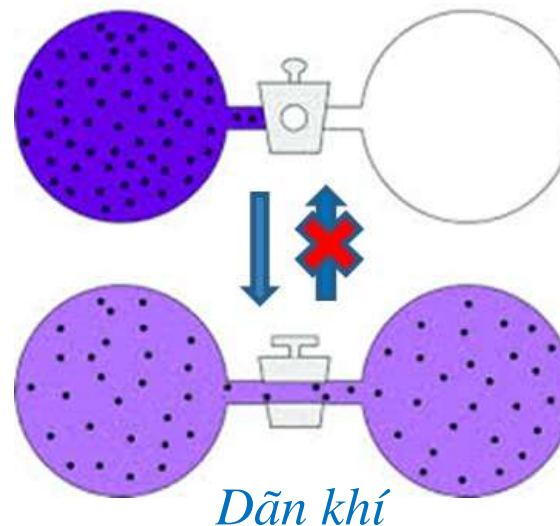
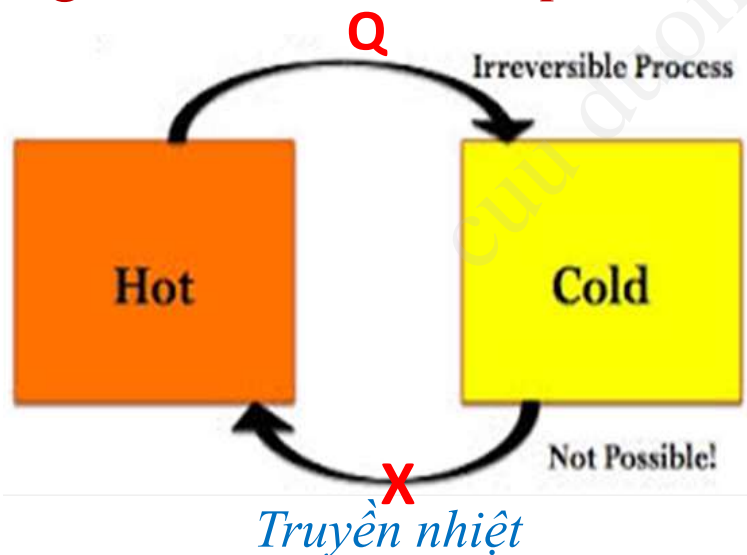


Những hạn chế của nguyên lý thứ nhất

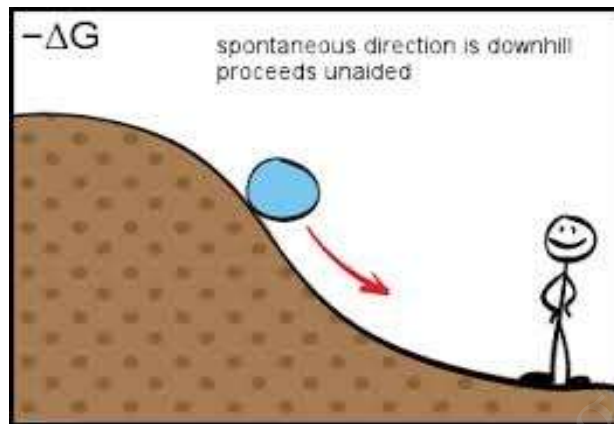
Quá trình động lực học trong tự nhiên **chỉ diễn tiến tự phát** theo **một chiều nhất định** mà không theo chiều ngược lại dù chiều ngược này không vi phạm nguyên lý I. *Thí dụ: Ly nước nóng dần nguội đi nhưng không tự nó nóng lên; Hòn đá từ trên cao rơi xuống đất nhưng không tự cất lên cao; Giọt mực hòa vào ly nước nhưng không tự lại thành giọt mực ban đầu.*

→ Quá trình động lực học trong tự nhiên là **quá trình không thuận nghịch** (*Irreversible process*).

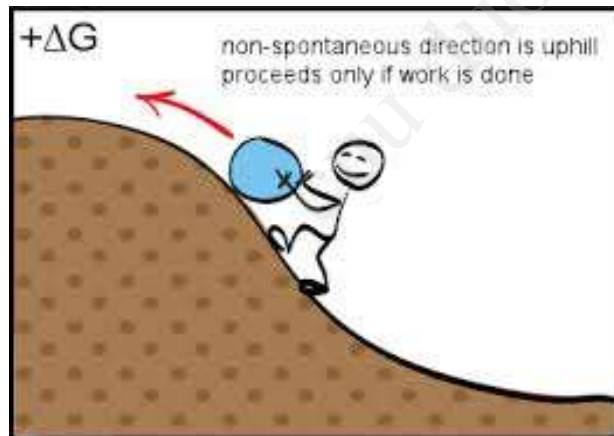


Những hạn chế của nguyên lý thứ nhất

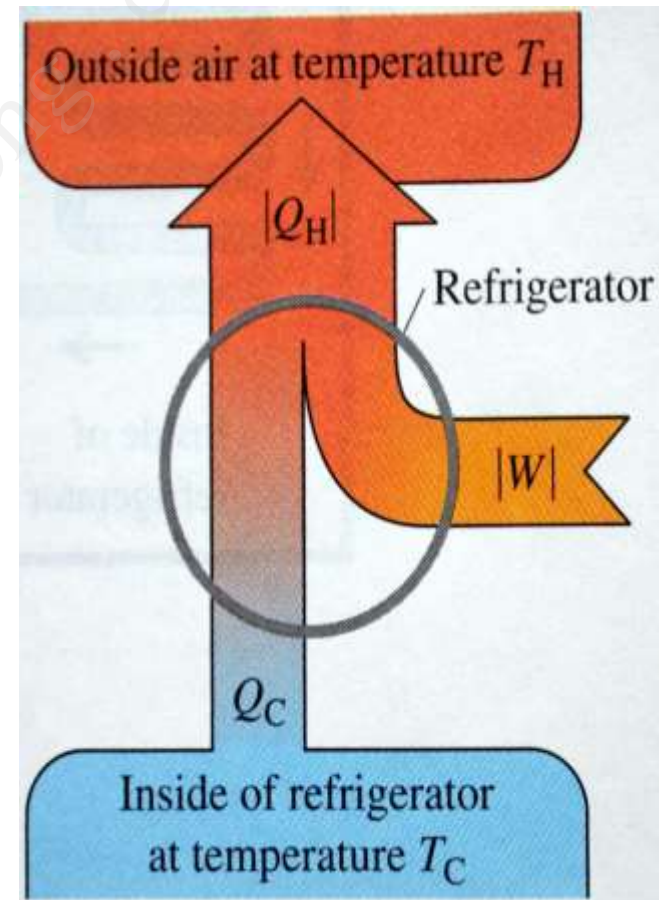
Quá trình không tự phát chỉ có thể xảy ra khi có tác động từ bên ngoài hệ. *Thí dụ lấy nhiệt từ nguồn lạnh truyền cho nguồn nóng.*



Quá trình tự phát



Quá trình không tự phát



Quá trình không tự phát

Những hạn chế của nguyên lý thứ nhất

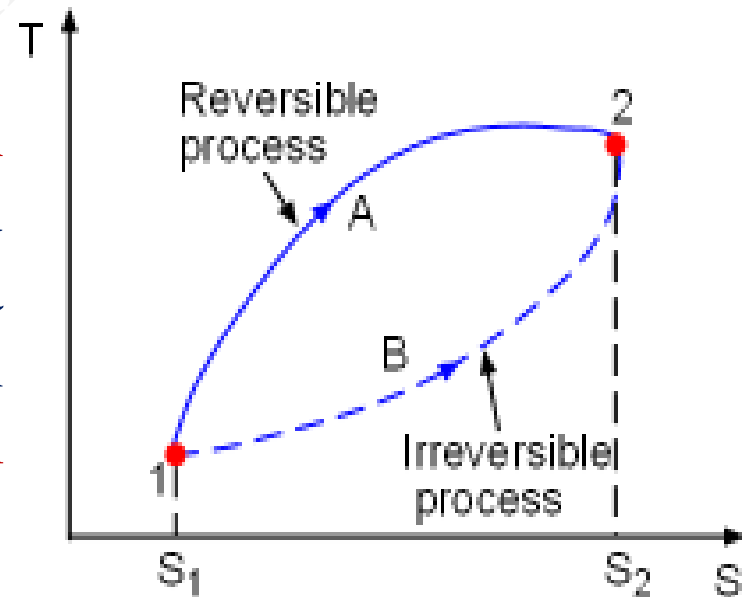
1. Nguyên lý I không chỉ ra chiều tự phát của quá trình tự nhiên.
2. Không phân biệt chất lượng (hiệu quả) của nhiệt khi lấy từ nguồn nhiệt độ cao và từ nguồn nhiệt độ thấp hơn.
3. Không phân biệt sự khác nhau giữa công và nhiệt: Công có thể biến đổi hoàn toàn thành nhiệt nhưng **nhiệt không thể biến đổi hoàn toàn thành công** mà phải truyền một phần nhiệt ra môi trường xung quanh.

Nguyên lý II bổ sung, khắc phục những hạn chế của nguyên lý I để chỉ ra chiều diễn tiến của quá trình động lực học, chỉ ra giới hạn của hiệu suất động cơ nhiệt và giới hạn năng lượng tối thiểu cung cấp cho máy lạnh...

+ Quá trình thuận nghịch (Reversible process)

Quá trình biến đổi của hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 được gọi là **quá trình thuận nghịch** khi có thể tiến hành theo chiều ngược lại, **hệ đi qua các trạng thái trung gian như trong quá trình thuận**.

Quá trình thuận nghịch (lý tưởng, biến đổi chậm) **cũng là quá trình cân bằng**. Với quá trình thuận nghịch, sau khi tiến hành quá trình thuận và quá trình nghịch, hệ trở về trạng thái ban đầu thì **môi trường xung quanh bị biến đổi**.



$$W_{2 \rightarrow 1} = W'_{1 \rightarrow 2} ; Q'_{1 \rightarrow 2} = Q_{2 \rightarrow 1} ; \Delta U = 0$$

+ Quá trình không thuận nghịch (Irreversible process)

Quá trình **không thuận nghịch**, là quá trình biến đổi mà **khi tiến hành theo chiều ngược lại hệ không thể đi qua đầy đủ các trạng thái trung gian** như trong quá trình thuận.

Với quá trình **không thuận nghịch**, sau khi tiến hành quá trình thuận và nghịch trở về trạng thái đầu thì **môi trường xung quanh bị biến đổi**.

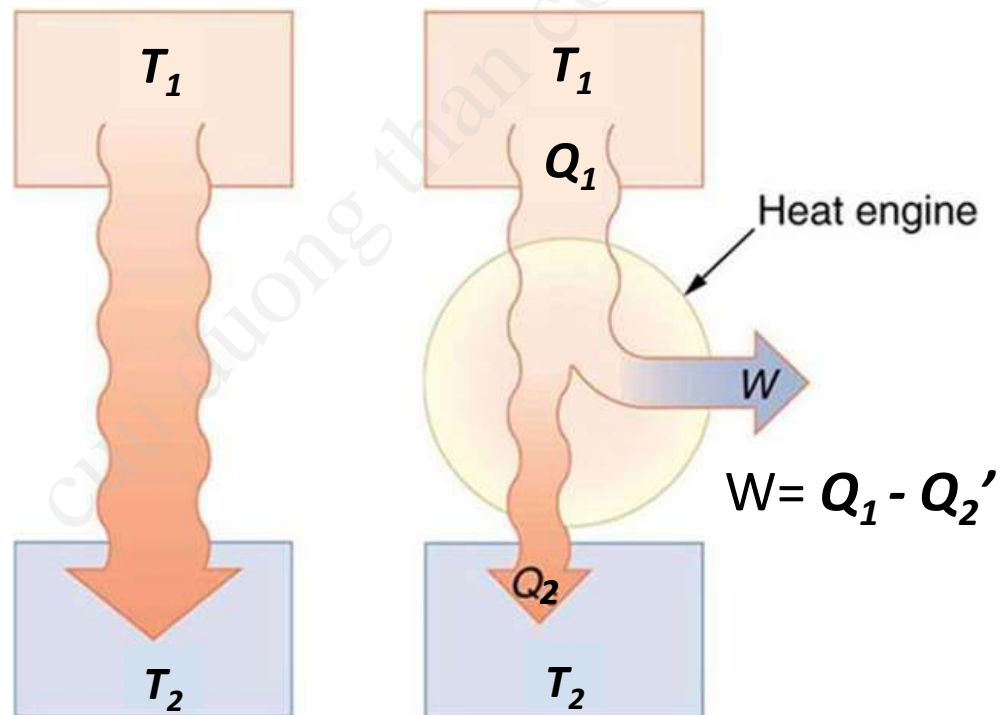
$$W_{2 \rightarrow 1} \neq W'_{1 \rightarrow 2} ; Q'_{1 \rightarrow 2} \neq Q_{2 \rightarrow 1}$$

Quá trình tự nhiên là quá trình không thuận nghịch, **là quá trình không cân bằng**. *Thí dụ: Quá trình truyền nhiệt; Quá trình có ma sát; Dẫn nổ khí trong chân không; Pha trộn 2 chất khác nhau...*

1. Động cơ nhiệt (Heat engine)

Động cơ nhiệt là hệ hoạt động tuần hoàn, **biến đổi nhiệt năng thành công cơ học**.

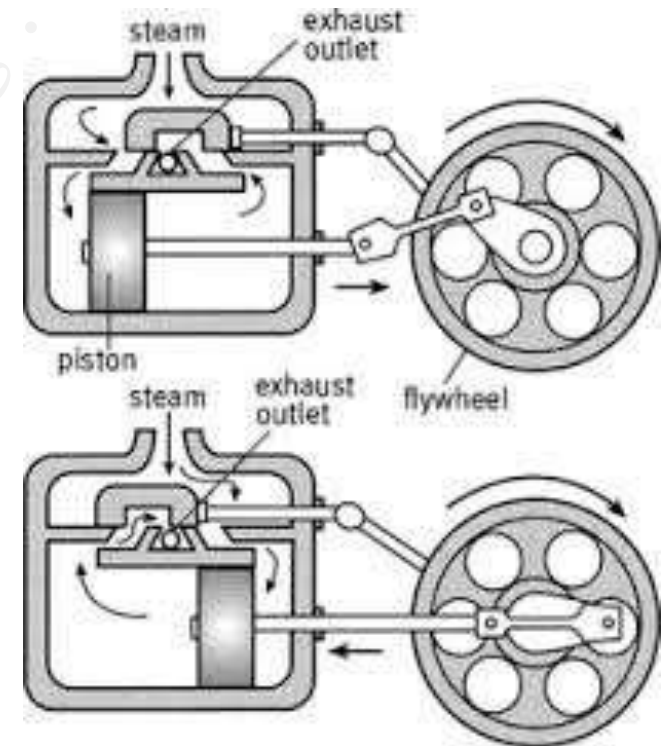
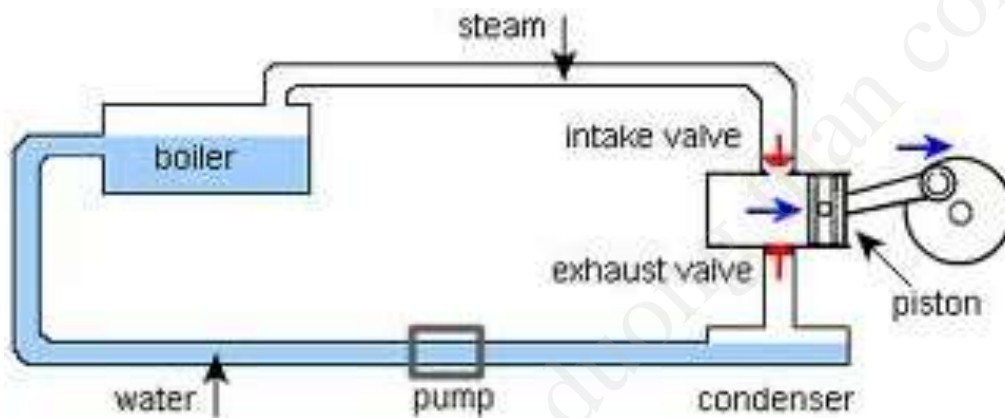
Tác nhân nhiệt (working substance) nhận nhiệt Q_1 từ nguồn nóng T_1 , sinh công W' và tỏa nhiệt còn lại Q_2' cho nguồn lạnh T_2 .



Động cơ nhiệt thường tỏa nhiệt ra môi trường nhiều hơn biến thành công.

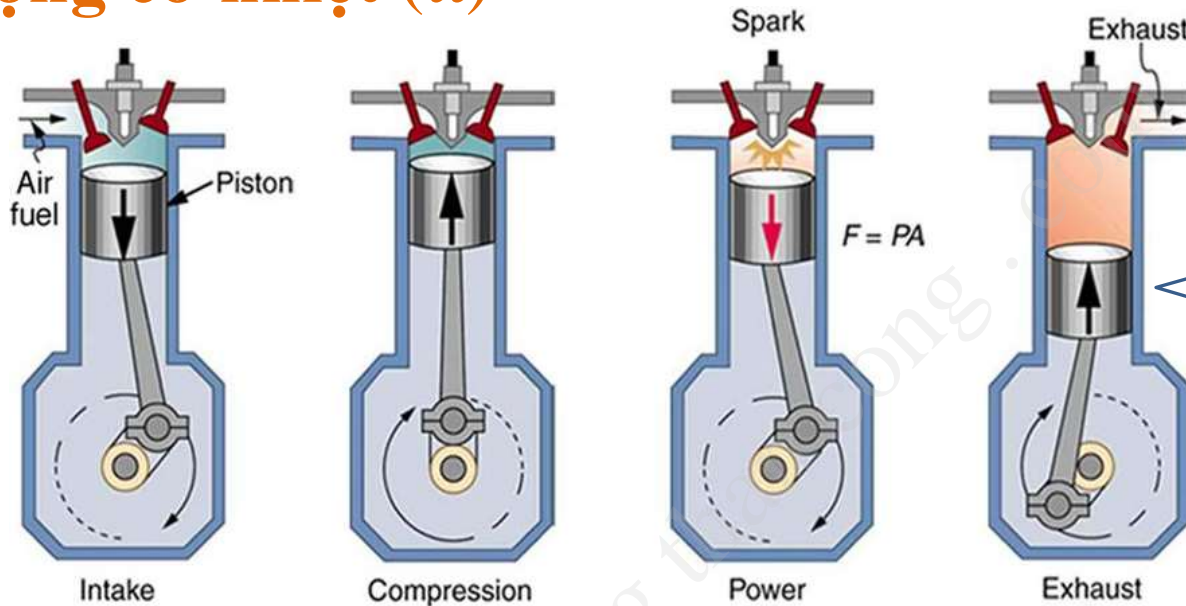
1. Động cơ nhiệt (tt)

Tác nhân nhiệt: Hơi nước trong động cơ hơi nước; hỗn hợp khí đốt trong động cơ đốt trong...



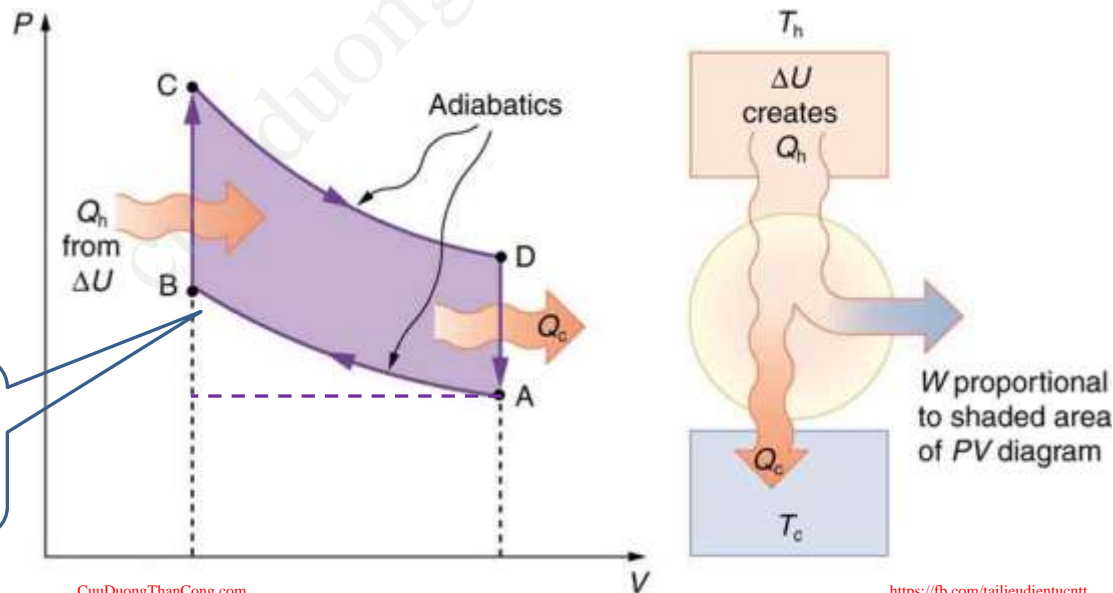
Động cơ hơi nước

1. Động cơ nhiệt (tt)



Động cơ đốt
trong 4 thì

Chu trình
Otto



1. Động cơ nhiệt (tt)

+ **Hiệu suất** nhiệt (Thermal efficiency) η của động cơ nhiệt:

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} \quad (\times 100\%)$$

Theo nguyên lý I: $\Delta U = 0 \Rightarrow W' = Q_1 - Q'_2$

$$\Rightarrow \eta = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1}$$

$$Q_1 \text{ và } Q'_2 > 0 \Rightarrow \eta < 1$$

2. Máy làm lạnh (Refrigerator)

+ Ngược chiều với động cơ nhiệt, **máy làm lạnh** là hệ hoạt động tuần hoàn **thu nhiệt từ nguồn lạnh truyền cho nguồn nóng**.

Tác nhân nhiệt (chất làm lạnh) nhận công W , nhận nhiệt Q_2 từ nguồn lạnh T_2 và tỏa nhiệt Q_1 cho nguồn nóng T_1 .

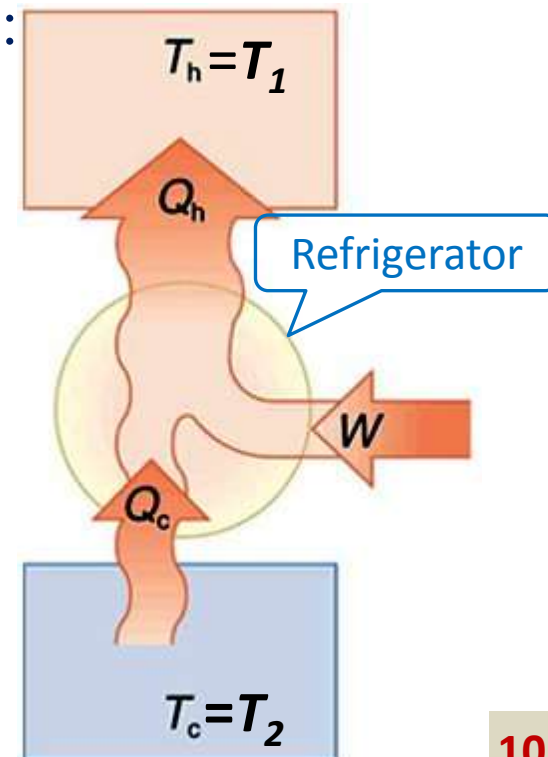
+ Hệ số làm lạnh ε (Coefficient of performance):

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W}$$

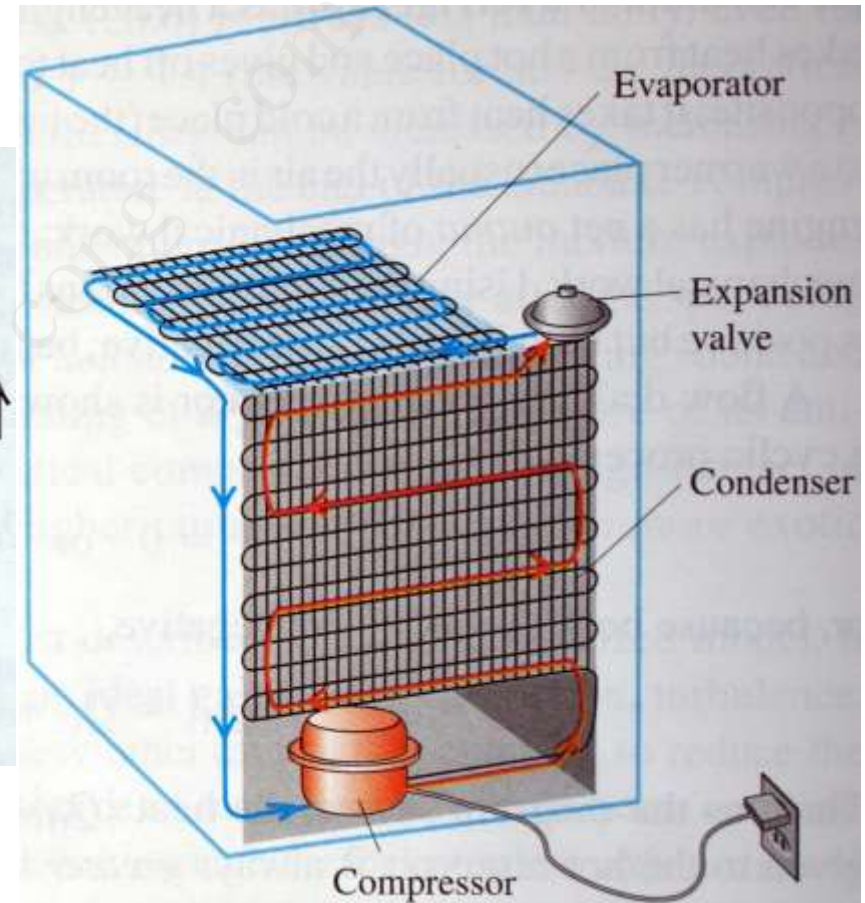
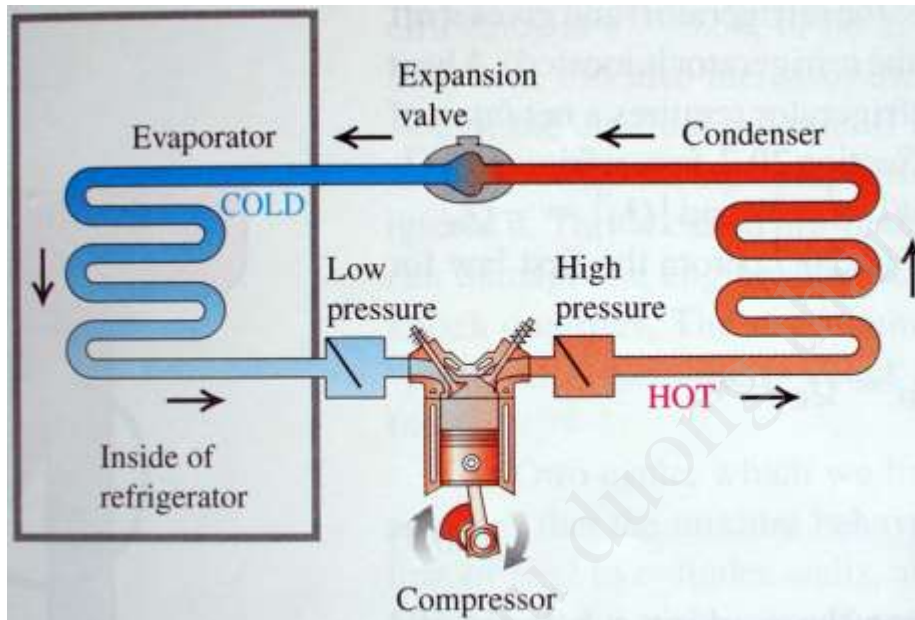
$$\Delta U = 0 \Rightarrow W + Q_2 = Q_1'$$

$$\Rightarrow \varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2}$$

(ε thường lớn hơn 1)

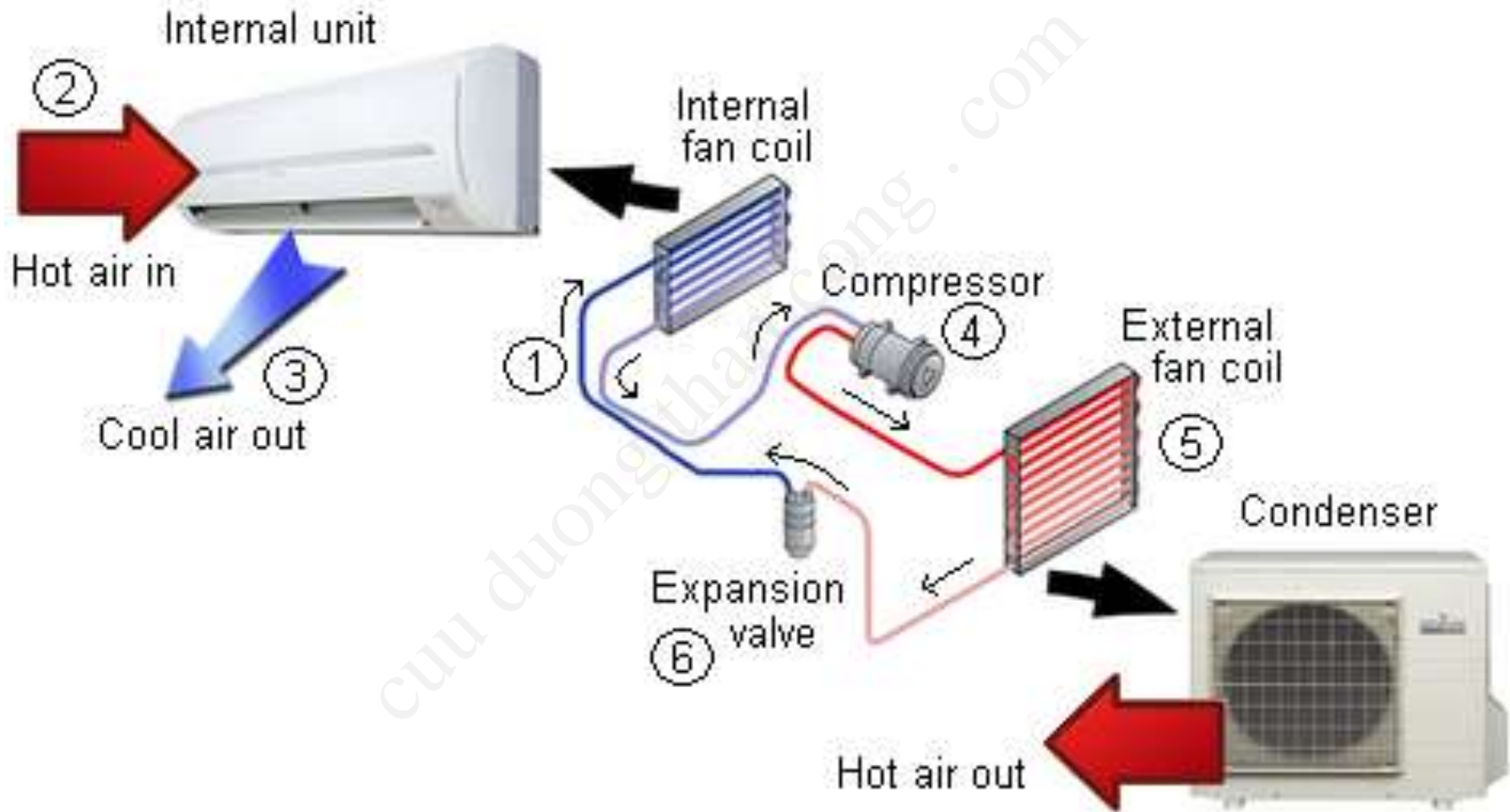


2. Máy làm lạnh (tt)



Tủ lạnh

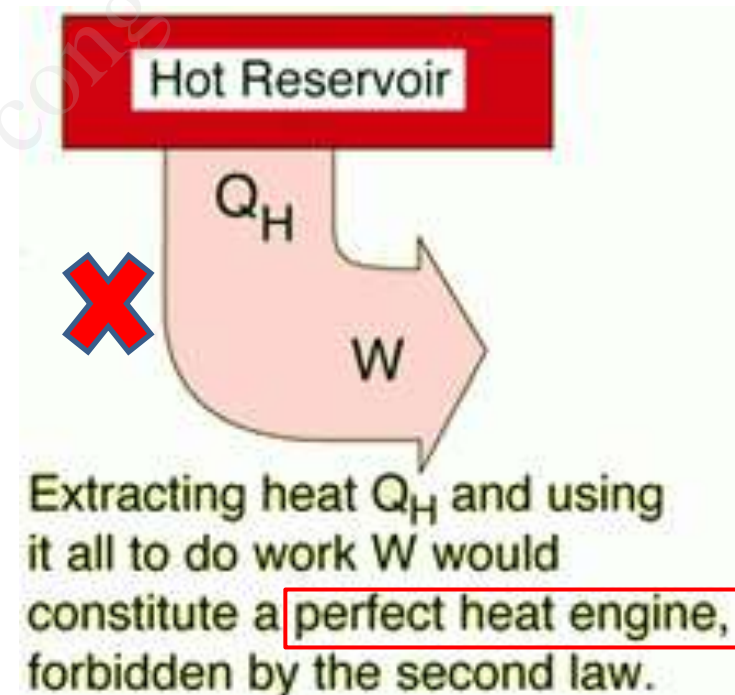
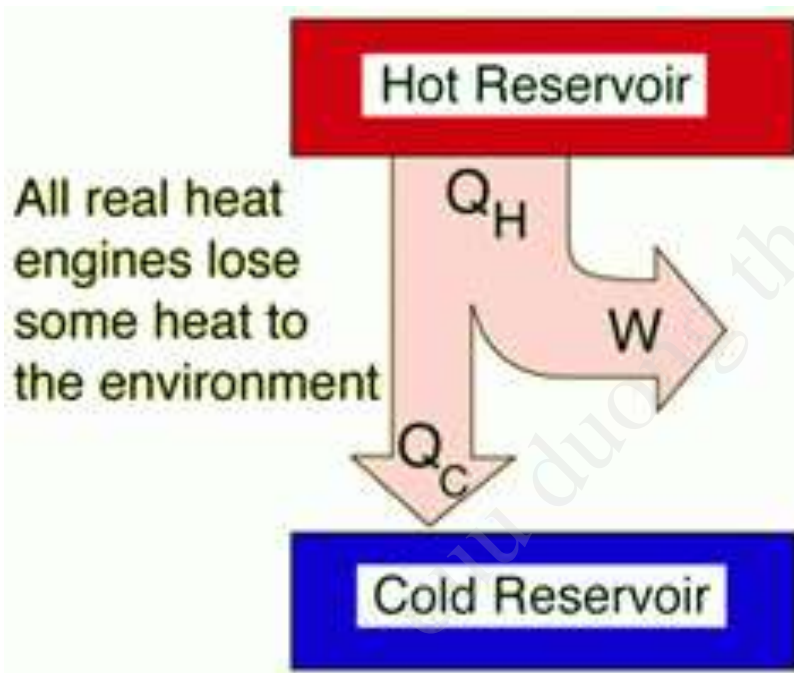
2. Máy làm lạnh (tt)



Máy điều hòa không khí

3. Phát biểu nguyên lý II

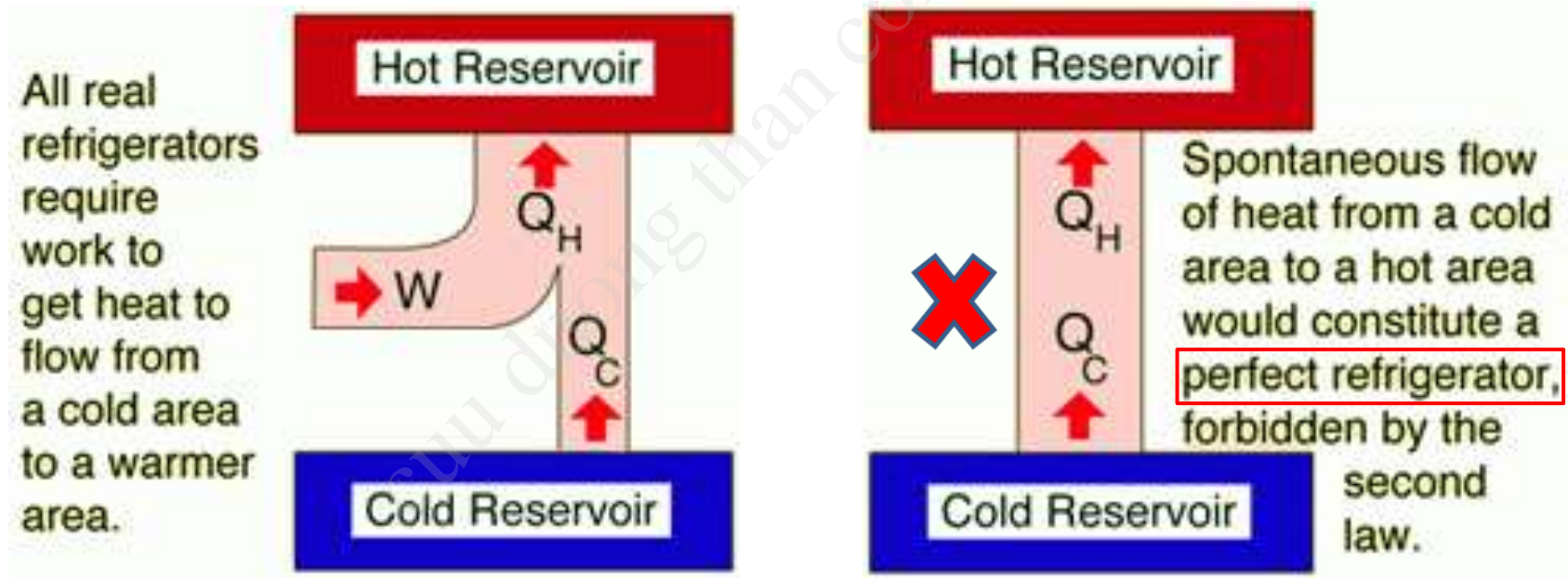
+ **Phát biểu của Kelvin - Plank:** Không thể chế tạo được động cơ nhiệt hoạt động tuần hoàn mà nhiệt thu được từ một nguồn nhiệt được biến đổi hoàn toàn thành công.



+ Không thể biến đổi nhiệt hoàn toàn thành công nghĩa là **không thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại II** (*Perfect engine*).

3. Phát biểu nguyên lý II (tt)

+ **Phát biểu của Clausius:** Không thể chế tạo được máy lạnh hoạt động tuần hoàn mà kết quả duy nhất là truyền nhiệt từ vật lạnh sang vật nóng hơn.

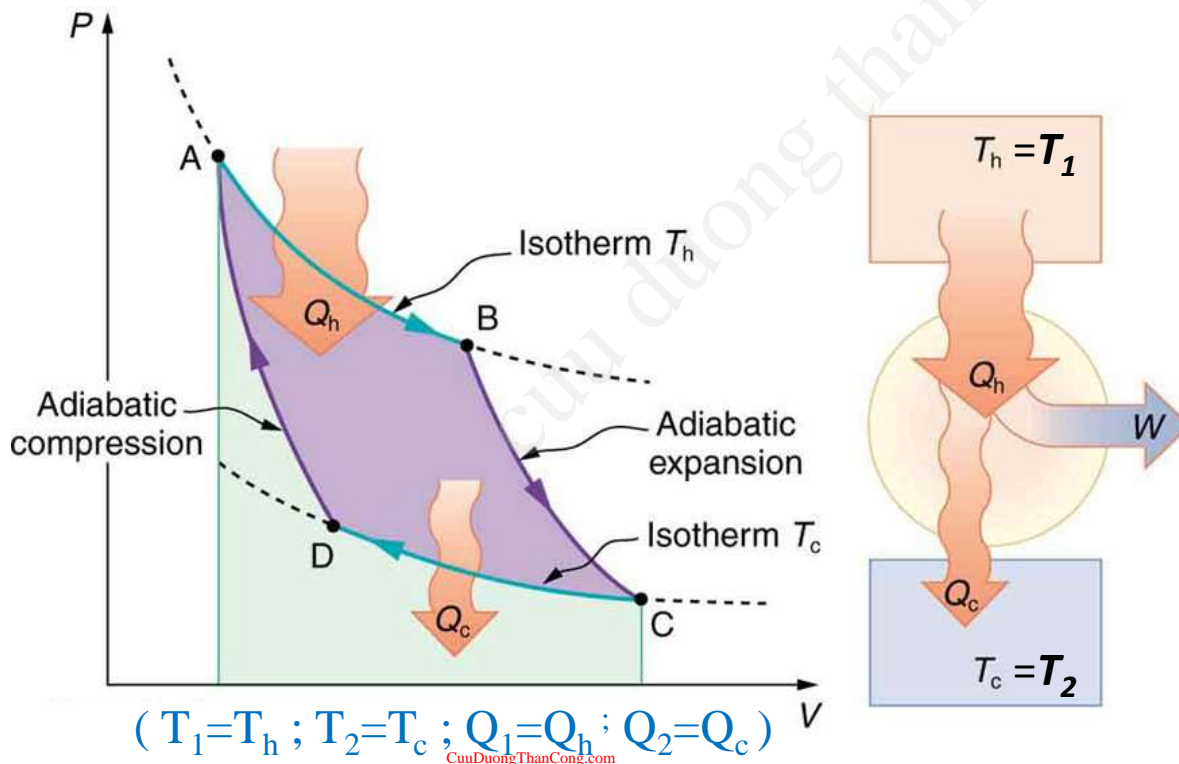


+ Không thể chế tạo được máy lạnh hoàn hảo (*Perfect refrigerator*).

4. Chu trình Carnot

Chu trình Carnot gồm 2 quá trình đẳng nhiệt thuận nghịch và 2 quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch.

+ **Động cơ nhiệt Carnot:** Tác nhân nhiệt là khí lý tưởng trong cylinder biến đổi theo chiều quay kim đồng hồ, nhận nhiệt Q_1 từ nguồn nóng T_1 , sinh công W và tỏa nhiệt Q_2 cho nguồn lạnh T_2 .



Các quá trình:

1. A→B: giãn đẳng nhiệt, nhận nhiệt Q_1 từ nguồn nóng T_1
2. B→C: giãn đoạn nhiệt, giảm nhiệt độ đến T_2
3. C→D: nén đẳng nhiệt, tỏa nhiệt Q_2 cho nguồn lạnh T_2
4. D→C: nén đoạn nhiệt, tăng nhiệt độ từ T_2 lên T_1

4. Chu trình Carnot (tt)

+ **Hiệu suất động cơ nhiệt Carnot:**

1) Quá trình giãn đẳng nhiệt A→B: $Q_1 = \frac{M}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$

2) Quá trình nén đẳng nhiệt C→D: $Q'_2 = \frac{M}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$

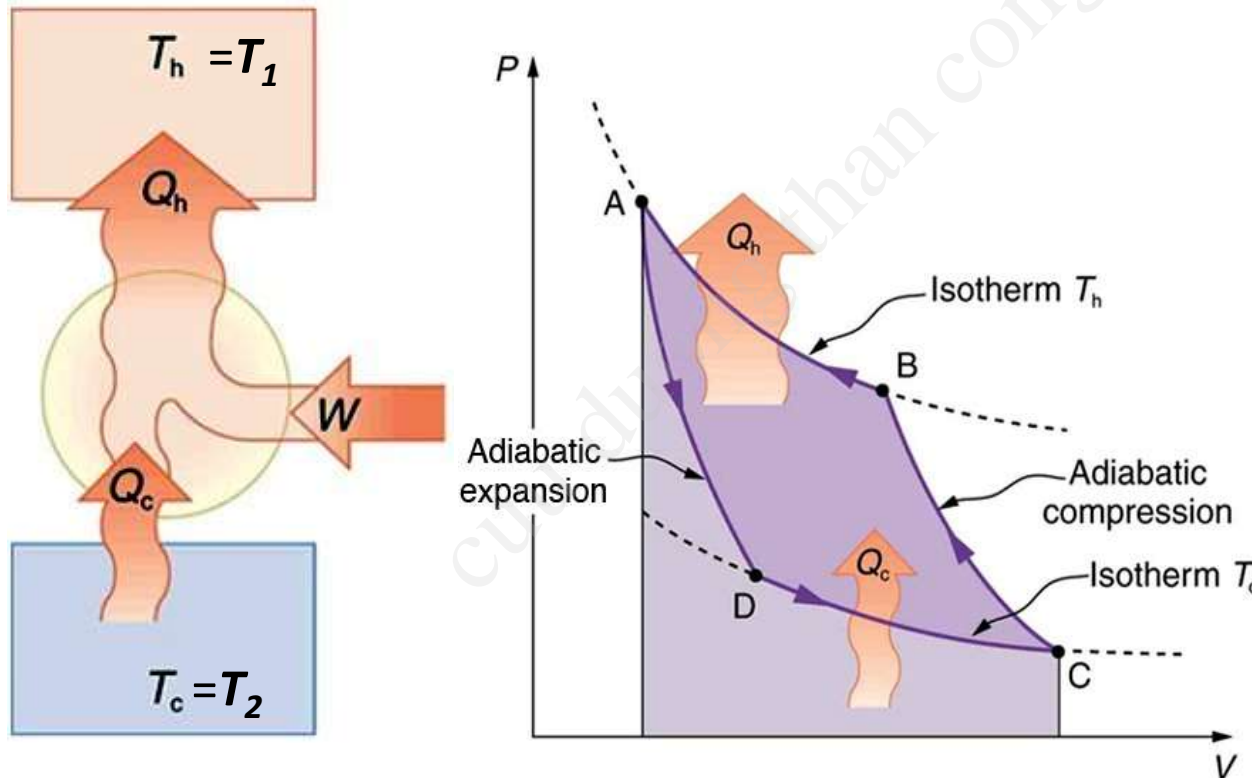
3) Đoạn nhiệt B→C: $T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$
4) Đoạn nhiệt D→A: $T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$ $\Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$

$$\Rightarrow \eta_C = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

+ **Hiệu suất động cơ Carnot** chỉ phụ thuộc nhiệt độ nguồn nóng và lạnh. **Hiệu suất càng lớn khi hiệu nhiệt độ 2 nguồn càng lớn.**

4. Chu trình Carnot (tt)

Máy lạnh Carnot: Tác nhân nhiệt là khí lý tưởng trong cylinder nhận công W , biến đổi ngược chiều quay kim đồng hồ, nhận nhiệt Q_2 từ nguồn lạnh và tỏa nhiệt Q_1 cho nguồn nóng.



$$(T_1 = T_h ; T_2 = T_c ; Q_2 = Q_c ; Q_1 = Q_h)$$

Các quá trình:

1. $A \rightarrow D$: giãn đoạn nhiệt, giảm nhiệt độ từ T_1 đến T_2
2. $D \rightarrow C$: giãn đẳng nhiệt, thu nhiệt Q_2 từ nguồn lạnh T_2
3. $C \rightarrow B$: nén đoạn nhiệt, tăng nhiệt độ lên T_1
4. $B \rightarrow A$: nén đẳng nhiệt, tỏa nhiệt Q_1 cho nguồn nóng

4. Chu trình Carnot (tt)

+ Hệ số làm lạnh Carnot:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q'_1 - Q_2}$$

Thay biểu thức:

- Q_2 : nhiệt nhận vào từ nguồn lạnh;
- Q'_1 : nhiệt tỏa ra cho nguồn nóng

$$\Rightarrow \varepsilon_c = \frac{Q_2}{Q'_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Khi hiệu nhiệt độ 2 nguồn nhiệt nóng, lạnh càng nhỏ thì hệ số làm lạnh Carnot càng lớn (càng ít tổn năng lượng cung cấp).

5. Định lý Carnot

- + Hiệu suất của tất cả động cơ nhiệt hoạt động giữa 2 nguồn nhiệt như nhau đều nhỏ hơn hiệu suất của động cơ Carnot.
- + Hiệu suất của tất cả động cơ Carnot hoạt động giữa 2 nguồn nhiệt như nhau đều bằng nhau, không phụ thuộc tác nhân nhiệt.

$$\eta_{bất kỳ} \leq \eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Tương tự cho
máy lạnh:

$$\varepsilon_{bất kỳ} \leq \varepsilon_C = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Kết luận:

- Nhiệt không thể biến đổi hoàn toàn thành công.
- Hiệu suất càng cao khi hiệu nhiệt độ 2 nguồn nhiệt càng lớn. Nhiệt lấy từ nguồn có nhiệt độ càng cao thì càng hiệu quả.
- Để nâng cao hiệu suất của động cơ: Tăng nhiệt độ nguồn nóng, giảm nhiệt độ nguồn lạnh; Chế tạo động cơ gần với động cơ Carnot; Giảm thất thoát nhiệt nhận từ nguồn nóng và giảm thiểu các ma sát.

6. Biểu thức định lượng của nguyên lý II

+ Trường hợp hệ trao đổi nhiệt với 2 nguồn nhiệt:

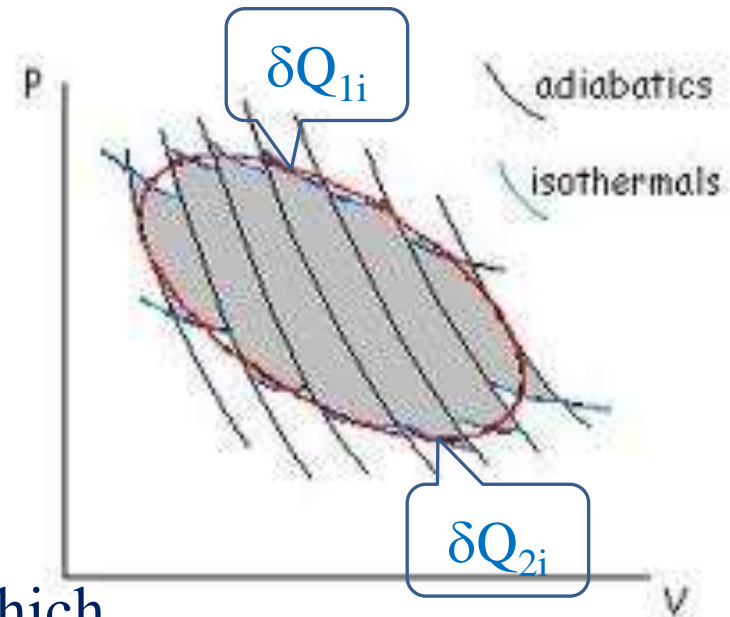
$$\eta \leq \eta_C \Rightarrow 1 - \frac{Q_2'}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow -\frac{Q_2'}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

+ Trường hợp chu trình bất kỳ có thể chia thành n chu trình Carnot:

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta Q_{2i}}{T_{2i}} \leq 0$$

$$\Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Biểu thức định lượng của nguyên lý II



- Dấu = ứng với chu trình thuận nghịch.
- Dấu < ứng với chu trình không thuận nghịch.

7. Hàm Entropy

+ Xét chu trình gồm 2 quá trình thuận nghịch 1a2 và 2b1:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T} = \text{Const}$$

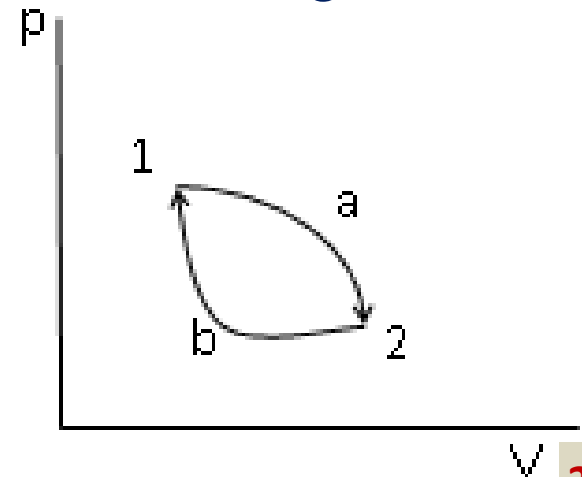
$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$: chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và cuối, không phụ thuộc đường đi.

→ Định nghĩa: độ biến thiên hàm Entropy S có trị số bằng tích phân $\frac{\delta Q}{T}$ từ trạng thái đầu đến cuối theo quá trình thuận nghịch:

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

Dạng vi phân của entropy:

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



7. Hàm Entropy (tt)

Tính chất của hàm Entropy S:

- + **S là hàm trạng thái**. S xác định ở mỗi trạng thái, không phụ thuộc quá trình.
- + **S có tính cộng được**:
 - ΔS của một quá trình bằng tổng ΔS_i trong từng đoạn của quá trình đó.
 - ΔS của một hệ bằng tổng ΔS_i của từng thành phần của hệ.

$$\Delta S = \sum_{i=1}^N \Delta S_i$$

- + $S_2 = S_1 + \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow S$ được xác định sai khác một hằng số cộng.

Thường chọn gốc của S ở $T = 0 \text{ } ^\circ\text{K}$. Đơn vị: J/K

8. Biểu diễn nguyên lý II dưới dạng hàm Entropy

Xét chu trình gồm quá trình 1a2 không thuận nghịch và 2b1 thuận nghịch:

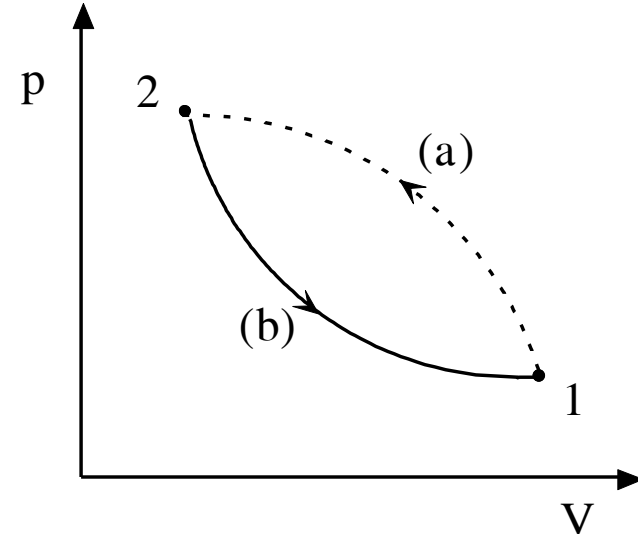
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a2(ktn)} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1(tn)} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Quá trình 2b1 thuận nghịch nên: $\int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}$

$$\Rightarrow \int_{1a2(ktn)} \frac{\delta Q}{T} < \int_{1b2(tn)} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S_{12}$$

Biểu diễn nguyên lý II dưới dạng hàm S:

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}} \quad \text{Dạng vi phân: } dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$



- Dấu = ứng với quá trình thuận nghịch.
- Dấu > ứng với quá trình không thuận nghịch.

9. Nguyên lý tăng Entropy

+ Đối với hệ cô lập $\delta Q=0$:

$$\text{Từ } dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS \geq 0 \text{ hay } \Delta S \geq 0$$

Nếu quá trình không thuận nghịch: $\Delta S > 0$

Suy ra:

- Các quá trình nhiệt động thực tế (không thuận nghịch) diễn ra trong hệ cô lập **entropy luôn luôn tăng**.
- Một hệ cô lập không thể hai lần đi qua một trạng thái nên còn gọi là **nguyên lý tiến hóa**. (*Không ai có thể tắm hai lần trên cùng một dòng sông*)
- **Entropy của hệ đạt giá trị cực đại** khi hệ đạt đến **trạng thái cân bằng** (ngừng biến đổi).

10. Độ biến thiên Entropy của khí lý tưởng

Tính độ biến thiên Entropy của các quá trình cân bằng:

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

1) Quá trình đoạn nhiệt:

$$\delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow S = S_0 : \text{không đổi}$$

2) Quá trình đẳng nhiệt:

$$T = T_0 : \text{hằng} \Rightarrow$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{M}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3) Quá trình cân bằng bất kỳ:

$$\text{Từ nguyên lý I: } \delta Q = dU - \delta A = \frac{M}{\mu} C_V dT + \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V} dV$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{M}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{M}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{\mu} C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + \frac{M}{\mu} C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Suy ra biểu thức ΔS cho quá trình đẳng tích, đẳng áp, đẳng nhiệt.