

Chương 7

NGUYÊN LÝ THỨ HAI NHIỆT ĐỘNG HỌC

NHỮNG HẠN CHẾ CỦA NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT NHIỆT ĐỘNG HỌC

Có nhiều quá trình nhiệt động trong tự nhiên chỉ có thể xảy ra theo một chiều mà không xảy ra theo chiều ngược lại mặc dù quá trình ngược vẫn không vi phạm nguyên lý thứ nhất. Sau đây là những hạn chế của nguyên lý thứ nhất:

Thực tế cho thấy, nhiệt luôn truyền từ vật nóng sang vật lạnh hơn mà không có quá trình ngược lại.

Thực tế công có thể chuyển hoàn toàn thành nhiệt lượng nhưng ngược lại nhiệt lượng chỉ biến một phần thành công.

Thực tế thì nhiệt lượng ở nhiệt độ cao khi biến thành công tốt hơn nhiệt lượng ở nhiệt độ thấp, nói khác đi nguyên lý thứ nhất không quan tâm đến chất lượng nhiệt.

QUÁ TRÌNH THUẬN NGHỊCH VÀ KHÔNG THUẬN NGHỊCH

Quá trình đưa một hệ nhiệt động từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 được gọi là *thuận nghịch* nếu ta có thể thực hiện được quá trình ngược lại

Nếu không thực hiện được quá trình ngược đi qua đúng các trạng thái trung gian như cũ, thì quá trình đó được gọi là *không thuận nghịch*, các quá trình có ma sát là không thuận nghịch.

NGUYÊN LÝ THỨ HAI NHIỆT ĐỘNG HỌC

Máy nhiệt

Máy nhiệt là một hệ hoạt động tuần hoàn để biến công thành nhiệt hoặc nhiệt thành công.

Động cơ nhiệt

Nguyên tắc: Là loại máy nhiệt biến đổi nhiệt lượng thành công.

Cấu tạo gồm ba phần: nguồn nóng có nhiệt độ T_1 , nguồn lạnh có nhiệt độ T_2 và môi trường vật chất làm nhiệm vụ biến đổi nhiệt thành công (tác nhân: TN)

Hoạt động: Theo một chu trình khép kín, trong một chu trình, tác nhân (TN) nhận nhiệt lượng Q_1 từ nguồn nóng có nhiệt độ T_1 , biến một phần thành công A' cho bên ngoài, phần còn lại là nhả cho nguồn lạnh có nhiệt độ T_2 và trở về trạng thái ban đầu, quá trình lặp lại.

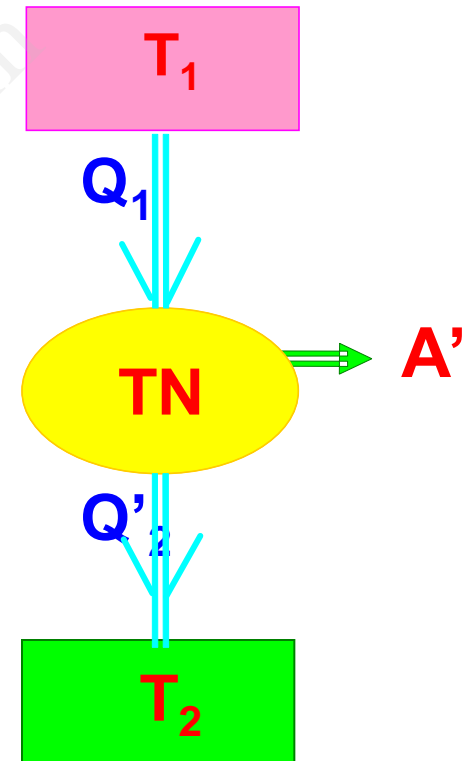
Hiệu suất của động cơ nhiệt : Là tỉ số giữa công sinh ra A' và nhiệt lượng nhận vào Q_1

$$\eta = \frac{A'}{Q_1}$$

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

Vậy hiệu suất của động cơ nhiệt:

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



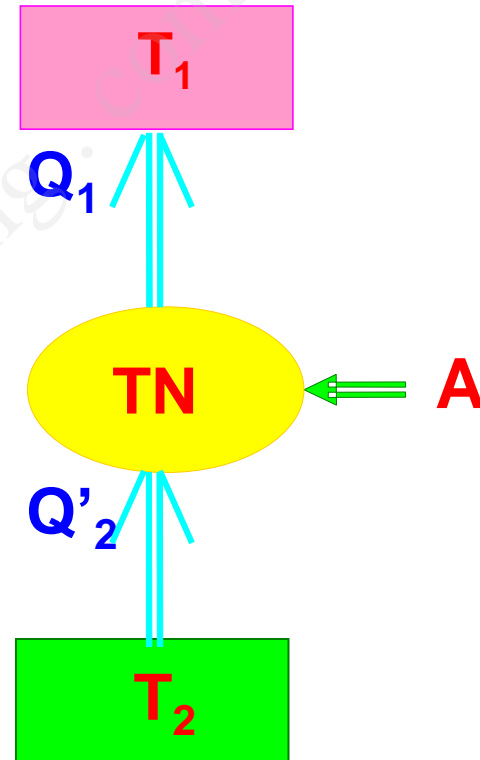
Hình 9.1

Máy làm lạnh

- Nguyên tắc: Là máy nhiệt biến công thành nhiệt. Tác nhân trong máy làm lạnh biến đổi theo quá trình ngược với động cơ nhiệt.
- Hoạt động: Trong chu trình tác nhân nhận (tiêu thụ) công A của ngoại vật và lấy một nhiệt lượng Q_2 của nguồn lạnh và nhả nhiệt lượng cho nguồn nóng.

Hệ số làm lạnh của máy làm lạnh:

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



Hình 9.2

Phát biểu nguyên lý thứ hai

Phát biểu của Thompson

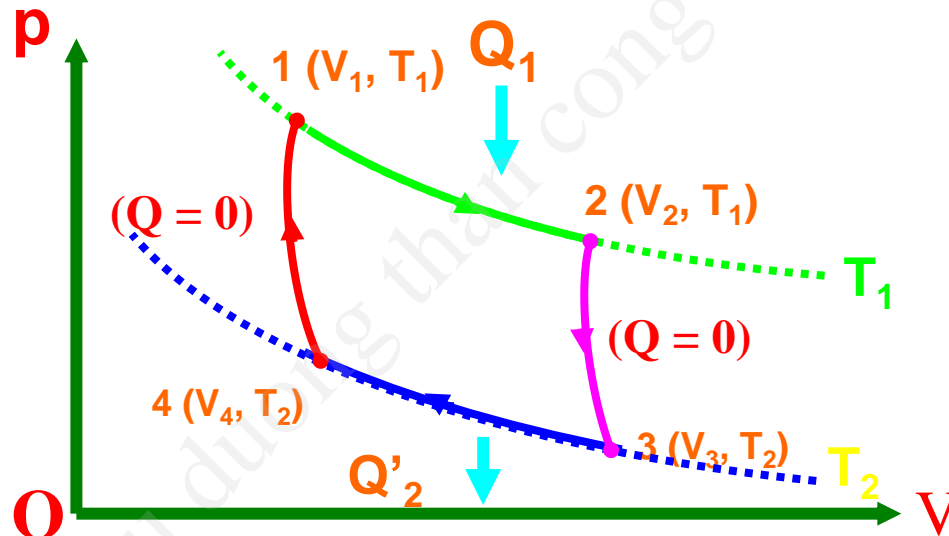
Một động cơ nhiệt không thể sinh công nếu như nó chỉ trao đổi nhiệt với một nguồn nhiệt duy nhất.

Phát biểu của Clausius

Không thể tồn tại một quá trình nhiệt động mà kết quả duy nhất là sự truyền nhiệt lượng từ vật lạnh hơn sang vật nóng hơn.

CHU TRÌNH CARNOT VÀ ĐỊNH LÝ CARNOT

Chu trình Carnot thuận nghịch



Hình 9.3 Chu trình Carnot của khí tưởng

* **Quá trình 1 → 2:** Chất khí *dãn nở đẳng nhiệt* ở nhiệt độ T_1 . Ở quá trình này, tác nhân nhận nhiệt lượng $Q_1 = Q_{12}$ từ nguồn nóng, sinh công.

* **Quá trình 2 → 3:** Chất khí *dãn nở đoạn nhiệt* (không có sự trao đổi nhiệt với xung quanh nên $Q = 0$). Tác nhân sinh công A'_{23} , do đó nhiệt độ của nó giảm từ T_1 xuống T_2 .

* **Quá trình 3 → 4:** Chất khí bị *nén đẳng nhiệt* ở nhiệt độ T_2 . Quá trình này tác nhân nhả nhiệt lượng $= -Q_{34}$ cho nguồn lạnh và nhận công A_{34} .

* **Quá trình 4 → 1:** Chất khí bị *nén đoạn nhiệt*. Tác nhân nhận công A_{41} nên nhiệt độ của nó tăng từ T_2 lên T_1 và quay về trạng thái ban đầu và kết thúc chu trình Carnot.

Hiệu suất của chu trình Carnot thuận nghịch

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

hoặc có thể viết:

$$\eta_{\text{tn}}^{\text{c}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Hệ quả

1) Hiệu suất cực đại của động cơ nhiệt luôn luôn nhỏ hơn 1.

2) Ta thấy η_{tn}^c phụ thuộc T_2, T_1

$$\frac{T_2}{T_1} \ll 1 \Rightarrow \eta_{\text{tn}}^c \approx 1$$

3) Nhiệt lượng lấy ở nhiệt độ cao có chất lượng hơn nhiệt lượng lấy ở nhiệt độ thấp.

4) Muốn tăng hiệu suất của động cơ thì ngoài các cách làm nói trên còn phải chế tạo sao cho động cơ này càng gần động cơ thuận nghịch.

Định lý Carnot

Phát biểu định lý 1: Hiệu suất của các động cơ nhiệt làm việc theo chu trình Carnot thuận nghịch, hoạt động giữa hai nguồn nhiệt có nhiệt độ T_1 và T_2 cho trước thì bằng nhau và độc lập với hệ dùng để sinh công.

Phát biểu định lý 2: Hiệu suất của động cơ không thuận nghịch thì nhỏ hơn hiệu suất của động cơ thuận nghịch: $\eta_{\text{ktn}} < \eta_{\text{tn}}$

Phát biểu định lý 3: Trong cùng điều kiện như nhau, chu trình Carnot luôn luôn có hiệu suất lớn hơn các chu trình không phải là Carnot.

Từ ba định lý trên, ta có thể rút ra:

$$\eta_{\text{ktn}} < \eta_{\text{tn}} < \eta_{\text{tn}}^{\text{C}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

CÔNG THỨC ĐỊNH LƯỢNG CỦA NGUYÊN LÝ THỨ HAI

Trường hợp có hai nguồn nhiệt

Xét động cơ nhiệt hoạt động theo hai chu trình Carnot thuận nghịch và không thuận nghịch khác nhau, hiệu suất của chúng lần lượt là:

$$\eta_{\text{tn}}^{\text{C}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

và
biết rằng
nên
suy ra
mà

$$\eta_{\text{ktn}}^{\text{C}} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1}$$

$$\eta_{\text{ktn}}^{\text{C}} < \eta_{\text{tn}}^{\text{C}}$$

$$1 - \frac{Q'_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} \leq \frac{Q'_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q'_2}{T_2}$$

$$Q'_2 = -Q_2$$

vậy

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

$$\frac{Q_1}{T_1}$$

là nhiệt rút gọn của nguồn nóng

$$\frac{Q_2}{T_2}$$

là nhiệt rút gọn của nguồn lạnh

Mở rộng ra cho động cơ nhiệt với nhiều nguồn nhiệt

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} \leq 0 \Rightarrow \sum_i^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Trường hợp chu trình Carnot có dạng bất kỳ, trong đó nhiệt độ biến thiên liên tục

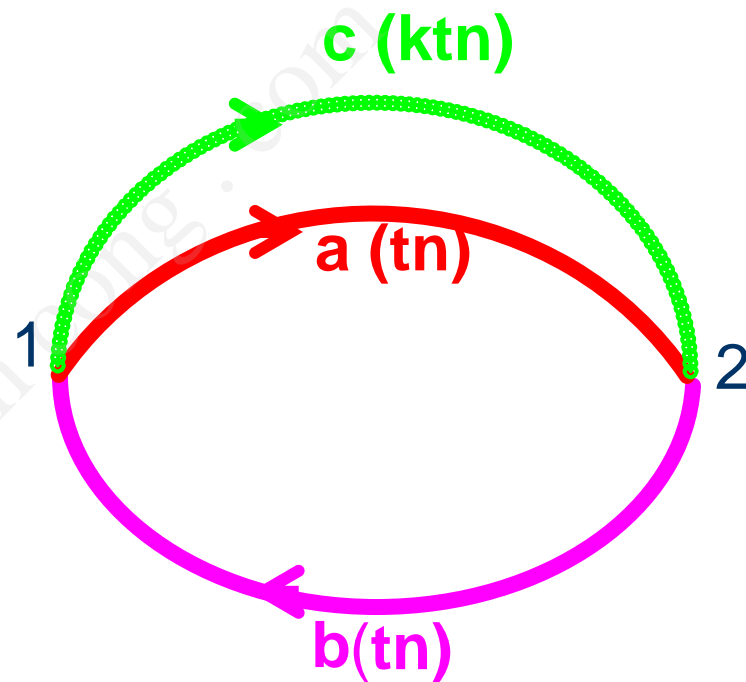
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

HÀM ENTROPY VÀ NGUYÊN LÝ TĂNG ENTROPY

Khái niệm entropy và hàm entropy

Entropy là đại lượng vật lý đo *mức độ vô trật tự hay mức độ ngẫu nhiên* của một hệ. Chiều diễn tiến tự nhiên của các quá trình nhiệt động có sự liên hệ với sự thay đổi của entropy của hệ.

Hình 9.4 trình bày hai chu trình kín: $1 \rightarrow a \rightarrow 2 \rightarrow b \rightarrow 1$ là chu trình thuận nghịch (tn) và được biểu diễn bằng đường khép kín liền nét còn chu trình $1 \rightarrow c \rightarrow 2 \rightarrow b \rightarrow 1$ là chu trình không thuận nghịch (ktn) được biểu diễn có một phần $1 \rightarrow c \rightarrow 2$ là đường đứt nét. Khi chuyển hệ từ trạng thái đầu 1 sang trạng thái cuối 2 ta có thể đi theo đường thuận nghịch $1 \rightarrow a \rightarrow 2$ hoặc cũng có thể đi theo đường không thuận nghịch $1 \rightarrow c \rightarrow 2$.



Hình 7.4

Trước tiên, ta xét trường hợp hệ làm việc theo chu trình thuận nghịch.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1c2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\rightarrow \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} - \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T}$$

Phương trình trên chứng tỏ rằng trong các quá trình thuận nghịch, khi chuyển hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 thì tích phân $\delta Q/T$ chỉ phụ thuộc vào các trạng thái đầu và cuối và không phụ thuộc vào đường đi.

S được gọi là *entropy* của hệ.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Nguyên lý tăng entropy

Ta hãy xét một chu trình không thuận nghịch gồm hai đường đi $1 \rightarrow c \rightarrow 2$ và $2 \rightarrow b \rightarrow 1$.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

nhưng

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1c2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

(ktn)

hay

$$\int_{1c2} \frac{\delta Q}{T} - \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

(ktn) (tn)

hay

$$\int_{1c2} \frac{\delta Q}{T} < \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T}$$

(ktn) (tn)

theo (9.7) thì:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{lb2}^{2} \frac{\delta Q}{T} \quad (tn)$$

nên

$$\int_{1c2} \frac{\delta Q}{T} < \Delta S \quad (ktn)$$

Ta có thể viết bất đẳng thức sau đây cho một quá trình nhiệt động bất kỳ:

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

Tính độ biến thiên entropy

Quá trình đoạn nhiệt

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Quá trình đẳng nhiệt

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q \rightarrow \Delta S = \frac{Q}{T}$$

*Quá trình thuận
nghịch bất kỳ của khí
lý tưởng*

$$\Delta S = \frac{M}{\mu} C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + \frac{M}{\mu} C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

$$\Delta S = \frac{M}{\mu} C_V \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S = \frac{M}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

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

$$\Delta S = \frac{M}{\mu} C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

$$\Delta S = \frac{M}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Hệ thức thống nhất hai nguyên lý thứ nhất và thứ hai nhiệt động học

Hệ thức của nguyên lý thứ nhất

$$dU = \delta Q + \delta A$$

Hệ thức của nguyên lý thứ hai

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

hoặc

$$\delta Q \leq TdS$$

**phương trình cơ bản
của nhiệt động học cho
cả hai nguyên lý.**

$$dU \leq TdS + \delta A$$

Ý nghĩa vật lý của entropy

Biến thiên entropy là độ đo tính không thuận nghịch của quá trình trong những hệ cô lập và đặc trưng cho chiều diễn biến của những quá trình tự nhiên

Liên quan chặt chẽ với xác suất nhiệt động của hệ.

Sự liên hệ giữa entropy và xác suất trạng thái (xác suất nhiệt động) của hệ. Nhà vật lý người Áo là Boltzmann đã tìm ra mối liên hệ đó qua công thức:

$$S = k_B \ln w$$

CÁC HÀM THỂ NHIỆT ĐỘNG

Thế nhiệt động là một hàm trạng thái (tức ở một trạng thái thì hàm có một giá trị hoàn toàn xác định ứng với trạng thái đó) mà độ biến thiên của nó trong những điều kiện xác định thì bằng công hoặc nhiệt lượng mà hệ đã trao đổi với xung quanh.

$$df = P(x,y)dx + Q(x,y)dy$$

Nội năng U

Theo nguyên lý thứ nhất nhiệt động học, ta có:

$$dU = \delta Q + \delta A$$


hay

$$dU = TdS - pdV$$

nội năng U là hàm của entropy S và thể tích V

$$U = U(S, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$


$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Năng lượng tự do F

Năng lượng tự do của một hệ là một hàm trạng thái được định nghĩa như sau:

$$F = U - TS$$

hay

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dF = (TdS - pdV) - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

Ta thấy rằng F là hàm của hai biến độc lập T và V . Biết hàm năng lượng tự do F , ta có thể tìm được:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Nếu trong một quá trình thuận nghịch vừa đẳng tích vừa đẳng nhiệt thì hàm năng lượng tự do F của hệ không đổi ($dF = 0$).

Quá trình là *không thuận nghịch*, khi kết hợp nguyên lý thứ nhất:

$$dU = \delta Q + \delta A = \delta Q - p dV$$

và nguyên lý thứ hai:

$$\delta Q \leq T dS$$

ta có một *biểu thức chung* cho cả hai quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch:

$$dU \leq T dS - p dV$$

(dấu = ứng với quá trình thuận nghịch, dấu < ứng với quá trình không thuận nghịch). Trong quá trình không thuận nghịch mà $T = \text{const}$, $TdS = d(TS)$ và $V = \text{const}$, $dV = 0$ thì có thể viết dưới dạng sau:

$$dU - d(TS) \leq -pdV = 0$$

hay

$$d(U - TS) \leq 0$$

hay

$$dF \leq 0$$

quá trình không thuận nghịch đẳng tích, đẳng nhiệt, hệ sẽ diễn tiến theo chiều sao cho năng lượng tự do của nó giảm dần và trạng thái cân bằng của hệ sẽ đạt được khi năng lượng tự do F là cực tiểu.

Enthalpy H

Hàm enthalpy H là một hàm trạng thái được định nghĩa như sau:

$$H = U + pV$$

Lấy vi phân toàn phần của nó đối với một quá trình thuận nghịch:

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp = (TdS - pdV) + pdV \\ &\quad + Vdp \\ dH &= TdS + Vdp \end{aligned}$$

Từ đó, thấy rõ hàm enthalpy là hàm của hai biến độc lập S và p :

$$H = H(S, p)$$

Vậy:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

Hàm enthalpy còn có tên gọi là *hàm nhiệt*.

$$dH = TdS = \delta Q$$

Thế nhiệt động Gibbs

Thế nhiệt động Gibbs là một hàm trạng thái được định nghĩa là:

$$G = U + pV - TS$$

Vi phân toàn phần của nó đối với một quá trình thuận nghịch:

$$\begin{aligned}dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \\&= (TdS - pdV) + pdV + Vdp - TdS - SdT \\dG &= -SdT + Vdp\end{aligned}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$V = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$dU \leq d(TS) - d(pV) \rightarrow d(U + pV - TS) \leq 0$$
$$dG \leq 0$$

Vậy trong một quá trình không thuận nghịch xảy ra trong điều kiện nhiệt độ và áp suất không thay đổi thì hệ sẽ diễn tiến theo chiều sao cho hàm thế nhiệt động Gibbs của nó giảm dần và hệ sẽ ở trạng thái cân bằng khi hàm Gibbs là cực tiểu.

Thế hóa học

Các hàm thế nhiệt động U , F , H , G là các hàm trạng thái được định nghĩa trong điều kiện số hạt của hệ không thay đổi. Tuy nhiên, có nhiều trường hợp sự biến đổi trạng thái của hệ không chỉ xảy ra với sự thay đổi của các thông số trạng thái mà còn xảy ra ngay cả khi số lượng phân tử của hệ thay đổi.

Khi số hạt N của hệ thay đổi thì sẽ kéo theo sự thay đổi của các hàm thế nhiệt động.

Trong trường hợp như vậy thì sự biến thiên của các hàm thế nhiệt động sẽ được biểu diễn bởi các phương trình sau:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$$

Trong các phương trình trên μ_i gọi là *thế hóa học* của loại hạt thứ i của hệ (giả sử hệ gồm nhiều loại hạt). Vật lý thống kê chỉ ra rằng thế hóa học có quan hệ với năng lượng của mỗi hạt.

Từ các phương trình trên, ta suy ra:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p}$$

Điều kiện cân bằng nhiệt động

Để đơn giản, ta hãy xét một hệ gồm có chất lỏng và hơi bão hòa của nó. Hệ như vậy gọi là *hệ hai pha* gồm pha lỏng và pha hơi. Từ đường đẳng nhiệt Andrew (Hình 10.2), ta thấy ngay một số điều kiện để cho hai pha *cân bằng nhiệt động* với nhau:

$$p_1 = p_2 \quad (9.39)$$

$$T_1 = T_2 \quad (9.40)$$


Khi có sự cân bằng nhiệt động của hai pha thì áp suất và nhiệt độ của hai pha phải cân bằng. Để ý đến (9.30) ta thấy trong trường hợp này thế nhiệt động Gibbs không thay đổi.

Mặt khác, từ (9.37) khi cho $T = \text{const}$ và $p = \text{const}$, ta suy ra:

$$dG = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0$$

Vì rằng khi hệ ở trạng thái cân bằng thì số hạt từ pha này chuyển sang pha kia phải bằng nhau về trị tuyệt đối, tức là:

$$dN_1 = - dN_2$$


$$(\mu_1 - \mu_2)dN_1 = 0$$

hay $\mu_1 = \mu_2$ (9.41)

(9.41) chứng tỏ rằng khi hệ hai pha ở trạng thái cân bằng thì không những số hạt đi vào và đi ra khỏi một pha nào đó phải bằng nhau mà cả năng lượng trung bình mang bởi các hạt cũng phải bằng nhau.