

Chương 5

KHÍ LÝ TƯỞNG

7.1 MỘT SỐ KHÁI NIỆM

7.1.1. Khí lý tưởng

Lực tương tác giữa các phân tử tạo thành chất khí không đáng kể

Kích thước các phân tử không đáng kể và có thể bỏ qua.

7.1.2. Thông số trạng thái

Nhiệt độ (t, T)

Theo quan điểm cổ điển, nhiệt độ đặc trưng mức độ nóng lạnh của một vật, thang đo nhiệt thường sử dụng là: thang nhiệt độ bách phân (Celsius): $t^{\circ}\text{C}$ hoặc thang nhiệt độ tuyệt đối (Kelvin): $T^{\circ}\text{K}$.

Liên hệ giữa thang nhiệt độ Kelvin và thang nhiệt độ Celsius là: $T^{\circ}\text{K} = t^{\circ}\text{C} + 273$. Như vậy nhiệt độ -273°C ứng với 0°K và trong thang nhiệt độ Kelvin không có nhiệt độ âm, do đó thang nhiệt độ này còn được gọi là thang nhiệt độ tuyệt đối.

Áp suất (p):

Lực nén trên đơn vị diện tích vuông góc với lực nén

$$p = \frac{F}{S}$$

Thể tích (v)

Miền không gian mà các phân tử khí chuyển động, đối với khí lý tưởng thể tích của bình chứa là thể tích của khối khí.

7.2. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

7.2.1. Phương trình trạng thái

$$pV = \frac{M}{\mu} RT$$

*M là khối lượng của chất khí mà ta đang xét tính theo kg.
 μ (kg) là khối lượng của một kilomol chất khí đó.*

(ví dụ O_2 có $=32 \text{ Kg/Kmol}$)

V là thể tích của khối khí đang xét, tính theo đơn vị m^3 .

Hằng số $R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ (J/kmol.}^\circ\text{K)}$ được gọi là hằng số khí lý tưởng.

T là nhiệt độ của khối khí theo thang nhiệt độ tuyệt đối $^\circ\text{K}$.

7.2.2. Một số trường hợp riêng

Quá trình đẳng nhiệt ($T = \text{const}$):

$$pV = \text{const}$$

(định luật Boyle-Mariotte)

Quá trình đẳng áp ($p = \text{const}$):

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

(định luật Gay-Lussac)

Quá trình đẳng tích ($V = \text{const}$):

$$\frac{p}{T} = \text{const}$$

(định luật Charles)

7.3. THUYẾT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ CÁC CHẤT KHÍ

7.3.1. Nội dung

Thuyết này là một trong những thuyết đầu tiên của chất khí gồm các giả thiết sau:

- Các chất khí được tạo thành từ các phân tử khí
- Phân tử khí chuyển động không ngừng và có kích thước rất nhỏ
- Các phân tử khí không tương tác với nhau trừ khi va chạm
- Va chạm giữa các phân tử khí với nhau và giữa các phân tử khí với thành bình là va chạm đàn hồi.

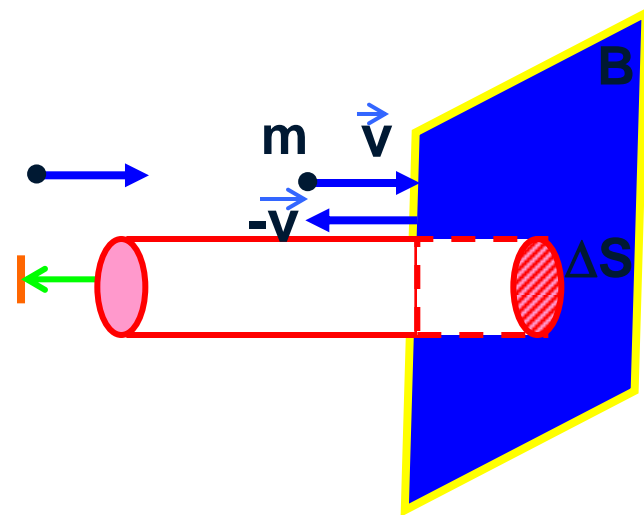
7.3.2. Phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử các chất khí

Xét một chất khí gồm N phân tử đựng trong một bình hình lập phương cạnh a . Lấy một diện tích nhỏ ΔS của thành bình (phía phải của hình lập phương chẳng hạn) và tính số phân tử va đập vào bề mặt ΔS đó trong thời gian Δt .

Giả sử rằng các phân tử khí chuyển động chỉ dọc theo ba hướng vuông góc với nhau một cách đồng đều. Như vậy, sẽ có $N/3$ phân tử chuyển động dọc theo mỗi phương, một nửa số phân tử đó (tức $N/6$ phân tử) chuyển động về hướng ΔS

Giả sử rằng mọi phân tử đều chuyển động với cùng vận tốc v . Khi đó, trong khoảng thời gian Δt , tất cả các phân tử khí đập vào bề mặt ΔS phải được chứa trong thể tích hình trụ với đáy ΔS và chiều cao $v \cdot \Delta t$ (hình 7.1). Số phân tử khí này bằng:

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



Hình 7.1

Vì va chạm giữa phân tử khí và thành bình là va chạm đàn hồi nên sau va chạm động lượng của mỗi phân tử biến thiên một lượng

$$\Delta p = -mv - (mv) = -2mv$$

Theo định lý động lượng: Δp bằng xung lượng của ngoại lực f_b do thành bình tác dụng lên phân tử trong thời gian Δt :

$$\Delta p = f_b \cdot \Delta t$$

Theo trên:

$$\Delta p = -2mv \Rightarrow$$

$$f_b = \frac{-2mv}{\Delta t}$$

Theo trên: $\Delta p = -2mv \Rightarrow$ Theo định luật Newton 3, mỗi phân tử tác động lên thành bình một lực

$$f = -f_b = \frac{2mv}{\Delta t}$$

Do đó lực nén vuông góc của các phân tử lên bề mặt ΔS :

$$F = (\Delta n)f = \frac{2mv}{\Delta t} \Delta n = \frac{2mv}{\Delta t} \cdot \frac{1}{6} n \Delta S v \Delta t = \frac{1}{3} n \cdot m v^2 \Delta S$$

Theo định nghĩa áp suất

$$p = \frac{F}{\Delta S}$$

nên ta được

$$p = \frac{1}{3} n m v^2$$

Thực ra các phân tử không chuyển động với nhau cùng một vận tốc v mà có thể khác nhau.

Do đó, thay vì v^2 trong công thức trên ta thay giá trị trung bình:

30/10/2017

$$\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$$

được gọi là trung bình của bình phương vận tốc, trong đó: $v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_N$: lần lượt là vận tốc của các phân tử trong khối khí.

Ta rút ra được hệ thức sau cho các chất khí:

$$p = \frac{2}{3} n \overline{E_d}$$

được gọi là phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử về chất khí, trong đó động năng tịnh tiến trung bình của một phân tử

$$\overline{E_d} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

7.3.3. Các hệ quả

Từ công thức:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT = \frac{N}{N_A} RT$$

Trong đó: N là số phân tử của khối khí, $N_A = 6,023 \cdot 10^{26}$ là số phân tử trong 1 kmol chất khí

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,37 \cdot 10^{-23} (\text{J} / ^\circ\text{K}) \quad \text{là hằng số Boltzmann}$$

$$pV = Nk_B T \Rightarrow p = \frac{N}{V} k_B T = nk_B T$$

Với $n = N/V$ là mật độ phân tử

Từ pt cơ bản TĐHPT: $p = \frac{2}{3} n \overline{E_d}$ Suy ra: $\overline{E_d} = \frac{3}{2} k_B T$

Như vậy động năng tịnh tiến trung bình của một phân tử chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ (tỉ lệ với nhiệt độ tuyệt đối).

7.3.4. Luật phân bố đều năng lượng theo các bậc tự do

1) Bậc tự do (i)

Bậc tự do của các phân tử khí là số tọa độ độc lập cần thiết để xác định vị trí của phân tử đó ở trong không gian. Ký hiệu bậc tự do là i .

Trường hợp phân tử chỉ có một nguyên tử (các hơi kim loại) thì bậc tự do của chúng là $i = 3$ vì vị trí của nguyên tử được xác định bởi 3 tọa độ.

Trường hợp phân tử gồm hai nguyên tử (các khí oxy, nitơ, hydro, ...) thì phân tử được xem như là hai chất điểm nằm cách nhau một khoảng không đổi. Vị trí của nguyên tử thứ nhất được xác định bởi ba tọa độ, nguyên tử thứ hai do chỉ có thể chuyển động trên mặt cầu mà tâm là nguyên tử thứ nhất, do đó được xác định bởi hai tọa độ θ, φ (hệ tọa độ cầu). Vậy bậc tự do của phân tử gồm hai nguyên tử là $i = 3 + 2 = 5$.

Lý luận tương tự cho phân tử ba nguyên tử là nguyên tử thứ ba quay quanh trục là hai nguyên tử kia, do đó bậc tự do $i = 6$.

Nguyên tử nhiều phân tử hơn ba ta vẫn lấy $i = 6$

2) Luật phân bố đều năng lượng theo các bậc tự do

Động năng trung bình của phân tử được phân bố đều cho các bậc tự do của phân tử.

Ta biết động năng trung bình của một phân tử một nguyên tử bằng:

$$\frac{3}{2} k_B T$$

Phân tử này chuyển động với bậc tự do $i = 3$. Vậy theo luật phân bố đều năng lượng cho các bậc tự do thì ứng với mỗi bậc tự do của phân tử có một năng lượng là $0,5 k_B T$. Đối với phân tử có nhiều nguyên tử hơn, ngoài chuyển động tịnh tiến còn có chuyển động quay nên phải có năng lượng lớn hơn $1,5 k_B T$. Nghĩa là mỗi bậc tự do của phân tử có một động năng là:

$$\frac{1}{2} k_B T$$

Suy ra động năng của cả phân tử:

$$i \frac{1}{2} k_B T$$

7.3.5. Nội năng của khí lý tưởng

Nội năng là phần năng lượng ứng với chuyển động bên trong của vật, năng lượng đó bao gồm động năng do sự chuyển động của các phân tử trong khối khí và thế năng tương tác giữa các phân tử khí. Đối với khí lý tưởng thì các phân tử không tương tác nhau nên thế năng tương tác giữa các phân tử coi như không có. Như vậy nội năng U của khí lý tưởng chỉ còn tổng động năng của các phân tử.

Xét một khối khí có N phân tử, mỗi phân tử có i bậc tự do, vậy toàn bộ khối khí có Ni bậc tự do, mà mỗi bậc tự do ứng với một năng lượng là $\frac{1}{2}k_B T$, nên năng lượng hay nội năng của khối khí là:

$$U = N \frac{i}{2} k_B T$$

$$U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R T$$

Ta thấy nội năng của khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của khối khí. Do trong một quá trình biến đổi bất kỳ, nếu nhiệt độ của khối khí thay đổi một lượng là $\Delta T = T_2 - T_1$, thì độ biến thiên nội năng là:

$$\Delta U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R \Delta T$$

30/10/2017

7.4. SỰ PHÂN BỐ VẬN TỐC CỦA CÁC PHÂN TỬ KHÍ

7.4.1. Phân bố Maxwell

Xét một chất khí lý tưởng ở trạng thái cân bằng nhiệt và theo dõi sự phân bố theo vận tốc của chúng. Để đơn giản, trước tiên chúng ta hãy xét sự phân bố theo thành phần v_x của vận tốc các phân tử khí, rồi sau đó ta sẽ mở rộng cho sự phân bố theo vận tốc v .

Vậy số phân tử trung bình $\Delta N(v_{x_i})$ có vận tốc v_x ở trong khoảng từ đến

$(v_x + \Delta v_{x_i})$ được tính theo biểu thức:
$$\Delta N(v_{x_i}) = N f(v_{x_i}) \Delta v_{x_i}$$

với $f(v_{x_i})$ là xác suất mà phân tử khí có vận tốc là v_{x_i}

Nếu ta cộng tất cả các phân tử khí nằm ở trong tất cả các khoảng khác nhau thì ta sẽ được số phân tử N trong khối khí:

$$\sum_i \Delta N(v_{x_i}) = \sum_i N f(v_{x_i}) \Delta v_{x_i} = N$$

Từ phương trình này ta suy ra:

$$\sum_i f(v_{x_i}) \Delta v_{x_i} = 1$$

$\Delta v_{x_i} \rightarrow dv_x$ thì từ các phương trình trên ta có:

$$dN(v_x) = N f(v_x) dv_x$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x = 1$$

Cận của tích phân lấy từ $-\infty$ đến $+\infty$ vì các phân tử có thể có vận tốc lớn vô cùng theo chiều này hoặc chiều ngược lại.

$$f(v_x)dv_x = \frac{dN(v_x)}{N}$$

biết số phân tử có v_x nằm trong khoảng v_x đến $(v_x + dv_x)$, còn $f(v_x)$ gọi là *hàm phân bố vận tốc của phân tử khí*.

Ý nghĩa của hàm phân bố như sau: *nếu ta biết được hàm phân bố $f(v_x)$ thì ta có thể tính được giá trị trung bình của bất kỳ đại lượng A nào đó với điều kiện nó phụ thuộc vào v_x theo công thức sau:*

$$\bar{A} = \sum_i A(v_{x_i}) f(v_{x_i}) \Delta v_{x_i}$$

ta có thể suy ra hàm $f(v_x)$ là hàm theo v_x^2 và phải có dạng:

$$f(v_x) = Be^{-\alpha v_x^2}$$

B, α được xác định từ các điều kiện ban đầu

$$B = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$$

$$\alpha = \frac{m}{2k_B T}$$

Dạng cuối cùng của $f(v_x)$

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_x^2} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right)$$

Tương tự:

$$f(v_y) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_y^2} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T} \right)$$

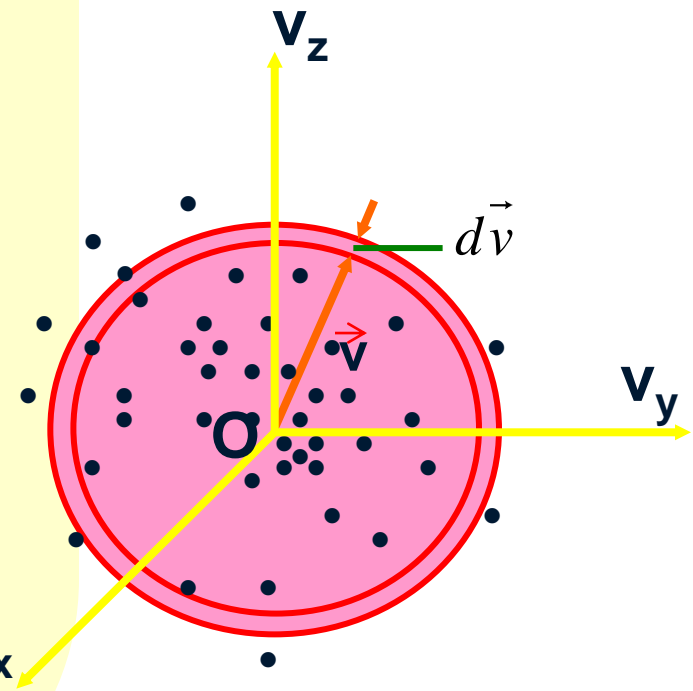
$$f(v_z) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha v_z^2} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T} \right)$$

Dạng của hàm
phân bố Maxwell
về vận tốc

$$f(v) = f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$

Nếu bây giờ ta chỉ quan tâm đến số phân tử có độ lớn của vận tốc ở trong khoảng $(v + dv)$ không phụ thuộc vào hướng chuyển động của phân tử. Hình (7.2) cho ta sự phân bố theo không gian của các giá trị vận tốc. Mỗi giá trị được biểu diễn bằng một chấm trong hệ tọa độ $Ov_x v_y v_z$. Muốn tính số phân tử nằm trong khoảng v và $(v + dv)$ ta phải tính số phân tử nằm trong lớp cầu có bán kính trong là v và bán kính ngoài là $v + dv$.

Thể tích của lớp bán cầu này là $dS \cdot dv$ trong đó dS là diện tích mặt ngoài của hình cầu bán kính là v . Ta có $dS = 4\pi v^2$, do đó thể tích của lớp cầu là $4\pi v^2 dv$.

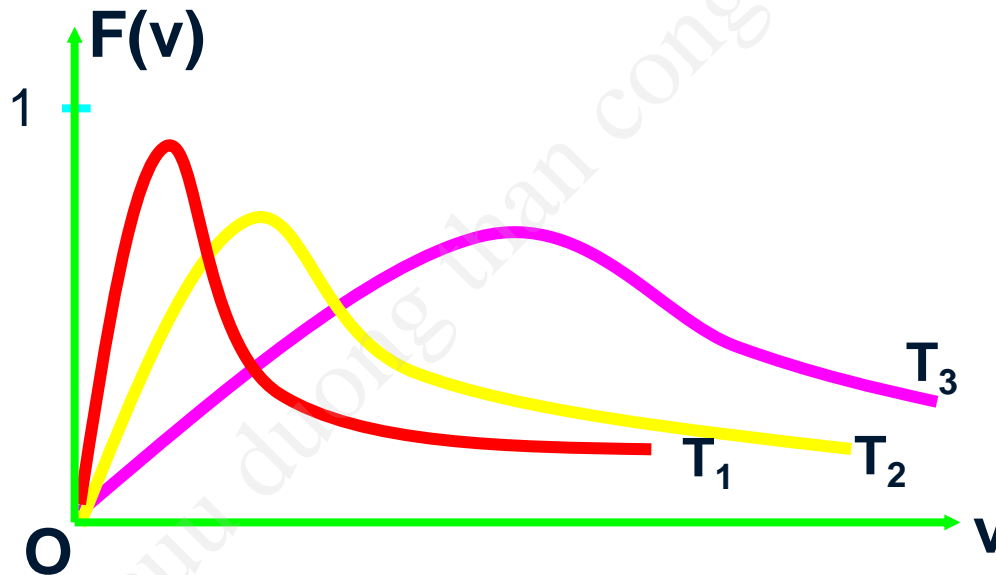


Hình 7.2

Hàm phân bố Maxwell theo độ lớn của vận tốc.

$$F(v) = 4\pi v^2 f(v) = \pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$$

Ta nhận thấy khi $v = 0$ thì $F(v) = 0$. Do thừa số $e^{-\alpha v^2}$ giảm nhanh hơn thừa số $4\pi v^2$ nên hàm $F(v)$ bắt đầu từ 0 tăng lên đến cực đại và sau đó giảm dần rồi tiệm cận đến 0.



Hình 7.3 Hàm phân bố Maxwell của các phân tử theo độ lớn của vận tốc ứng với các nhiệt độ $T_1 > T_2 > T_3$

Vận tốc trung bình số học của phân tử khí

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Vận tốc quân
phương của
các phân tử

$$v_{qp} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Nội năng của khí lý tưởng:

$$U = \left(\frac{1}{2} m v_{qp}^2 \right) N = \frac{1}{2} N m \left(\sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \right)^2 = \frac{3}{2} N k_B T$$

Giả thiết nhiệt độ tại mọi điểm trong khí đều như nhau. Còn áp suất thì không như nhau: càng xuống thấp áp suất càng cao, lớp dưới chịu trọng lượng của lớp trên. Nếu p và $p + dp$ theo thứ tự là áp suất ở các độ cao z và $z + dz$ thì rõ ràng:

$$dp = - \rho \, g \, dz$$

Vì trong khí lý tưởng

$p = nk_B T$ và $\rho = nm$ (n là mật độ phân tử khí, m là khối lượng một phân tử) nên:

$$\frac{dn}{n} = - \frac{mg}{k_B T} dz$$

do đó:

$$n = n_0 \exp(-mgh/k_B T)$$

Trong đó n_0 là mật độ phân tử ở độ cao $h = 0$ vì p tỷ lệ với n nên ta được

phân bố Boltzmann.

$$p = p_0 \exp(-mgh/k_B T)$$

Tại độ cao khác nhau phân tử có thể năng khác nhau: $u = mgh$. Do đó sự phân bố các phân tử theo độ cao đồng thời cũng là sự phân bố chúng theo thế năng:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{u}{k_B T}\right)$$

Phân bố Boltzmann