể tích và xét biến đổi hàm này theo nhiệt độ ở cả hai pha (Hình 6.3). Ở pha I, ta có  $F = F_1(T)$ , ứng với đường  $AA'$ , ở pha II, ta có  $F = F_2(T)$ , ứng với đường  $BB'$ , hai đường gặp nhau tại  $C$ .



Hình 6.3



Hình 6.4

Giả thử ban đầu quá trình diễn biến từ  $A$  theo hàm  $F = F_1(T)$ , đến  $C$  quá trình diễn biến tiếp là  $CB'$  theo hàm  $F = F_2(T)$  mà không phải là  $CA'$  vì đường  $CB'$  có năng lượng thấp hơn. Như vậy tại điểm  $C$  xảy ra chuyển pha. Quá trình từ  $B'$  đến  $C$  cũng xảy ra chuyển pha tại  $C$  và sau đó diễn biến tiếp theo  $CA$ , mà không phải là  $CB$ . Sự gãy khúc của đường  $AB'$  tại  $C$  chứng tỏ đạo hàm bậc nhất của  $F$  theo  $T$  bị gián đoạn. Theo (V.5.4) thì đạo hàm này, lấy với dấu ngược lại, chính là entropy. Ta có

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T_{c-0}} = -S_1, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{T_{c+0}} = -S_2.$$

Nếu  $(\partial F / \partial T)_{T_{c-0}} > (\partial F / \partial T)_{T_{c+0}}$  thì  $S_2 > S_1$ , tức là entropy của khối vật chất ở pha khí sẽ lớn hơn so với pha lỏng. Theo Chương V thì  $\Delta S = Q/T$ ,  $Q$  là nhiệt hóa hơi, còn gọi là ẩn nhiệt, thường tính cho 1 kmol (nhiệt hóa hơi cũng ký hiệu là  $A_V$ ).

Bây giờ ta thiết lập phương trình của đường chuyển pha  $p = p(T)$ , hay dạng vi phân  $dp/dT$ . Trên Hình 6.4 ta giả thiết chuyển pha tại  $(p, T)$  ứng với  $(1) \rightarrow (2): V_1 \rightarrow V_2$ , tại  $(p', T')$  ứng với  $(1') \rightarrow (2')$ :  $V'_1 \rightarrow V'_2$ , với  $p' = p + dp$  và  $T' = T + dT$ . Xem  $(1) \rightarrow (2) \rightarrow (2') \rightarrow (1') \rightarrow (1)$  là một chu trình thì công và nhiệt nhận vào của toàn chu trình ấy là

$$\begin{aligned}\delta A &= -p(V_2 - V_1) - pdV_2 - p'(V'_1 - V'_2) - p'dV'_1 = \\ &= -p(V_2 - V_1) - pdV_2 - (p + dp)(V_1 + dV_1 - V_2 - dV_2) - (p + dp)(-dV_1) = \\ &= dp(V_2 - V_1), \\ \delta Q &= T(S_2 - S_1) + TdS_2 + T'(S'_1 - S'_2) + T'dS'_1 = \\ &= +T(S_2 - S_1) + TdS_2 + (T + dT)(S_1 + dS_1 - S_2 - dS_2) + (T + dT)(-dS_1) = \\ &= dT(S_2 - S_1) = dT(Q/T).\end{aligned}$$

Vì sau một chu trình thì biến thiên nội năng bằng  $dU = 0$  nên  $\delta A + \delta Q = 0$  tức là  $dp(V_2 - V_1) = dT(Q/T)$ , do đó

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(V_2 - V_1)}. \quad (3.1)$$

Đây là phương trình Clapeyron-Clausius. Trong phương trình này nếu biết trước  $V_1, V_2$  và  $Q$  (phụ thuộc vào  $T$ ) thì giải nó ta sẽ thu được đường  $p = p(T)$ .

## 2. Chuyển pha loại hai

Chuyển pha loại hai là chuyển pha có các hàm thế nhiệt động lực liên tục cùng với các đạo hàm bậc nhất của chúng, nhưng các đạo hàm bậc hai thì gián đoạn. Trong số này điển hình nhất là nhiệt dung

$$\begin{aligned}C_V &= \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V, \\ C_p &= \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right)_p, \dots\end{aligned}$$

Do đạo hàm bậc nhất liên tục nên những đại lượng như ẩn nhiệt  $Q$ , biến đổi thể tích  $V_2 - V_1, \dots$  đều bằng 0.

Thí dụ đặc trưng nhất về chuyển pha loại hai là chuyển pha từ chất dẫn điện thường sang chất siêu dẫn. Có một số chất bình thường dẫn điện không tốt lắm, nhưng khi hạ nhiệt độ xuống dưới một giá trị tới hạn nào đó thì chuyển thành siêu dẫn, dẫn điện không có điện trở.

Phân tích cho thấy rằng nguồn gốc của chuyển pha loại hai là do biến đổi tính chất đối xứng bên trong của hệ.

## Chương VII

# CÁC QUÁ TRÌNH KHÔNG CÂN BẰNG

### §7.1. QUÁ TRÌNH KHÔNG CÂN BẰNG

Quá trình không cân bằng là quá trình trong đó có tham gia các trạng thái không cân bằng. Môn nhiệt động học nghiên cứu các trạng thái và các quá trình không cân bằng gọi là nhiệt động học không cân bằng. Một quá trình như thế không thể biểu diễn bằng đường cong trên các đồ thị mà trục tọa độ là các tham số trạng thái, vì ở trạng thái không cân bằng có những tham số trạng thái không có giá trị xác định. Thí dụ, một khối khí không cân bằng thì thể tích vẫn xác định, nhưng nhiệt độ và áp suất có thể không xác định, chúng nhận các giá trị khác nhau ở các khu vực khác nhau trong hệ.

Trong một quá trình bé, biến thiên entropy của hệ có thể phân làm hai phần

$$dS = d_eS + d_iS, \quad (1.1)$$

với  $d_eS$  là entropy từ môi trường chuyển vào,  $d_eS = \delta Q/T$ ,  $d_iS$  là entropy nội sinh, theo nguyên lý II thì  $d_iS \geq 0$ . Thay hai kết quả này vào (1.1) cho  $dS - \delta Q/T \geq 0$ , tức

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.2)$$

Hệ thức này đã nêu ở §3 Ch.V.

Một hệ cô lập thì đặc trưng của quá trình không cân bằng là làm hệ chuyển dần về cân bằng. Tác dụng của môi trường ngoài lên hệ có thể làm cho nó càng mất cân bằng mạnh, nhưng diễn biến trong hệ vẫn là xu hướng chuyển về cân bằng. Đun nóng một bình nước mà lửa chỉ đốt từ đáy bình là một thí dụ.

Như vậy đặc trưng cơ bản của quá trình không cân bằng là tồn tại các dòng vận chuyển của các đại lượng không cân bằng. Chẳng hạn, khi nhiệt độ không cân bằng thì năng lượng nhiệt vận chuyển, khi mật độ hạt không cân bằng thì bản thân các hạt vận chuyển,...

Dòng vận chuyển được đo bằng lượng vận chuyển của đại lượng vật lý (đang bị mất cân bằng) qua một đơn vị diện tích vuông góc trong một đơn vị thời gian. Các đại lượng này được ký hiệu chung là  $J_i$ , trong đó chỉ số  $i$  nhận một số giá trị nào đó. Nguyên nhân tạo nên dòng vận chuyển là do mất cân bằng, hay chênh lệch, của đại lượng vật lý. Các độ chênh lệch này có tên là lực. Ta hãy biểu thị  $X_1, X_2, \dots$  là các lực mà các dòng  $J_i$  phụ thuộc vào, ta có

$$J_i = f_i(X_1, X_2, \dots). \quad (1.3)$$

Người ta chứng minh được rằng số thành phần của dòng luôn bằng số thành phần của lực.

Nếu mức độ mất cân bằng không lớn lắm thì các lực  $X_1, X_2, \dots$  là nhỏ, ta có thể khai triển dòng theo chúng, chỉ giữ lại các hạng thức bậc nhất (các số hạng bậc không không có nếu giả thiết rằng khi không có độ chênh lệch thì không có dòng).

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (1.4)$$

Như vậy dòng biểu thị tuyến tính qua các lực. Phần nhiệt động học nghiên cứu các quá trình không cân bằng trong đó các dòng thỏa mãn hệ thức (1.2) gọi là nhiệt động học tuyến tính.

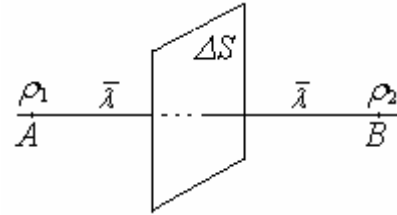
Sau đây chúng ta sẽ xét một số quá trình của nhiệt động học tuyến tính.

## §7.2. KHUẾCH TÁN

Sự chênh lệch đầu tiên mà chúng ta xét tới là chênh lệch về mật độ hạt  $n$ , hay khối lượng riêng  $\rho$ . Giả thiết giữa hai điểm  $A$  và  $B$  cách nhau một đoạn  $AB = \Delta x$ , có khối lượng riêng  $\rho_1$  và  $\rho_2$  khác nhau và  $\rho_1 > \rho_2$  (Hình 7.1). Hiện tượng vận chuyển khối lượng gọi là khuếch tán. Ta hãy tính khối lượng khuếch tán, xét cho chất khí hoặc chất lỏng..

Gọi  $\Delta M$  là khối lượng vận chuyển qua  $\Delta S$  trong khoảng thời gian  $\Delta t$ . Có thể đánh giá được rằng  $\Delta M$  tỉ lệ với độ chênh lệch khối lượng riêng  $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1 = -(\rho_1 - \rho_2)$ , tỉ lệ với  $\Delta S$  và  $\Delta t$ , tỉ lệ ngược với  $\Delta x$ , tức là

$$\Delta M = -D \frac{\Delta\rho}{\Delta x} \Delta S \Delta t \quad (2.1)$$



Hình 7.1

trong đó  $D$  là một hệ số dương, gọi là hệ số khuếch tán, dấu trừ có trước công thức vì  $\Delta\rho < 0$ , tỉ số  $\Delta\rho/\Delta x$  gọi là gradien khối lượng riêng. Gradien là biến đổi trên một đơn vị độ dài, công thức chung là  $d/dx$ , hoặc tổng quát là  $d/d\vec{r}$ .

Có thể tính hệ số khuếch tán như sau. Hãy chọn  $\Delta x$  bằng hai lần quãng đường tự do trung bình  $\bar{\lambda}$  để khi vượt qua  $\Delta S$  phân tử va chạm ít nhất một lần. Để tiện hãy coi trong hệ chỉ có một loại phân tử. Số phân tử vận chuyển qua  $\Delta S$  trong  $\Delta t$  là

$$\Delta N = \frac{1}{6} \bar{v} \Delta S \Delta t (n_1 - n_2)$$

ở đây là vận tốc trung bình, thừa số  $1/6$  có mặt do chia đều cho 6 hướng. Mặt khác  $n_1 - n_2 = -\Delta n = -(\Delta n/\Delta x)\Delta x = -(\Delta n/\Delta x)2\bar{\lambda}$ . Ký hiệu  $m_0$  là khối lượng một phân tử thì  $\Delta M = m_0 \Delta N$  và  $m_0 \Delta n = \Delta\rho$ . Từ đó tính được khối lượng khuếch tán

$$\Delta M = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \frac{\Delta\rho}{\Delta x} \Delta S \Delta t. \quad (2.2)$$

So sánh (2.1) và (2.2) cho biểu thức sau đây của hệ số khuếch tán

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}. \quad (2.3)$$

Dòng khối lượng thường ký hiệu là  $J_M$ , theo định nghĩa thì  $J_M = \Delta M/(\Delta S \Delta t)$ , từ (2.1) rút ra

$$J_M = -D \frac{\Delta\rho}{\Delta x}, \text{ hay } J_M = -D \frac{d\rho}{dx}, \text{ dạng vector: } \vec{J}_M = -D \nabla \rho, \quad (2.4)$$

trong đó  $\nabla \rho$  là gradien ba chiều của khối lượng riêng  $\rho$ :

$$\nabla \rho = \left( \frac{\partial \rho}{\partial x}, \frac{\partial \rho}{\partial y}, \frac{\partial \rho}{\partial z} \right).$$



### §5.3. NỘI MA SÁT

Xét khối chất khí hoặc chất lỏng có cấu tạo một loại phân tử và chảy theo phương ngang trên Hình 7.2, vận tốc phân tử tại A là  $u_1$ , tại B là  $u_2$ , với  $u_2 > u_1$ . Xu hướng cân bằng vận tốc chảy dẫn tới vận tốc lớp A tăng lên, vận tốc lớp B giảm đi. Trên lớp tiếp xúc giữa hai lớp với diện tích  $\Delta S$  xuất hiện một lực gọi là lực nội ma sát  $\Delta F$ .

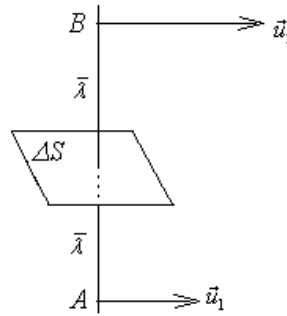
Hiển nhiên  $\Delta F$  tỉ lệ với  $\Delta u$  và  $\Delta S$ , tỉ lệ ngược với  $\Delta x$ , nên

$$\Delta F = -\eta \frac{\Delta u}{\Delta x} \Delta S. \quad (3.1)$$

Hệ số tỉ lệ  $\eta$  là hệ số nội ma sát, còn gọi là hệ số nhớt. Ta tính hệ số này.

Số phân tử vận chuyển qua  $\Delta S$  trong  $\Delta t$  là

$$\Delta N = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t.$$



Hình 7.2

Từ đó xung lượng vận chuyển qua  $\Delta S$  trong  $\Delta t$  là  $\Delta P = n \bar{v} \Delta S \Delta t m_0 (u_1 - u_2) / 6$ . Nhưng  $u_1 - u_2 = -(\Delta u / \Delta x) 2\bar{\lambda}$  nên

$$\Delta P = -\frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \frac{\Delta u}{\Delta x} \Delta S \Delta t. \quad (3.2)$$

Lực  $\Delta F = \Delta P / \Delta t$ :

$$\Delta F = -\frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \frac{\Delta u}{\Delta x} \Delta S. \quad (3.3)$$

Đối chiếu biểu thức này với (3.1) cho kết quả sau về hệ số nội ma sát

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}. \quad (3.4)$$

### §7.4. TRUYỀN NHIỆT

Xét sự truyền nhiệt giữa hai điểm có nhiệt độ  $T_1$  và  $T_2$ , với  $T_1 > T_2$ . Sự chênh lệch nhiệt độ dẫn tới vận chuyển năng lượng nhiệt. Lập luận giống như các tiết trên dẫn đến biểu thức sau đây cho lượng nhiệt truyền

$$Q = -\chi \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta S \Delta t \quad (4.1)$$

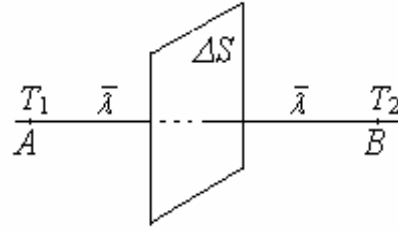
trong đó  $\chi$  là hệ số truyền nhiệt.

Hệ số truyền nhiệt được tính như sau cho chất khí. Số hạt truyền từ A đến B qua  $\Delta S$  trong  $\Delta t$  là

$$\Delta N_{12} = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t.$$

Từ đó năng lượng chuyển từ A đến B qua  $\Delta S$  trong  $\Delta t$

$$\begin{aligned} E_{12} &= \Delta N_{12} \bar{\epsilon}_1 = \frac{1}{6} n \bar{v}_1 \Delta S \Delta t \cdot \frac{i}{2} k_B T_1 \\ &= \frac{i}{12} k_B T_1 n \bar{v}_1 \Delta S \Delta t = \frac{i}{12} n \sqrt{\frac{8k_B T_1}{\pi m_0}} \Delta S \Delta t \cdot k_B T_1 \\ &= \frac{i k_B^{3/2}}{3\sqrt{2\pi m_0}} n \Delta S \Delta t T_1^{3/2}. \end{aligned}$$



Hình 7.3

Năng lượng vận chuyển  $E_{21}$  từ B đến A xác định bằng công thức tương tự trong đó hoán vị các chỉ số 1 và 2.

Hiệu năng lượng vận chuyển sẽ là

$$\Delta E = E_{12} - E_{21} = \frac{i k_B^{3/2}}{3\sqrt{2\pi m_0}} n \Delta S \Delta t (T_1^{3/2} - T_2^{3/2}).$$

Vi

$$T_1^{3/2} - T_2^{3/2} = \frac{T_1^{3/2} - T_2^{3/2}}{\Delta x} \Delta x = -\frac{3T^{1/2}}{2} \frac{\Delta T}{\Delta x} 2\bar{\lambda},$$

nên

$$\Delta E = -\frac{i k_B^{3/2}}{3\sqrt{2\pi m_0}} n \Delta S \Delta t \frac{3T^{1/2}}{2} \frac{\Delta T}{\Delta x} 2\bar{\lambda} = -\frac{i k_B^{3/2}}{\sqrt{2\pi m_0}} n \bar{\lambda} T^{1/2} \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta S \Delta t.$$

Nhưng theo (II.8.2) thì  $n \bar{\lambda} = 1/(\sqrt{2\pi} d^2)$ ,  $d$  là đường kính phân tử, kết quả là

$$\Delta E = -\frac{i k_B^{3/2}}{2\sqrt{m_0} \pi^{3/2} d^2} T^{1/2} \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta S \Delta t, \quad (4.2)$$

$$\chi = \frac{i k_B^{3/2}}{\sqrt{2\pi m_0}} n \bar{\lambda} T^{1/2} = \frac{i k_B}{4} n \bar{\lambda} \bar{v} = \frac{i k_B^{3/2}}{2\sqrt{m_0} \pi^{3/2} d^2} T^{1/2}. \quad (4.3)$$

## §7.5. NHIỆT ĐỘNG HỌC XA CÂN BẰNG

Đặc điểm chung của các trạng thái xa cân bằng:

1. Sinh entropy mạnh,
2. Dòng  $J_i$  phụ thuộc vào lực  $X_k$  một cách phi tuyến.

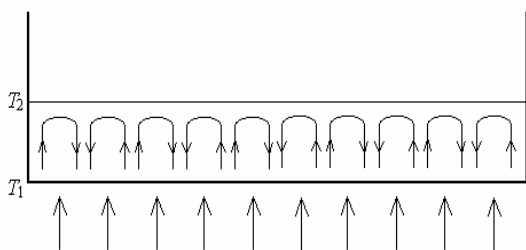
Nhiệt động học xa cân bằng còn gọi là nhiệt động học phi tuyến.

Khi các dòng đủ mạnh và cạnh tranh nhau có thể làm xuất hiện các trạng thái dừng (không cân bằng) có các cấu trúc xác định. Các cấu trúc này thể hiện bằng các hình thái đối xứng nào

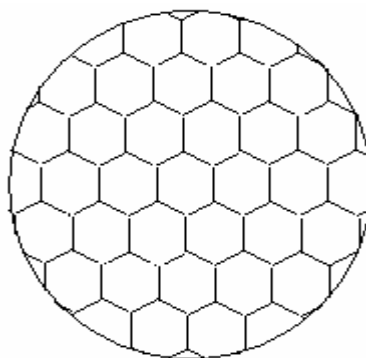
đó, nói cách khác, hệ tồn tại trong trạng thái vĩ mô dừng với một trật tự xác định. Vì các cấu trúc này tồn tại khi hệ xa cân bằng nên gọi là các cấu trúc tiêu hao. Người ta còn gọi đây là hiện tượng tự tổ chức của các hệ số lớn.

Như vậy khi hệ không cân bằng mạnh thì lại có thể xuất hiện trật tự. Theo lý luận nhiệt động học thì ở trạng thái có trật tự, entropy phải giảm thiểu. Phân tích cho thấy quả thật ở các trạng thái dừng có xuất hiện cấu trúc tiêu hao thì entropy  $S$  có cực tiểu địa phương.

Một trong các thí dụ điển hình của cấu trúc tiêu hao là hiện tượng Benard, mô tả trên các hình 7.4 và 7.5. Lấy một bình thủy tinh hình trụ có đáy rộng, đựng một ít nước (Hình 7.4). Đun nóng bình bằng ngọn lửa phân bố thật đều từ đáy. Như thế đáy bình giữ nhiệt độ  $T_1$  còn mặt trên của nước có nhiệt độ  $T_2$ , chênh lệch nhiệt độ là  $\Delta T = T_1 - T_2$ . Khi  $\Delta T$  nhỏ hơn một giá trị  $(\Delta T)_c$  nào đó thì dẫn nhiệt từ đáy bình thực hiện bằng truyền nhiệt thông thường (dựa trên va chạm phân tử). Khi  $\Delta T$  vượt qua giá trị tới hạn  $(\Delta T)_c$  thì hệ mất cân bằng quá mạnh, thực hiện dẫn nhiệt phải có thêm quá trình đối lưu. Trên Hình 7.4 các dòng đối lưu trong bình nước được chỉ ra bằng các đường cong có mũi tên. Sự cạnh tranh của các dòng đối lưu làm cho mặt nước có cấu trúc như bề mặt tổ ong (Hình 7.5).



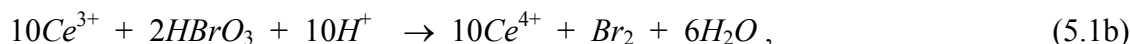
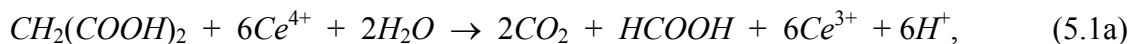
Hình 7.4



Hình 7.5

Một cấu trúc như thế tồn tại được chừng nào đảm bảo được điều kiện  $\Delta T > (\Delta T)_c$ . Khi các điều kiện đảm bảo kiểu như thế không còn thì cấu trúc tự tan rã.

Một thí dụ khác là phản ứng hóa học Belousov-Zhabotinsky. Phản ứng này phức tạp, nhưng vai trò trung tâm là ba quá trình hóa học sau:



Phản ứng (5.1b) là tự xúc tác. Chọn liều lượng sao cho phản ứng (5.1a) và (5.1b) diễn ra với cùng tốc độ, nên lượng  $Ce^{4+}$  sinh ra trong (5.1b) bù lại lượng ion ấy mất đi trong (5.1a). Như vậy lượng ion  $Ce^{3+}$  giữ không đổi trong hệ. Axit bromomalonic  $CHBr(COOH)_2$  tạo thành trong phản ứng (5.1c) kết hợp với  $Ce^{3+}$  sẽ cản trở phản ứng (5.1b), dẫn tới giảm lượng  $Ce^{4+}$ . Chất cản trở không bền và phân tích thành  $CO_2$  và axit dibromoacetic. Khi đó phản ứng tự xúc tác (5.1b) lại tiếp tục. Kết quả là diễn ra quá trình biến đổi thuận và ngược giữa hai loại ion cerium:



Trong nước các ion  $Ce^{4+}$  có màu lam còn các ion  $Ce^{3+}$  màu đỏ. Khi còn xa cân bằng thì các phản ứng (5.1) làm cho nước trong bình biến đổi màu dần từ lam sang đỏ và sau đó ngược lại.

Đó là một cấu trúc tiêu hao, biến đổi theo thời gian, với chu kỳ khoảng 4 phút. Cấu trúc này sẽ mất dần khi hệ tiến tới cân bằng.

Người ta cho rằng các vành bụi của Sao Thổ là một cấu trúc tiêu hao theo quan điểm của nhiệt động học không cân bằng: nhiệt bức xạ từ Mặt Trời là nguồn năng lượng tạo nên quá trình không cân bằng ấy.

Theo trên thì cấu trúc tiêu hao hình thành trên cơ sở ba điều kiện:

- 1/. Hệ mở, luôn trao đổi với môi trường ngoài.
- 2/. Trạng thái ở xa cân bằng, quan hệ dòng và lực là phi tuyến.
- 3/. Sản sinh entropy ứng với một cực tiểu địa phương.

Theo lý luận như thế, khi các phân tử hữu cơ hợp lại để tạo thành một tế bào thì chính là hình thành một cấu trúc tiêu hao. Các tế bào hợp lại để tạo thành một cơ thể sống cũng là hình thành một cấu trúc tiêu hao. Đó là cách thức mà nhiệt động học xa cân bằng tham vọng giải thích sự hình thành và phát triển của sự sống.

Nói chung ở các hệ số lớn mà ba điều kiện nêu trên thỏa mãn thì đều có khả năng hình thành các cấu trúc tiêu hao.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đàm Trung Đồn, Phạm Việt Kính: Vật lý phân tử và nhiệt động học. NXB Đại học và THCN, Hà Nội 1974.
2. Lương Duyên Bình: Vật lý đại cương Tập I: Cơ-Nhiệt. NXB Giáo dục, Hà Nội 2007.
3. A. Kikoin, I. Kikoin: Molecular Physics. Mir Publishers, Moscow 1978.
4. Л.Д. Ландау, А.И. Ахиезер, Е.М. Лифшиц: Курс общей физики. Механика и молекулярная физика. Изд. Наука, Москва 1978.
5. B. Linder: Thermodynamics. Wiley-Interscience Publ., New York 2004.
6. W. Nolting: Statistische Physik. Springer Verl., Berlin 2002.
7. P. Glansdorff, I. Prigogine: Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations. Wiley-Interscience Publ., London 1971.

