

Nhiệt động lực học (*Thermodynamics*) nghiên cứu hiện tượng nhiệt xảy ra bên trong hệ, các mối liên hệ giữa các biến trạng thái, các quá trình biến đổi năng lượng.

Hai phương pháp nghiên cứu cơ bản:

- **Nhiệt động lực học cổ điển** (*Classical Thermodynamics*): Nghiên cứu vĩ mô sự biến đổi trạng thái và biến hóa năng lượng để rút ra các định luật về nhiệt. Phương pháp này dựa trên hai nguyên lý cơ bản của nhiệt động lực học.
- **Nhiệt động lực học thống kê** (*Statistical Thermodynamics*): Nghiên cứu sự vận động vi mô (phân tử) bên trong vật chất bằng phương pháp cơ học thống kê.

1

1. Vài khái niệm

Khí lý tưởng: là khí chứa một số rất lớn phân tử chuyển động ngẫu nhiên không tương tác nhau trừ khi va chạm đàn hồi.

Khái niệm khí lý tưởng rất hữu ích vì nó tuân theo định luật khí lý tưởng, có phương trình trạng thái đơn giản và có thể giải thích bởi cơ học thống kê.

Một mol khí lý tưởng có N_A phân tử, ở điều kiện tiêu chuẩn ($T = 0^\circ\text{C}$, $p = 1\text{atm}$) chiếm thể tích 22,4 lít.

$$N_A = 6.02214179 \cdot 10^{23} \text{ phân tử/mol}$$

Các khí thực (*Real gas*) nhẹ, ở nhiệt độ không quá thấp và áp suất không quá cao so với điều kiện tiêu chuẩn được xem gần đúng là khí lý tưởng.

2

2. Biến trạng thái và phương trình trạng thái

Biến (thông số) trạng thái (*State variable*):

- Mỗi trạng thái của một chất khí được xác định bởi một tập hợp tính chất.
- Mỗi tính chất được đặc trưng bởi một đại lượng. Đại lượng này có trị số thay đổi theo trạng thái của chất khí được gọi là **biến trạng thái** hay **thông số trạng thái**.
- Biến trạng thái thường dùng: **Áp suất** (p), **Nhiệt độ** (T), **Thể tích** (V), **Mật độ phân tử** (n_0).

Phương trình trạng thái (*Equation of state*): là hệ thức giữa các biến trạng thái của một hệ, biểu diễn cách thức biến đổi trạng thái của hệ.

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

3

3. Nhiệt độ

Nhiệt độ biểu thị độ nóng của một vật khi tiếp xúc.

Cảm giác nóng, lạnh là chủ quan, do đó cần xây dựng **thang nhiệt độ** và **nhiệt kế** để đo nhiệt độ của một vật.

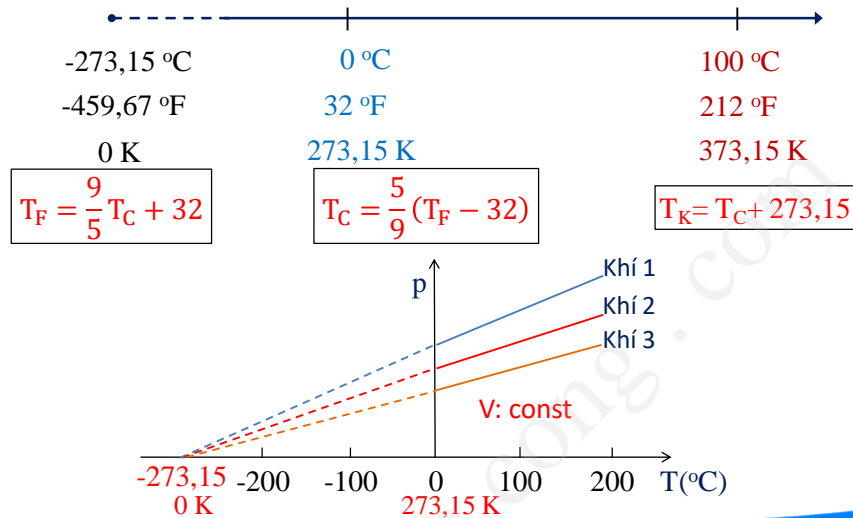
Nhiệt độ liên quan mức độ chuyển động của các phân tử bên trong hệ nên **nhiệt độ của một hệ phụ thuộc động năng của các phân tử chuyển động trong hệ**.

Định luật thứ 0 nhiệt động lực học: Nếu hai hệ nhiệt động lực học đang cân bằng nhiệt (cùng nhiệt độ) với hệ thứ ba, thì chúng cũng đang cân bằng nhiệt với nhau.

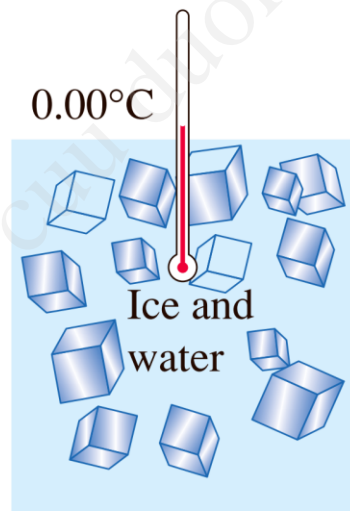
4

4. Thang nhiệt độ

Thang nhiệt độ (*Temperature Scales*): Nhiệt độ **Celsius** (°C, Bách phân), nhiệt độ **Fahrenheit** (°F), nhiệt độ **Kelvin** (K, Tuyệt đối)...



5



Kelvin temperatures are measured in kelvins ...

$T = 273.15 \text{ K}$ ◀ RIGHT!

... not “degrees” kelvin.

$T = 273.15 \text{ °K}$ ◀ WRONG

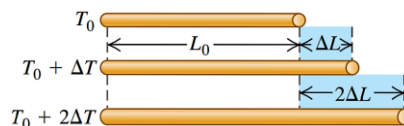
6

5. Giãn nở nhiệt

- Sự giãn dài (Linear expansion)

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T \rightarrow \boxed{L = L_0(1 + \alpha \Delta T)}$$

α (K⁻¹): Hệ số giãn dài

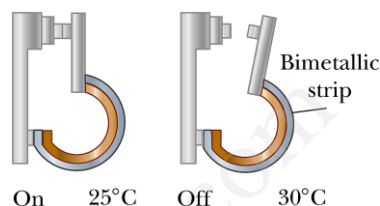


- Sự giãn khối (Volume expansion)

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T \rightarrow \boxed{V = V_0(1 + \beta \Delta T)}$$

β (K⁻¹): Hệ số giãn khối

$$\rightarrow \beta = 3\alpha$$



Ứng dụng bộ ngắt nhiệt

7

6. Áp suất chất khí

Áp suất chất khí là lực do chất khí tác dụng lên một đơn vị diện tích của thành bình theo phương vuông góc.

$$\boxed{p = \frac{F}{\Delta S}} \quad (\text{N/m}^2)$$

(F: lực tác dụng trên diện tích ΔS)

Đơn vị SI:

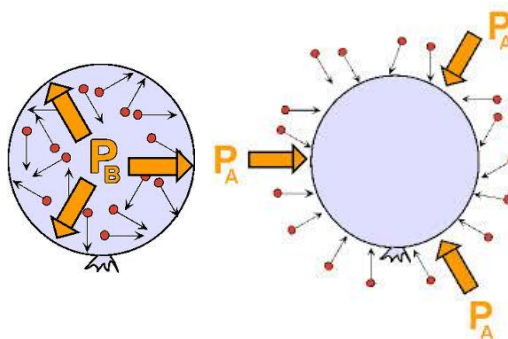
$$\text{N/m}^2 = \text{Pa} \text{ (Pascal)}$$

Đơn vị khác:

$$1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$$

$$\text{Standard atmosphere: } 1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 760 \text{ mmHg (torr)}$$

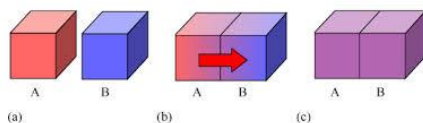
$$\text{Technical atmosphere: } 1 \text{ at} = 0,98066 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = 736 \text{ mmHg}$$



8

7. Nhiệt

Nhiệt, nhiệt lượng (*Heat, Quantity of heat*)



Khi hai vật nóng và lạnh tiếp xúc nhau, vật lạnh dần ấm lên và vật nóng nguội xuống đến khi 2 vật cân bằng nhiệt. Nguyên nhân là do quá trình truyền năng lượng từ vật nóng sang vật lạnh. Năng lượng đó gọi là **nhiệt**.

Nhiệt độ là biến trạng thái và **nhiệt lượng** là hàm quá trình.

Đơn vị SI của nhiệt lượng: **Joule (J)**

Đơn vị khác: **Calori (Cal)** là nhiệt lượng cần thiết để nhiệt độ của một gam nước lên thêm 1°C (từ $14,5^{\circ}\text{C}$ lên $15,5^{\circ}\text{C}$).

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

9

8. Nhiệt dung

Nhiệt dung riêng của một chất (*Specific heat*) là đại lượng có trị số bằng **nhiệt lượng cần thiết truyền cho một đơn vị khối lượng của chất đó để nhiệt độ tăng thêm 1 K**.

Gọi dQ là nhiệt lượng làm cho một chất khối lượng m tăng nhiệt độ dT :

$$dQ = mc \cdot dT \quad \rightarrow \quad \Delta Q = mc \cdot \Delta T$$

→ **Nhiệt dung riêng:** $c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (\text{J/kg.K})$

Nhiệt dung mol (*Molar heat capacity*): nhiệt dung ứng với 1 mol (μ : kg/mol).

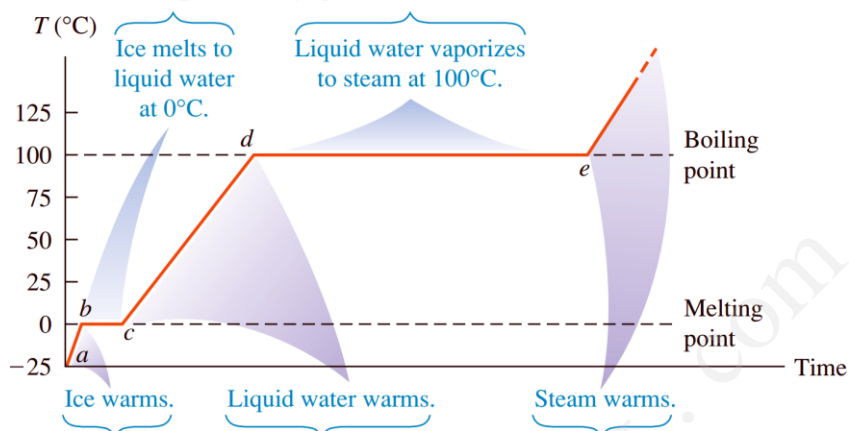
$$C = \mu c \quad (\text{J/mol.K})$$

→ **Nhiệt lượng hệ nhận vào:** $dQ = \frac{m}{\mu} C \cdot dT = nC \cdot dT$

$$\rightarrow \Delta Q = nC \cdot \Delta T$$

10

Phase of water changes. During these periods, temperature stays constant and the phase change proceeds as heat is added: $Q = +mL$.



Temperature of water changes. During these periods, temperature rises as heat is added: $Q = mc\Delta T$.

Water ($p=1\text{atm}$): Latent heat of fusion and vaporization

$$L_f = 3.33 \times 10^5 \text{ J/kg} ; L_v = 2.26 \times 10^6 \text{ J/kg}$$

11

9. Các định luật khí lý tưởng

Định luật Boyle (Mariotte)

$$T = \text{const} \Rightarrow PV = \text{const} \Rightarrow PV = P_0 V_0$$

Định luật Charles (Gay-Lussac)

$$P = \text{const} \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} \Rightarrow V = V_0 \frac{T_C + 273,15}{273,15} = V_0 (1 + \alpha T_C)$$

$$V = \text{const} \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0} \Rightarrow p = p_0 (1 + \alpha T_C) \quad (\alpha = \frac{1}{273,15})$$

Định luật Dalton về áp suất riêng phần của hỗn hợp khí

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i$$

p : áp suất của hỗn hợp khí

p_i : áp suất riêng phần khí i

12

10. Phương trình trạng thái khí lý tưởng

Định luật khí lý tưởng Clapeyron

Thực nghiệm chứng tỏ áp suất khí p:

1. Tỷ lệ với số mol n
2. Tỷ lệ với nhiệt độ tuyệt đối T
3. Tỷ lệ nghịch với thể tích V

$$p = R \frac{nT}{V}$$

$$\Rightarrow pV = \frac{M}{\mu} RT = \frac{N}{N_A} RT = NkT \quad \Rightarrow \quad p = \frac{N}{V} kT = n_0 kT$$

M: Khối lượng của chất khí (kg);

μ : Khối lượng mol của chất khí (kg/mol);

$n = M/\mu$: Số mol khí; N: Số phân tử khí; n_0 : mật độ phân tử (m^{-3});

$R \approx 8,31$ (J/mol.K) : Hằng số khí lý tưởng;

$N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23}$ (mol^{-1}) : Hằng số Avogadro;

$k = R/N_A \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ (J/K) : Hằng số Boltzmann.

13

11. Thuyết động học phân tử về khí lý tưởng

Các giả định về khí lý tưởng:

1. Chất khí chứa một số rất lớn các phân tử, mỗi phân tử có khối lượng xác định m.
2. Mỗi phân tử như chất điểm có kích thước rất nhỏ so với khoảng cách trung bình giữa chúng.
3. Các phân tử chuyển động ngẫu nhiên và tuân theo định luật chuyển động Newton.
4. Các phân tử không tương tác nhau (hấp dẫn, điện từ), va chạm nhau và với thành bình là va chạm tuyệt đối đàn hồi.
5. Thành bình là vật rắn khối lượng rất lớn so với phân tử và đứng yên.

14

12. Thiết lập phương trình cơ bản khí lý tưởng

Xét khí lý tưởng gồm N phân tử đơn nguyên tử khối lượng m trong bình lập phương cạnh L .

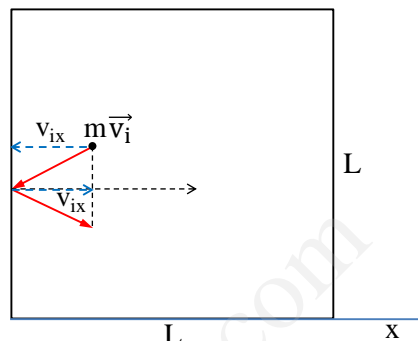
Xét phân tử i va chạm thành trái:

- Độ biến thiên động lượng của phân tử i sau 1 lần va chạm thành trái: $\Delta p_x = mv_{ix} - (-mv_{ix}) = 2mv_{ix}$

- Thời gian giữa 2 lần va chạm thành trái: $\Delta t = 2L/v_{ix}$

- Lực trung bình F_i do phân tử i tác động lên thành trái:

- Lực trung bình F do toàn bộ N phân tử tác động lên thành trái:



$$F_i = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{mv_{ix}^2}{L}$$

$$F = \sum_{i=1}^N F_i = \frac{m}{L} N \overline{v_x^2}$$

15

12. Thiết lập phương trình cơ bản khí lý tưởng (2)

- Do sự bình đẳng của các phương

$$\rightarrow \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2} \Rightarrow \overline{v_x^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$$

$$\rightarrow F = \frac{Nm\overline{v^2}}{3L}$$

\Rightarrow Áp suất p của chất khí:

$$p = \frac{F}{S} = \frac{Nm\overline{v^2}}{3L^3} = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V} = \frac{2}{3}n_0 \frac{m\overline{v^2}}{2} \Rightarrow \boxed{p = \frac{2}{3}n_0 \bar{w}_k}$$

- Theo PT trạng thái khí lý tưởng: $p = n_0 kT$

\Rightarrow Động năng tịnh tiến trung bình của phân tử:

$$\boxed{\bar{w}_k = \frac{3}{2}kT}$$

16

13. Phương trình cơ bản của khí thực

Chất khí trong thực tế không thỏa mãn đầy đủ điều kiện của khí lý tưởng (phân tử có kích thước và có tương tác hấp dẫn và điện từ giữa các phân tử) được gọi là khí thực. Phương trình trạng thái khí lý tưởng không thể áp dụng cho các khí ở áp suất cao hay nhiệt độ thấp.

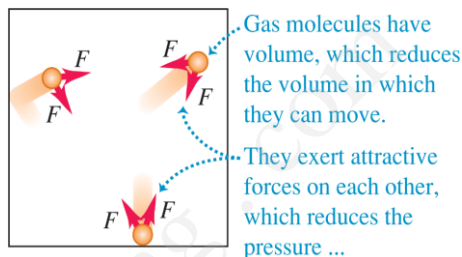
Phương trình Van der Waals

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

a, b : hằng số phụ thuộc loại khí.

a phụ thuộc lực tương tác hấp dẫn của các phân tử.

b đặc trưng thể tích của 1 mol phân tử.



Ứng với 1 mol khí thực:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$