



NHIỆT ĐỘNG HỌC



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

H  **HACHETTE**
Supérieur

80

"Cuốn sách này được xuất bản trong khuôn khổ Chương trình Đào tạo kỹ sư Chất lượng cao tại Việt Nam với sự trợ giúp của Bộ phận Văn hóa và Hợp tác của Đại Sứ quán Pháp tại nước Cộng hòa Xã hội Chủ nghĩa Việt Nam".

"Cet ouvrage, publié dans le cadre du Programme de Formation d'Ingénieurs d'Excellence au Vietnam bénéficie du soutien du Service Culturel et de Coopération de l'Ambassade de France en République socialiste du Vietnam".

Nhiệt động học

(Tái bản lần thứ tư)

Dưới sự hướng dẫn của

JEAN-MARIE BRÉBEC

Giáo sư giảng dạy các lớp dự bị đại học
trường Lixé Saint - Louis ở Paris

JEAN-NOËL BRIFFAUT

Giáo sư giảng dạy các lớp dự bị đại học
trường Lixé Des cartes ở Tours

PHILIPPE DENÈVE

Giáo sư giảng dạy các lớp dự bị đại học
trường Lixé Henri - Wallon ở Valenciennes

THIERRY DESMARAIS

Giáo sư giảng dạy các lớp dự bị đại học
trường Lixé Vaugelas ở Chambéry

ALAIN FAVIER

Giáo sư giảng dạy các lớp dự bị đại học
trường Lixé Champollion ở Grenoble

MARC MÉNÉTRIER

Giáo sư giảng dạy các lớp dự bị đại học
trường Lixé Thiers ở Marseille

BRUNO NOËL

Giáo sư giảng dạy các lớp dự bị đại học
trường Lixé Champollion ở Grenoble

CLAUDE ORSINI

Giáo sư giảng dạy các lớp dự bị đại học
trường Lixé Dumont-d'Urville ở Toulon

Người dịch : NGÔ PHÚ AN,
NGUYỄN XUÂN CHÁNH, NGUYỄN HỮU HỒ

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

năm thứ nhất

MPSI-PCSI

PTSI

Thermodynamique

Sous la direction de

JEAN-MARIE BRÉBEC

Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Saint-Louis à Paris

JEAN-NOËL BRIFFAUT

Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Descartes à Tours

PHILIPPE DENÈVE

Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Henri-Wallon à Valenciennes

THIERRY DESMARAIS

Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Vaugelas à Chambéry

ALAIN FAVIER

Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Champollion à Grenoble

MARC MÉNÉTRIER

Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Thiers à Marseille

BRUNO NOËL

Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Champollion à Grenoble

CLAUDE ORSINI

Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Dumont-d'Urville à Toulon

1^{re} année

**MPSI-PCSI
PTSI**

 **HACHETTE**
Supérieur

LỜI NÓI ĐẦU

Bộ giáo trình này có liên quan đến các chương trình mới của các lớp dự bị vào các trường Đại học (Grandes écoles), được áp dụng cho kì tựu trường tháng 9/1995 đối với các lớp năm thứ nhất MPSI, PCSI và PTSI, và cho kì tựu trường tháng 9/1996 đối với các lớp năm thứ hai MP, PC, PSI. Theo tinh thần của các chương trình mới, thì bộ giáo trình này đưa ra một sự đổi mới trong việc giảng dạy các môn vật lí ở các lớp dự bị đại học.

- Trái với truyền thống đã in sâu đậm nét, theo đó vật lí bị xếp vào hàng môn học thứ yếu sau toán học, các hiện tượng đã bị che lấp bởi khía cạnh tính toán, các tác giả đã cố gắng thu xếp để đặt toán học vào đúng chỗ của nó bằng cách ưu tiên cho sự tư duy và lập luận vật lí, đồng thời nhấn mạnh vào các thông số có ý nghĩa và các hệ thức kết hợp chúng với nhau.

- Vật lí là một môn khoa học thực nghiệm nên phải được giảng dạy theo tinh thần đó. Các tác giả đã quan tâm đặc biệt đến việc mô tả các thiết bị thí nghiệm nhưng vẫn không bỏ qua khía cạnh thực hành. Mong sao những cố gắng của các tác giả sẽ thúc đẩy thầy và trò cải tiến hoặc tạo ra các hoạt động thí nghiệm luôn luôn đầy chất sáng tạo.

- Vật lí không phải là một khoa học coi thường vật chất, chỉ chú trọng đến lập luận trừu tượng mà dừng dừng với thực tiễn công nghệ. Mỗi khi thấy một vấn đề thích hợp, thì các tác giả đã dành một chỗ xứng đáng cho các áp dụng khoa học hay công nghiệp, đặc biệt để kích thích các nhà nghiên cứu và các kĩ sư tương lai.

- Vật lí không phải là một khoa học thuần khiết và vĩnh hằng, mà vật lí là sản phẩm của một thời đại và không tự tách ra khỏi phạm vi hoạt động của con người.

Các tác giả đã không coi thường các cứ liệu lịch sử các khoa học trong việc mô tả sự biến đổi của các mô hình lí thuyết cũng như thay thế các thí nghiệm trong bối cảnh của họ.

Nhóm tác giả mà Jean-Marie Brébec đã phối hợp, gồm các giáo sư các lớp dự bị rất từng trải, đã có một bề dày kinh nghiệm trong các kì thi tuyển vào các trường Đại học và có năng lực khoa học cao được mọi người nhất trí công nhận. Nhóm này đã cộng tác chặt chẽ với các tác giả của bộ giáo trình của Durandeau và Durupthy cho cấp hai các trường trung học (tương đương với trung học phổ thông của Việt Nam).

Sách cho các lớp dự bị đã kế tiếp hoàn hảo sách ở cấp trung học cả về hình thức, nội dung lẫn ý tưởng.

Chúng tôi bảo đảm rằng các cuốn sách này là những công cụ quý báu cho sinh viên để chuẩn bị có hiệu quả cho các kì thi tuyển, cũng như để có một sự trau dồi khoa học vững chắc.

J.P.DURANDEAU

Sự nghiên cứu vi mô, trung mô và vĩ mô về các hệ, đã cho phép làm sáng tỏ các cơ sở áp dụng của nhiệt động học. Ở đây cũng đề cập đến các trường hợp đặc biệt của trạng thái khí (với việc nghiên cứu chi tiết áp suất động học) và của trạng thái lỏng (đồng nhất hay không) (với việc nghiên cứu áp suất trong một chất lỏng đứng yên).

Sự nghiên cứu sâu về quá trình biến đổi của các hệ (bằng cách đối chiếu các biến đổi thực với các biến đổi lí tưởng có sử dụng khái niệm quan trọng về trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại của một hệ) cho phép ta hiểu thấu đáo hai nguyên lí của nhiệt động học.

Khi nghiên cứu nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học, người ta đã bàn luận kĩ và chính xác về công của các áp lực.

Ở đây cũng trình bày nguyên lí thứ hai, kèm theo rất nhiều ví dụ thực tiễn.

Sau đó, các định luật nhiệt động học được áp dụng cho các sự thay đổi trạng thái của các chất tinh khiết (có mô tả nhiều thao tác điều khiển), và cho các máy nhiệt.

MỤC LỤC

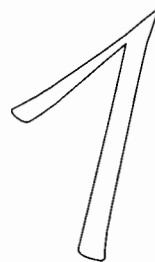
Lời nói đầu

Mục lục

1	Mở đầu nhiệt động học.....	7
2	Các hệ khí.....	22
3	Tính học các chất lưu	53
4	Khuếch tán các hạt.....	86
5	Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học. Cân bằng năng lượng.....	118
6	Nguyên lí thứ hai của nhiệt động học.....	172
7	Nghiên cứu các chất tinh khiết có hai pha.....	219
8	Các máy nhiệt.....	262
9	Áp dụng hai nguyên lí cho chất lưu đồng nhất không lí tưởng	295

MỞ ĐẦU

NHIỆT ĐỘNG HỌC



Mở đầu

Nhiệt động học, khoa học về sự truyền nhiệt, là một lĩnh vực tương đối trẻ, ra đời vào đầu thế kỷ XIX.

Nhiệt động học nghiên cứu vật chất và các biến đổi của nó trong mọi trường hợp có nhiệt độ tham dự. Các vật thông thường gồm một số rất lớn các hạt mà sự biến đổi riêng lẻ của chúng cả thực nghiệm lẫn dự kiến lí thuyết đều không thể hiểu được.

Tuy nhiên lại có thể đặc trưng cho tập tính tập thể của chúng bằng một số ít các đại lượng đo được ở quy mô của chúng ta.

Một số các ví dụ mô tả trong chương này cùng với một bức tranh toàn cảnh lịch sử ngắn gọn được dùng để giới thiệu thế nào là nhiệt động học.

MỤC TIÊU

- Ôn lại khái niệm thực nghiệm về nhiệt độ.
- Lược quanh lĩnh vực nhiệt động học
- Mô tả trạng thái vĩ mô của một hệ nhiệt động

Một ít lịch sử

Lịch sử nhiệt động học được nối tiếp quanh việc hiểu ba khái niệm: *nhiệt độ*, "nhiệt" và *năng lượng*. Ngay cả nếu nhiệt động học hiện đại nghiên cứu các vấn đề tổng quát hơn, thì môn khoa học đó cũng chỉ được hình thành tại thời điểm khi mà ba khái niệm trên đã được nhận thức một cách đúng đắn.

1.1. Từ thời văn minh cổ đại đến LAVOISIER

1.1.1. Xác định vị trí của nhiệt độ

Nóng lạnh là một cảm giác thường gặp. Đến tận thời Trung Cổ, khái niệm về nhiệt bị lẫn lộn với khái niệm nhiệt độ, liên hệ chặt chẽ với lửa. Một số dụng cụ, các máy nhiệt nghiệm, đã được chế tạo để làm nổi bật sự tăng lên của nhiệt độ bằng cách sử dụng sự dẫn nở của không khí.

Kể từ thời Phục sinh, vật lí trở thành môn khoa học định lượng và các nhiệt biểu thực sự đầu tiên đã xuất hiện.

Một giáo sư y học của trường đại học tổng hợp Padoue năm 1612 đã mô tả một thiết bị dùng để theo dõi sự tiến triển của cơn sốt: một ampun thủy tinh chứa không khí đặt trong miệng bệnh nhân, được nối với một ống chữ U chứa đầy nước; không khí bị dẫn nở sẽ đẩy nước và hiệu mức nước trong hai nhánh của ống cho phép xác định được nhiệt độ.

Năm 1654 một nhiệt biểu bằng rượu chính xác hơn nhiều đã được chế tạo ở Florence. Việc đo đặc nhiệt độ trở thành một thao tác lặp đi lặp lại bằng cách theo dõi trên một thang phổ cập.

Daniel FAHREHEIT (1686 - 1736) đề nghị một thang nhiệt độ, gần với thang hiện còn sử dụng trong một số nước, dựa trên việc dẫn nở của thủy ngân trong một cột hình trụ. Theo quy ước, ông gán cho điểm nóng chảy của nước đá là 32° , và nhiệt độ thông thường của cơ thể người là 96° . Các nhiệt độ tùy ý đó đã tránh việc sử dụng các số âm với các nhiệt độ mùa đông thông thường ở Châu Âu. Thang nhiệt độ FAHRENHEIT đang sử dụng hiện nay ấn định nhiệt độ tan của nước đá là 32°F và nhiệt độ sôi của nước dưới áp suất khí quyển là 212°F .

Anders CELSIUS năm 1741 đề xuất một thang nhiệt độ bách phân dựa trên sự dẫn nở của thủy ngân hiện đang được sử dụng. Cuộc

cách mạng Pháp đã khuyến cáo một sự hợp lý hóa các hệ đo và sử dụng một cách có hệ thống hệ thập phân như là một thang hợp pháp. Công ước năm 1794 quy định rằng "một độ nhiệt sẽ là một phần trăm của khoảng cách giữa nhiệt độ của nước đá và nhiệt độ của nước sôi".

1.1.2. Các lý thuyết về nhiệt

Nóng và lạnh lần đầu tiên được cảm nhận như là các tính chất đặc trưng cho mỗi vật mà một số người so sánh với màu sắc.

Vào thế kỷ XVIII các nhà thực nghiệm đã trộn các chất lỏng với các nhiệt độ khác nhau, nhúng một chất rắn nóng vào một chất lỏng lạnh... Họ nhận thức rằng "nhiệt" được truyền từ vật này sang vật khác. Các thí nghiệm này đã cho phép định nghĩa và xác định đối với mỗi vật một *nhiệt dung riêng*, bằng tỷ số giữa "nhiệt lượng nhận được" bởi một đơn vị khối lượng và độ tăng nhiệt độ của vật. Mọi nhiệt dung riêng được so sánh với nhiệt dung riêng của một vật chuẩn. Thỉnh thoảng để đo "nhiệt lượng trao đổi" người ta còn dùng calo được định nghĩa như là "nhiệt" mà một gam nước nhận được khi nhiệt độ của nó tăng thêm một độ.

Các nhà vật lý lý thuyết thời đó, cho dù các nghiên cứu của họ và khả năng thực nghiệm của họ, đã không thể có được từ giải thích một cách thoả đáng các hiện tượng nhiệt do hai lý do chủ yếu sau:

- Họ cho rằng mỗi vật chứa một lượng nào đó các đại lượng gọi là "nhiệt" liên quan chặt chẽ với nhiệt độ của vật: một vật càng nóng nó "chứa càng nhiều nhiệt". Một quan niệm như vậy đã cho phép giải thích một cách thoả đáng các thí nghiệm thực hiện đối với các vật có thể tích biến đổi ít, như các chất rắn hay các chất lỏng; nhưng lại không giải thích được tại sao một chất khí lại nóng lên khi người ta nén nó.

- Họ không hiểu thấu được mối liên hệ giữa năng lượng và "nhiệt". Như chúng ta sẽ thấy, các lý thuyết hiện tại, được thiết lập trong thế kỷ tiếp theo, dựa trên khái niệm về bảo toàn năng lượng; "nhiệt" chỉ là một dạng trao đổi năng lượng.

Các lý thuyết liên quan đến bản chất của "nhiệt" được chia ra làm hai lĩnh vực.

- *Giải thích động học*

"Nhiệt" được coi là kết quả của chuyển động hỗn loạn vi mô. Quan niệm này gắn với lý thuyết hiện tại nhưng bản chất của đại lượng đó chưa được định rõ.

BERNOULLI (1700 - 1782) và LAPLACE (1749 - 1827), cùng một số nhà toán học và cơ học nổi tiếng khác tạo thành một nhóm



Hình 1. *Pierre-Simon LAPLACE*



Hình 2. *Antoine-Laurent de LAVOISIER*

những người bảo vệ lí thuyết đó, một nhóm khá ít ỏi trong số những nhà bác học đương thời.

• *Chất lỏng nhiệt*

Vào thời kì đó khó tưởng tượng quá trình truyền một thực thể phi vật chất. Như vậy theo ý kiến thông dụng nhất thì "nhiệt" được cấu tạo bởi các hạt nhỏ hay bằng một chất lỏng truyền trong các "lỗ" của vật chất. LAVOISIER (1743 - 1794) là một trong những người bảo vệ nổi tiếng nhất của việc giải thích đó và ông gọi chất lỏng đó là "chất lỏng nhiệt". Trong sách hóa học của mình ông xếp "nhiệt" (hay "chất nhiệt") trong số các chất đơn giản hay các nguyên tố. Lí thuyết chất nhiệt còn chiếm ưu thế trong suốt đầu thế kỷ XIX cho đến khi người ta từ bỏ khái niệm về "nhiệt" như là một đại lượng được xác định cụ thể chứa trong mỗi vật.

1.2. Khoa học về các máy

1.2.1. Máy hơi nước

Các máy hơi nước đầu tiên được chế tạo vào thế kỷ XVIII. Nhà bác học xứ Êcôt James WATT (1736 - 1819) đã hoàn thiện chúng khoảng năm 1780. Bắt đầu từ đó việc ứng dụng các máy hơi nước đã được triển khai nhanh chóng trong vận tải và trong công nghiệp.

Các kỹ sư lúc đầu đã tiến hành nghiên cứu thực nghiệm để hoàn thiện các máy đó. Về sau, được sự cổ vũ của các nhà cầm quyền, các nhà bác học đã nghiên cứu chính xác các tính chất của hơi nước và đã tìm được các điều kiện cho phép giảm tối thiểu việc tiêu thụ nhiên liệu để nhận một công cơ học. Các công trình đó đã cho ra đời một môn khoa học mới: nhiệt động học.



Hình 3. Sadi CARNOT

1.2.2. Sadi CARNOT (1776 - 1832)

Người ta thường giới thiệu kỹ sư Pháp này, cựu sinh viên trường Bách khoa và con trai của một anh hùng cách mạng như là người sáng lập ra môn nhiệt động học. Năm 1824 ông công bố quyển sách nhan đề "*Những suy ngẫm về sức mạnh phát động của lửa và về các máy đặc biệt dùng để phát triển sức mạnh đó*".

Chiếc máy được nghiên cứu không phải như là một tập hợp các phần riêng rẽ mà trong tổng thể của nó: một hệ có khả năng cung cấp công cơ học bằng cách nhận nhiệt từ một lò ("nguồn nóng") và nhả nhiệt cho vật lạnh ("nguồn lạnh"). Một trong các ý tưởng chủ đạo là việc sản sinh công chỉ có thể nhờ vào sự khác nhau của nhiệt độ giữa hai "nguồn" đó.

Ong cũng trình bày những tính chất mà một máy cần có để rút ra được phần lớn nhất của nhiệt tiêu tốn, độc lập với các xem xét kĩ thuật. Hiệu suất (tỉ số giữa công nhận được và nhiệt tiêu tốn trong lò) của các máy nhiệt lí tưởng cần phải chỉ phụ thuộc vào các nhiệt độ của nguồn lạnh và của nguồn nóng dù cơ cấu ứng dụng thế nào chăng nữa.

Tác phẩm đó là đổi mới trên nhiều điểm: CARNOT đã tận dụng bước đặt lùi của các khảo sát kĩ thuật, để phát biểu các định luật một cách tổng quát, ông đã đưa ra khái niệm nhiệt độ như là một đại lượng chủ yếu. Hơn nữa ông đặt ngang hàng công cung cấp bởi máy và nhiệt tiêu thụ.

Tuy nhiên dường như ông luôn tin vào thuyết chất nhiệt, và không đi đến khẳng định sự tương đương giữa nhiệt và công cơ học.

1.2.3. Tương đương giữa công và nhiệt

Các định luật của nhiệt động học mà chúng ta sẽ nghiên cứu đã được phát biểu giữa năm 1850 và năm 1854 bởi CLAUSIUS (1822 - 1888). Để phát biểu chúng ông đã phải từ bỏ thuyết chất nhiệt và thừa nhận rằng công và nhiệt là tương đương. Các thí nghiệm của JOULE (1818 - 1889) đã khẳng định điều đó. Năm 1843 ông đã đo công cơ học cần thiết để đun nóng một lượng nước thông qua một diamô và một điện trở.

1.3. Từ BOTZMANN đến nay

Lĩnh vực nghiên cứu của nhiệt động học không giới hạn ở chỗ nghiên cứu các máy nhiệt mà bao hàm mọi tính chất của vật chất:

- Lí thuyết **nhiệt động thống kê** liên kết các định luật nhiệt động học với các định luật của cơ học áp dụng cho các hạt. Các kết quả đầu tiên chủ yếu là của nhà bác học Áo Ludwig BOLTZMANN (1844 - 1906);
- Các định luật cân bằng hóa học là các hệ quả của các định luật nhiệt động học. Các công trình của HELMHOLTZ và của GIBBS là khởi thủy của **nhiệt động hóa học**.
- Các nhà nghiên cứu nhiệt động của thế kỷ XIX đã nghiên cứu các hệ cân bằng, nghĩa là các hệ ngừng biến đổi, hay các hệ biến đổi ở rất gần cân bằng. Nhiệt động học đã thực hiện một bước nhảy mới khi một số nhà vật lí nghiên cứu sự biến đổi của vật chất trong các điều kiện không cân bằng quan trọng: sự chảy rối của chất lỏng, sự thay đổi nhiệt độ mạnh, các hệ tham gia phản ứng hóa học... PRIGOGINE năm 1977 đã nhận giải thưởng Nobel về hóa học do các đóng góp vào lĩnh vực **nhiệt động học không cân bằng**.

2

Một số thí nghiệm thường gặp

Các từ bằng tiếng Italia thuộc về ngôn ngữ của nhiệt động học. Chúng có một nghĩa chính xác sẽ được định nghĩa về sau. Ở đây cần hiểu chúng theo nghĩa chung, được thừa nhận rộng rãi.

2.1. Đốt nóng một cục nước đá

Một cục nước đá, lấy ra từ tủ lạnh, đặt trong một chiếc nồi, bản thân chiếc nồi lại đặt trên một bếp điện. Chúng ta hãy theo dõi sự biến đổi của hệ này.

Cục nước đá sẽ tan ra từ từ. Nếu ta lắc thường xuyên nước tan ra từ đá và đo nhiệt độ bằng một *hiệu chuẩn*, chúng ta thấy rằng nhiệt độ vào khoảng *không độ Celsius* chừng nào vẫn còn đá.

Sau khi đá tan hết, *hiệu chuẩn* của nước tăng dần. Các dòng lên và xuống xuất hiện trong nước: sự đồng nhất hóa chất lỏng được thực hiện bởi sự đối lưu, không có sự can thiệp từ bên ngoài (hình 4)

Khi *hiệu chuẩn* lên đến 100°C , nước bắt đầu sôi và bốc hơi nhanh chóng. Nhiệt độ đo được giữ nguyên bằng 100°C cho đến khi nước lỏng biến hết khỏi nồi.

2.2. Máy hơi nước sơ đẳng

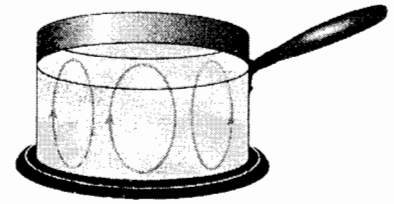
Chúng ta hãy thay nồi bằng một nồi cao áp nối với một ống nhỏ làm xupap. Khi nước sôi một tia *hơi nước* thoát ra khỏi ống và có thể kéo một cơ cấu ví như một cối xay nhỏ chẳng hạn (hình 5)

2.3. Nén khí

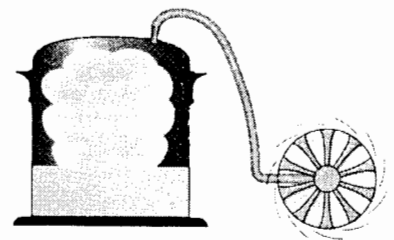
Bơm một lớp xe đạp chúng ta thấy rằng bơm bị nóng lên. Hiện tượng rất phổ biến này xảy ra khi người ta *nén* nhanh một chất khí. Trong xy-lanh của một *máy nổ*, không khí bị nén lại và đạt đến một nhiệt độ đủ để làm cháy nhiên liệu.

2.4. Các kết luận

- Bếp điện không tác dụng một lực vĩ mô nào cả, nhưng nó đã truyền cho nước "một cái gì đó" phi vật chất, có đặc điểm làm biến đổi trạng thái của nước (tan ra, sau đó bốc hơi) và nhiệt độ của nó. Chúng ta sẽ gọi "cái gì đó" là sự *truyền nhiệt*, và chúng ta sẽ giải thích nó như là một sự *truyền năng lượng* do các lực không thấy được (lực vi mô) theo thang đo của chúng ta.



Hình 4. Nồi trên bếp điện. Các đường elip biểu diễn các dòng đối lưu



Hình 5. Nồi áp suất trên một bếp điện. Hơi thoát ra sẽ làm quay một cối xay nhỏ

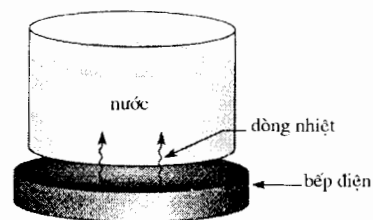
Sự truyền nhiệt từ bếp điện sang nước (hình 6) có thể gây ra sự tăng *hiệt độ*, nhưng cũng có thể gây ra sự nóng chảy hay sự sôi ở *hiệt độ* không đổi.

Khi hai vật tiếp xúc, *hiệt độ* của chúng do truyền nhiệt sẽ tiến đến cùng một giá trị. Như vậy chất lỏng chứa trong nhiệt kế có cùng *hiệt độ* của chất lỏng mà nhiệt kế nhúng trong đó.

- Công suất mà hơi nước nhường cho cối xay (hình 5) tương ứng với một biến đổi nhiệt năng thành cơ năng, nhưng chỉ biểu thị một phần nhỏ công suất tiêu thụ cho việc đốt nóng. Tất nhiên *máy hơi nước* của chúng ta là thô sơ nhưng kết luận vẫn đúng đối với *các máy* hoàn thiện.

- Có tồn tại các mối quan hệ giữa *hiệt độ* và các đại lượng cơ học:

- Một vật sẽ giãn nở khi *hiệt độ* tăng (ví dụ chất lỏng của nhiệt biểu)
- *Hiệt độ* của một chất khí tăng lên khi bị nén nhanh.
- Sự khác nhau về *hiệt độ* giữa đáy nồi và bề mặt khi *gradient nhiệt* vượt quá một giá trị nào đó sẽ kéo theo những dòng đối lưu làm đồng đều hóa *hiệt độ*.



Hình 6. Có một dòng nhiệt từ bếp điện truyền cho nước

3

Các hệ nhiệt động

Việc nghiên cứu các *hệ vật chất* và sự biến đổi của chúng thuộc phạm vi của nhiệt động học khi *hiệt độ* là một dữ liệu có ý nghĩa. Điều đó phân biệt nhiệt động học với cơ học hay điện từ học.

Trong nhiệt động học vật chất được xem xét trong *phạm vi vĩ mô*, nghĩa là không chú ý đến cấu trúc phân tử của chúng. Như chúng ta sẽ thấy, nói *hiệt độ* của một nguyên tử cô lập là không có ý nghĩa gì cả.

Việc mô tả vĩ mô, nghĩa là ở quy mô của chúng ta của một hệ khoảng 10^{23} hạt, chỉ cần một số ít thông số, trong đó có *hiệt độ*. Các đại lượng thuần túy nhiệt động học, ví dụ như *hiệt độ*, có thể nhận được một giải thích cơ học nếu người ta tự đặt mình ở mức độ *vĩ mô*, nghĩa là ở mức độ của các hạt.

3.1. Các mức độ quan sát

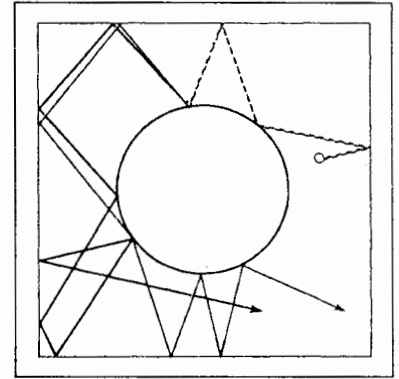
3.1.1. Mức độ phân tử hay vi mô

Chúng ta có thể quan sát một hệ vật chất như là một tập hợp các hạt tương tác với nhau (từ ngữ hạt ở đây chỉ một thành phần cơ

bản: nguyên tử, ion hay phân tử). Chúng ta không thể đoán trước được sự tiến triển của mỗi hạt riêng biệt bằng cách áp dụng các định luật của cơ học:

- số lượng các hạt là lớn đến mức mà việc giải hệ các phương trình vi phân là không thể được trong thực tế, ngay cả khi bằng phương pháp số gần đúng có sử dụng các máy tính lớn.
- tương tác giữa các hạt chỉ được biết một cách gần đúng.

Nếu giả sử hai trở ngại trên đây đã khắc phục thì việc nghiên cứu toán học các phương trình vi phân của cơ học chứng tỏ rằng các lời giải của chúng mang đặc tính hỗn loạn: các lời giải nhận được từ hai cấu hình ban đầu rất gần nhau lại rất khác nhau theo thời gian. Nó luôn tồn tại một sự bất định nào đó trên các vị trí và các vận tốc ban đầu. Cấu trúc hỗn loạn này bắt gặp ngay với các hệ cơ học đơn giản: hai hòn bi-a được ném ra từ một điểm với các vận tốc chỉ khác nhau rất ít sau một số ít cú nảy sẽ có các quỹ đạo không có một chút giống nhau nào cả (hình 7).



Hình 7. Các quỹ đạo lúc đầu rất gần nhau sẽ rất khác nhau sau một ít cú nảy

3.1.2. Mức độ nhiệt động học hay vĩ mô

Trên quy mô quan sát của chúng ta đặc trưng phân tử của vật chất không được nhận thấy (hầu như hơn một thế kỉ thế giới khoa học nhất trí về vấn đề đó!). Các đặc tính của vật chất được thể hiện bởi các đại lượng đối với chúng ta dường như đo được tại mọi điểm và liên tục: khối lượng riêng, nhiệt độ, áp suất...

Mối liên hệ giữa các đại lượng nhiệt động được xác định trên quy mô vĩ mô, và các đại lượng cơ học, gián đoạn và xác định ở quy mô phân tử, là có bản chất thống kê. Chúng ta có thể mô tả mối liên hệ giữa các mức độ quan sát một sự tương tự: một bức ảnh được in trên một tờ báo bằng một số lớn điểm đen trên một nền trắng; mức độ đậm nhạt được thể hiện bởi mật độ các điểm đen nhiều hay ít. Nếu nhìn gần hoặc dùng kính lúp, các điểm sẽ rõ nét và ảnh sẽ không liên tục. Nếu nhìn xa, mắt sẽ không thể phân biệt được các điểm, bức ảnh sẽ trở thành liên tục.

3.1.3. Mức độ trung mô

Trong các điều kiện của khí quyển thông thường, 1m^3 khí chứa khoảng 3×10^{25} phân tử. Một hình lập phương cạnh $1\mu\text{m}$ như vậy sẽ chứa 3×10^7 phân tử. Một thể tích như vậy là nhỏ đối với các thiết bị đo lường của chúng ta, nhưng chứa một số đủ lớn phân tử để các đại lượng nhiệt động có một ý nghĩa. Mức độ trung gian đó được gọi là mức độ *trung mô*.

Chúng ta lấy ví dụ khối lượng riêng ρ : dm và $d\tau$ biểu diễn khối lượng và thể tích của một lượng vật chất nào đó, ρ được định nghĩa bởi:

$$\rho = \frac{dm}{d\tau}.$$

Nếu $d\tau$ là một thể tích vi mô, ρ sẽ gián đoạn: nó là rất lớn ở mức độ các hạt nhân nguyên tử và bằng không giữa hai phân tử. Hơn nữa các phân tử luôn chuyển động, hai lần đo kế tiếp nhau sẽ cho các kết quả rất khác nhau.

Ngược lại nếu $d\tau$ là một thể tích vĩ mô (ví dụ tập hợp của hệ nghiên cứu), ρ sẽ liên tục nhưng sẽ không còn nhận thấy được nữa các biến đổi chậm của khối lượng riêng, quan sát được ở quy mô của chúng ta.

Như vậy $d\tau$ cần phải chứa một số đủ lớn phân tử để các biến đổi thăng giáng giữa hai lần đo là không đáng kể, nhưng $d\tau$ cũng phải đủ nhỏ để có thể cho rằng vật chất chứa trong đó là đồng nhất. Một cách tổng quát các phân tử thể tích sử dụng trong nhiệt động học trong biểu thức vi phân phải là ở mức độ trung mô.

3.2. Thăng giáng

Các đại lượng nhiệt động được xác định ở quy mô vĩ mô hoặc trung mô, tính trung bình, tuân theo những định luật nghiêm ngặt. Tuy nhiên các kết quả đo đạc cá biệt lại có thể khác các giá trị trung bình.

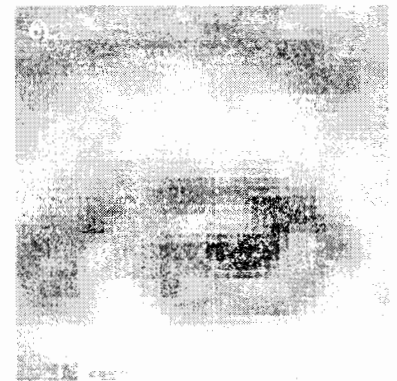
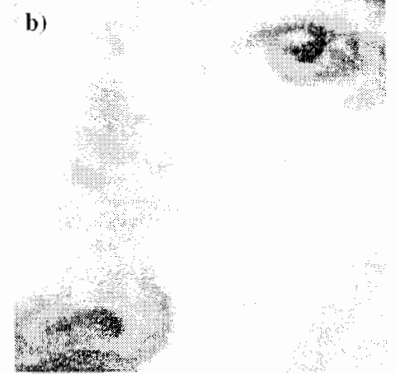
3.2.1. Ví dụ

Xét N phân tử khí được phân bố trong hai ô cùng thể tích thông với nhau (hình 9). Do sự va chạm giữa các phân tử và va chạm với thành bình, mỗi phân tử có cùng xác suất ở trong ô ① hoặc ô ②. Giả sử n là số phân tử có trong ô ①. Giá trị trung bình $\langle n \rangle$ của n là:

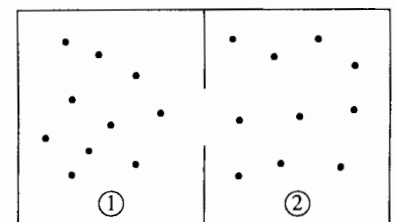
$$\langle n \rangle = \frac{N}{2}.$$

■ Trường hợp thứ nhất: một phân tử duy nhất

Số trung bình của phân tử trong ① là $\langle n \rangle = 0,5$. Nhưng mỗi lần đo n chỉ có thể có kết quả là 0 hay 1, như vậy n thăng giáng giữa các giá trị 0 và 1.



Hình 8. Từ một khoảng cách nào đó, cấu trúc của ảnh tạo bởi các điểm không được thu nhận bởi mắt



Hình 9. Mỗi phân tử chiếm ô ① hoặc ô ② với cùng một xác suất

■ Trường hợp thứ hai: hai phân tử ($N = 2$)

Trong số 4 cách phân bố có thể, n một lần bằng không hay 2, và hai lần bằng 1. Với một số lớn lần đo chúng ta sẽ nhận được đồ thị trên hình 10. Các thăng giáng không lớn bằng trường hợp trước đây, vì một nửa các lần đo tương ứng giá trị trung bình $\langle n \rangle = 1$.

■ Trường hợp thứ ba: N bất kì

Với mỗi phân tử chúng ta có hai vị trí có thể. Số tổng cộng của cấu hình của hệ như vậy sẽ là 2^N .

Số cấu hình mà n phân tử tồn tại trong ① là bằng số tổ hợp của n phân tử trong một hệ gồm N phân tử, nghĩa là bằng:

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Xác suất $P(n)$ để gặp n phân tử trong ① là bằng:

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!2^N}.$$

$P(n) = P(N - n)$ và $P(n)$ có một cực đại mà chúng ta sẽ kí hiệu là $P_{\max}$ với $n = \frac{N}{2}$ (nếu N chẵn). Các giá trị lân cận của n cũng khá

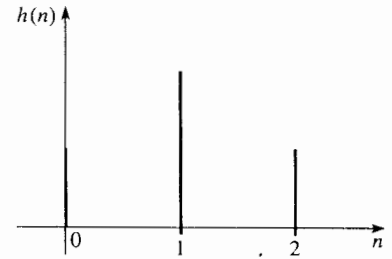
đĩ, tuy ít khả năng hơn, và n thăng giáng theo thời gian xung quanh giá trị trung bình của nó.

Chúng ta đánh giá mức độ của các độ thăng giáng này.

Việc nghiên cứu bằng số hàm $P(n)$ trong trường hợp $N = 100$ cho ta các kết quả sau:

$$N = 100, \quad P(50) = P_{\max} = 8,0 \cdot 10^{-2}$$

n	30	35	37	40	43	45	47	49	50	51	53	55	57
$P(n)/P_{\max}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,01	0,06	0,13	0,38	0,60	0,83	0,98	1,0	0,98	0,83	0,60	0,38



Hình 10. $N = 2$. $h(n)$ biểu diễn số lần đo mà kết quả là n .

Hình 11

Chúng ta cũng có thể xác nhận rằng $\sum_{43}^{57} P(n) = 0,86$. Trong 86% trường hợp n nằm trong khoảng giữa $50 - 7$ và $50 + 7$.

Giá trị có xác suất lớn nhất của n là 50 với độ thăng giáng vào cỡ 7.

Việc nghiên cứu số $P(n)$ với các giá trị khác của N cho phép ghi nhận rằng việc phân bố xác suất có cùng dạng và xác suất $P(n)$ là vào khoảng $0,37 P_{\max}$ khi $n = N - \sqrt{\frac{N}{2}}$.

N	$n = N/2; P(n) = P_{\max}$	$P(n - \sqrt{n})$
$N = 10.000$	$P(5000) = 8,0 \cdot 10^{-3}$	$P(4929) = 0,36 P_{\max}$
$N = 100.000$	$P(50.000) = 2,5 \cdot 10^{-3}$	$P(49776) = 0,37 P_{\max}$
$N = 1.000.000$	$P(500.000) = 7,9 \cdot 10^{-4}$	$P(499293) = 0,37 P_{\max}$

Hình 12.

Có thể kết luận rằng với các giá trị N đủ lớn số phân tử có mặt tại một thời điểm xác định ở trong mỗi ngăn là xấp xỉ $\langle n \rangle = \frac{N}{2}$ với một độ thăng giáng vào cỡ $\sqrt{\langle n \rangle}$ (hình 13).

Đại lượng có ý nghĩa là tỉ suất thăng giáng, đó là độ thăng giáng chia cho giá trị trung bình. Một độ lệch 1000 phân tử trên một tỷ phân tử sẽ ít quan trọng hơn nhiều so với độ lệch 10 trên 100.

Với ví dụ đã nghiên cứu tỉ suất này vào cỡ $\frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}}$.

Nếu hai ngăn có cùng một thể tích V bằng $1l$ và nếu khí ở trong điều kiện khí quyển thông thường, $\langle n \rangle$ sẽ vào cỡ $3 \cdot 10^{23}$ và tỉ suất thăng giáng vào cỡ $2 \cdot 10^{-12}$, giá trị không đáng kể và không đo được.

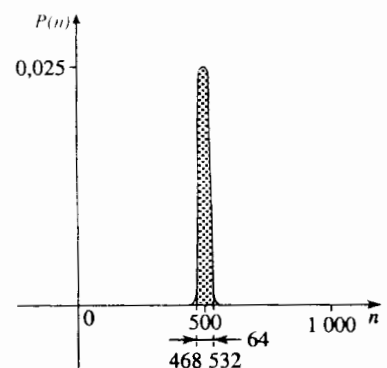
3.2.2. Sự khái quát

Các kết luận trên đây có tầm quan trọng tổng quát. Do chuyển động hỗn loạn phân tử, các đại lượng vĩ mô của một hệ gồm n hạt sẽ thăng giáng xung quanh giá trị trung bình của chúng với độ thăng giáng vào cỡ $\frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}}$.

3.2.3. Giá trị của nhiệt động học

Các định luật của nhiệt động học cho phép xác định giá trị có xác suất lớn nhất của các đại lượng vĩ mô liên quan đến các hệ gồm một số lớn phân tử. Nếu số đó là đủ lớn các thăng giáng là không đáng kể, và giá trị của một trong các đại lượng đó tại một thời điểm nào đó sẽ trùng với giá trị có xác suất lớn nhất của nó. Chúng ta sẽ xét lại ví dụ trước đây. Đại lượng được đo đạc là số n phân tử ở một trong các ngăn.

Giá trị có xác suất lớn nhất của nó bằng $\langle n \rangle = \frac{N}{2}$.



Hình 13. $P(n)$ với $n = 1000$. Tổng các xác suất tương ứng miền xanh là vào cỡ 0,86.

Nếu $N = 100$ phân tử. Các kết quả của một số lớn lần đo sẽ khác nhau nhiều so với $\langle n \rangle$. Một hệ như thế là quá nhỏ để được mô tả một cách đúng đắn bởi nhiệt động học.

Nếu $N = 10^{23}$ phân tử (vào cỡ độ lớn của hệ vĩ mô) tỉ suất thăng giáng là quá nhỏ không đo đạc được bằng thực nghiệm và việc mô tả nhiệt động học là đúng đắn.

3.3. Cân bằng nhiệt động học

3.3.1. Sự đồng nhất hoá

Chúng ta xét một hệ gồm N phân tử giống nhau đựng trong một bình không chuyển động và cô lập với thế giới bên ngoài. Có thể chứng minh bằng các lập luận thống kê và kiểm nghiệm bằng thực nghiệm rằng, dù bất kì điều kiện ban đầu hệ đó sẽ tiến tới đồng nhất hoá. Việc phân bố vị trí và vận tốc của các phân tử khác nhau là bất kì, nhưng các đại lượng thống kê xác định ở mức độ vĩ mô sẽ biến đổi để lấy cùng một giá trị tại mọi điểm. Khi sự đồng nhất hóa được thực hiện hệ ở trong trạng thái nội cân bằng nhiệt động học.

3.3.2. Các tính chất của cân bằng nhiệt động học

Các đại lượng thống kê, chẳng hạn như vận tốc nhiệt trung bình hay số trung bình các phân tử trong một đơn vị thể tích, sẽ có cùng một giá trị tại lân cận mọi điểm.

Một giá trị trung bình, thí dụ trung bình của độ lớn vận tốc, có thể được định nghĩa theo hai cách:

- hoặc bằng trung bình của vận tốc của một phân tử trong khoảng thời gian đủ dài;
- hoặc bằng trung bình của các vận tốc của các phân tử trong mẫu tại một thời điểm đã cho.

Khi hệ ở trong trạng thái nội cân bằng nhiệt động và số phân tử đủ lớn, chúng ta cho rằng hai giá trị trung bình đó là bằng nhau (giả thuyết ergôdic).

3.4. Nhiệt độ

3.4.1. Nêu bật vấn đề

Khái niệm trực giác về nhiệt độ được sinh ra từ cảm giác nóng và lạnh. Cảm xúc này rất chủ quan, nhưng có thể liên hệ nhiệt độ của một vật, một đại lượng "không nhìn thấy được" với một đại lượng "nhìn thấy được" và đo đạc được: một nhiệt kế cổ điển dùng

sự dẫn nở của chất lỏng (rượu có màu hoặc thủy ngân) chỉ nhiệt độ của vật.

Sự thực nhiệt độ là một đại lượng phổ cập, độc lập với vật vĩ mô được nghiên cứu.

3.4.2. Cân bằng nhiệt

Tưởng tượng một hệ vật chất gồm nhiều vật tiếp xúc nhau từ một thời gian đủ lâu, không có can thiệp từ bên ngoài (một sự can thiệp từ bên ngoài thí dụ là một điện trở có dòng điện chạy qua). Các nhiệt kế hoàn toàn giống nhau đặt tiếp xúc với từng vật đó. Nếu chúng ta thực hiện "thí nghiệm" này được sơ đồ hóa bằng rất nhiều lần quan sát, chúng ta thấy rằng mọi nhiệt kế cùng chỉ một nhiệt độ.

Lí thuyết cơ học thống kê cho phép định nghĩa đối với mọi hệ vật chất, đồng nhất hoặc không, một đại lượng gọi là nhiệt độ, được định nghĩa tại mọi điểm, có tính chất là sẽ đồng nhất hóa khi hệ tiến triển không có can thiệp ở bên ngoài. Cân bằng nhiệt sẽ đạt được khi nhiệt độ có cùng giá trị tại mọi điểm.

Với mỗi hệ vĩ mô có tồn tại một đại lượng gọi là nhiệt độ, đại lượng này khi không có can thiệp từ bên ngoài có khuynh hướng lấy cùng một giá trị cho mọi vật tiếp xúc cho dù bản chất hóa học và trạng thái vật lí của chúng thế nào chăng nữa.

3.4.3. Giải thích vĩ mô

Nhiệt độ là sự thể hiện vĩ mô của năng lượng chuyển động nhiệt của các phân tử. Chúng ta sẽ làm nổi bật phương diện này với việc nghiên cứu các chất khí trong *chương 2*.

3.5. Các đại lượng nhiệt động học

3.5.1. Trạng thái vĩ mô của một hệ. Phương trình trạng thái

Xét hai bình cầu giống nhau chứa cùng một lượng khí ở cùng một nhiệt độ. Hai hệ đó có cùng các tính chất, và mọi thí nghiệm được tiến hành với hệ này hay hệ khác sẽ cho cùng các kết quả. Theo quan điểm vĩ mô, hai hệ đó ở trong cùng một *trạng thái*.

Trạng thái của một hệ được xác định bởi một tập hợp các đặc trưng của hệ theo mức độ vĩ mô.

Tuy nhiên các phân tử trong hai bình cầu không chiếm các vị trí tương tự và vận tốc của chúng không bằng nhau. Một số rất lớn các trạng thái vi mô (các vi trạng thái) sẽ tương ứng với một trạng thái vĩ mô (hay một vĩ trạng thái).

Việc mô tả một vi trạng thái phải cần tới một số khổng lồ các thông tin: vị trí và vận tốc của các phân tử. Ngược lại, trạng thái vĩ mô

được xác định bởi một số ít các số liệu. Như vậy, hai thông số (thí dụ thể tích và nhiệt độ) đủ để xác định trạng thái của một lượng khí cho trước.

Các đại lượng đặc trưng cho trạng thái nhiệt động của một hệ được liên hệ với nhau bởi một hệ thức gọi là phương trình trạng thái của hệ.

Các đại lượng đó cũng được gọi là "các thông số trạng thái" hay là "các biến số trạng thái". Như vậy với một lượng chất n xác định của một chất khí, chúng ta biết rằng áp suất P , thể tích V và nhiệt độ T được liên hệ với nhau bởi một hệ thức có thể viết:

$$f\left(P, \frac{V}{n}, T\right) = 0$$

Chúng ta sẽ gọi một hệ thức như vậy là phương trình trạng thái.

Như vậy $P \frac{V}{n} = RT$ là phương trình trạng thái của một lượng vật chất gồm n mol khí lí tưởng.

3.5.2. Các đại lượng quảng tính và cường tính

Các đại lượng nhiệt động đối với một hệ vật chất được phân làm hai loại: các đại lượng quảng tính và các đại lượng cường tính.

Các đại lượng quảng tính là thuộc toàn bộ hệ và có tính cộng khi kết hợp hai hệ với nhau.

Khối lượng là một đại lượng quảng tính: Khối lượng của một quyển sách bằng tổng khối lượng các trang và bìa của quyển sách. Thể tích, lượng chất (biểu diễn bằng mol hay bằng kilôgam), điện tích, động lượng cũng là đại lượng quảng tính. Sau này chúng ta sẽ thấy các đại lượng quảng tính thuộc nhiệt động học có tính chất đặc trưng hơn.

Các đại lượng cường tính, được xác định tại một điểm, là độc lập đối với một lượng vật chất.

Khối lượng riêng là một đại lượng cường tính: $\rho(M)$, khối lượng riêng tại điểm M là bằng:

$$\rho(M) = \frac{dm}{d\tau}$$

Giá trị của $\rho(M)$ không phụ thuộc vào phần tử vật chất có khối lượng dm và thể tích $d\tau$, miễn là phần tử đó ở lân cận điểm M và nó thuộc mức độ trung mô.

Nhiệt độ, áp suất, điện thế là các thí dụ khác về các đại lượng cường tính.

Nhiệt độ và khối lượng riêng của không khí được xác định tại mỗi điểm trong phòng mà bạn đang sống, nhưng một cách chặt chẽ, chúng thay đổi từ điểm này đến điểm khác: gần một cửa sổ, gần một lò sưởi. Như vậy nói về nhiệt độ của một căn phòng là có ý lạm dụng ngôn ngữ. Chúng ta cần nhớ rằng các đại lượng cường tính được định nghĩa một cách cục bộ (tại một điểm) và rằng người ta chỉ có thể gán các đại lượng đó cho một hệ nếu chúng là như nhau tại mọi điểm của hệ đó. Nếu tất cả các đại lượng cường tính có tính chất này thì hệ được gọi là *đồng nhất*.

Các đại lượng cường tính không có tính cộng: nhiệt độ của một ngôi nhà không bằng tổng các nhiệt độ của các căn phòng, trong chừng mực mà người ta có thể xác định nó.

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ CÂN BẰNG NHIỆT

Với một hệ vĩ mô, có tồn tại một đại lượng gọi là **nhiệt độ**, đại lượng này khi không có sự can thiệp bên ngoài, tiến tới lấy cùng một giá trị cho các vật tiếp xúc nhau bất kể bản chất hóa học và trạng thái vật lí của chúng.

■ TRẠNG THÁI VĨ MÔ CỦA MỘT HỆ

Trạng thái của một hệ được xác định bởi một tập hợp các đặc trưng của nó trên mức độ vĩ mô.

■ CÁC ĐẠI LƯỢNG QUẢNG TÍNH VÀ CƯỜNG TÍNH

- Các đại lượng quảng tính là đối với toàn bộ hệ và có tính cộng khi kết hợp hai hệ với nhau.
- Các đại lượng cường tính, được xác định tại một điểm, là độc lập với lượng chất.

■ PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI

Các đại lượng đặc trưng cho trạng thái nhiệt động của một hệ được liên hệ với nhau bởi một hệ thức gọi là phương trình trạng thái của hệ.

CÁC HỆ KHÍ

2

Mở đầu

Từ thế kỷ XVII, các nhà vật lý đã quan tâm đến các tính chất của chất khí: các công trình của Robert BOYLE (1626 - 1691) và của Edmé MARIOTTE (1620 - 1684) đã dẫn đến định luật về hằng số của tích áp suất $\times$ thể tích của một khí ở nhiệt độ không đổi.

Vào cuối thế kỷ XVIII và đầu thế kỷ XIX định luật đó được bổ sung bởi định luật của Jacques CHARLES (1746 - 1823) và Joseph Louis GAY - LUSSAC (1778 - 1850), sau đó bởi định luật của AVOGADRO (1776 - 1856). Các tiếp cận thực nghiệm này đối với các tính chất nhiệt đàn hồi của chất khí đã cho phép xây dựng các mẫu thực nghiệm khác nhau.

Các công trình gần đây hơn, từ cuối thế kỷ XIX đã đề cập đến việc nghiên cứu khí bằng phương pháp thống kê: một hệ nhiệt động có thể được mô tả thông qua tập tính trung bình của các hạt cấu thành hệ. Lúc đó người ta đã có thể soạn thảo các mẫu (mô hình) lý thuyết để nghiên cứu chất khí.

Chương này quan tâm đến hai quan điểm đó:

- Bằng việc xây dựng một mẫu thống kê đơn giản về chất khí: khí lý tưởng đơn nguyên tử, và chúng ta sẽ tổng quát hóa cho các khí lý tưởng đa nguyên tử.
- Bằng việc nghiên cứu các tính chất của các khí thực và sự khác nhau của chúng đối với khí lý tưởng.

MỤC TIÊU

- Mô tả trạng thái khí.
- Mẫu khí lý tưởng đơn nguyên tử, áp suất và nhiệt độ động học.
- Khí lý tưởng, các khí thực: phương trình trạng thái, nội năng.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

- Hệ thức cơ bản của động lực học.
- Cơ năng của một hệ chất điểm.
- Các đại lượng nhiệt động học, nhiệt độ, phương trình trạng thái.

Trạng thái khí

1.1. Lực tương tác phân tử

Các phân tử của một chất lưu (chất lỏng hay chất khí) có kích thước vào cỡ 10^{-10}m . Chúng tác dụng lên nhau các lực tương tác hút ở khoảng cách trung bình và đẩy ở khoảng cách ngắn. Các lực hút, thuộc bản chất điện, có bán kính tác dụng vào cỡ nanômét. Nếu cho bậc độ lớn của khoảng cách giữa các phân tử (xem *áp dụng 1*) người ta có thể hiểu được rằng các lực này bảo đảm sự cố kết các phân tử trong một chất lỏng, nhưng ảnh hưởng của chúng là yếu trong một chất khí.

Áp dụng 1

Xác định cỡ độ lớn đối với khoảng cách trung bình giữa hai phân tử:

a) Đối với một chất khí trong các điều kiện khí quyển thông thường, mật độ phân tử vào cỡ $2,7 \cdot 10^{25}$ phân tử trong 1m^3 .

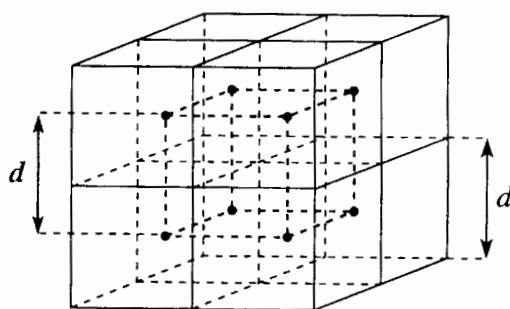
b) Đối với nước.

Kết quả tìm được sẽ là một cỡ của độ lớn và không phải là một giá trị chính xác, người ta có thể đơn giản hóa bài toán bằng cách giả sử rằng các phân tử nằm tại tâm của một chồng đều đặn các hình lập phương.

a) Như vậy số hình lập phương bằng số phân tử. Khoảng cách d cần tìm vào cỡ độ lớn cạnh của hình lập phương (hình 1): $1\text{m}^3 = 2,7 \cdot 10^{25} d^3$, do đó $d \approx 3 \cdot 10^{-9}\text{m}$. Với một số chất khí, như H_2 hay O_2 , khoảng cách trung bình này là đủ nhỏ để có thể bỏ qua các lực hút với một sự gần đúng tốt.

b) Khối lượng của một mol nước là $18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ và khối lượng riêng của nước là $1,0 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, nghĩa là $3,3 \cdot 10^{28}$ phân tử trong một đơn vị thể tích. Khoảng cách giữa các phân tử là vào cỡ $3 \cdot 10^{-10}\text{m}$. Ở đây các lực hút là đáng kể và đóng một vai trò đáng kể trong tập tính của nước (tính hoà tan, khả năng thấm ướt...)

• Nguyên tử khí



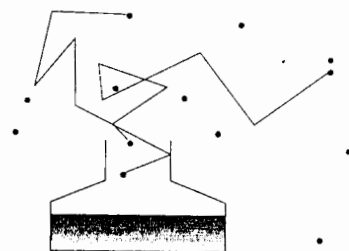
Hình 1.

1.2. Chuyển động phân tử

Chuyển động phân tử, hay chuyển động nhiệt, là một hiện tượng tổng quát liên quan đến tất cả các trạng thái của vật chất:

- Các phân tử của một chất rắn thực hiện các chuyển động dao động xung quanh các vị trí cân bằng của chúng;
- Các phân tử khí chuyển động hầu như tự do giữa hai lần va chạm, và sau một số lớn lần va chạm, có thể ở lân cận một điểm nào đó trong thể tích vốn có. Nếu người ta mở một lọ nước hoa, một phần nước hoa sẽ bay hơi, các phân tử sẽ lan tỏa trong căn phòng và sau vài giây chúng có thể được phát hiện cách xa nhiều mét sau một số lớn lần va chạm với các phân tử không khí (hình 2).

Trong các điều kiện thông thường, vận tốc trung bình của chuyển động nhiệt vào cỡ vài trăm mét trong một giây, và một phân tử chịu khoảng 10^8 va chạm trong một giây.



Hình 2. Các phân tử nước hoa lan tỏa trong khí quyển khi chịu các va chạm.

1.3. Sự phân bố các vận tốc

1.3.1. Phân tích chuyển động

Xét một hệ $\mathcal{S}$ gồm N phân tử của một khí đơn nguyên tử với khối lượng phân tử bằng m . Kí hiệu $\vec{v}(G)$ là vận tốc của trọng tâm G của $\mathcal{S}$ trong hệ quy chiếu $\mathcal{R}$ của phòng thí nghiệm, $\vec{v}$ là vận tốc của phân tử i trong $\mathcal{R}$, và $\vec{v}_i^* = \vec{v}_i - \vec{v}(G)$ là vận tốc của phân tử đó trong hệ khối tâm $\mathcal{R}^*$.

$\vec{v}(G)$ là vận tốc tập hợp (của cả hệ) có thể nhận thấy được trên mức độ vĩ mô. Đó là vận tốc chảy của khí trong ống hay vận tốc của gió. Chất khí sẽ là "đứng yên" nếu vận tốc đó bằng không.

$\vec{v}_i^*$ là vận tốc chuyển động nhiệt của phân tử thứ i .

1.3.2. Chuyển động hỗn loạn phân tử

Vận tốc tập hợp của một chất khí là bằng không và không một vận tốc nào có thể đo được trực tiếp. Các phân tử chuyển động với vận tốc chuyển động nhiệt và vận tốc này biến đổi do va chạm. Chuyển động này là hỗn loạn và vectơ trung bình của các vận tốc bằng không. Chúng ta cũng thừa nhận rằng sau một số lớn lần va chạm các vận tốc chuyển động nhiệt được phân bố một cách *đẳng hướng*; điều đó có nghĩa rằng mọi hướng đều bình đẳng.

1.3.3. Vận tốc trung bình và vận tốc quân phương

Vận tốc trung bình là trung bình của độ lớn của vận tốc

$$v_m = \langle \vec{v} \rangle$$

Vận tốc quân phương u (hay vận tốc căn quân phương) được định nghĩa bởi

$$u^2 = \langle v^2 \rangle$$

Hai đại lượng thống kê này, cùng gọi là vận tốc, một cách tổng quát là khác nhau nhưng có cùng bậc độ lớn. Không nên nhầm lẫn chúng với vectơ vận tốc trung bình đại lượng này bằng không với một chất khí đứng yên.

Áp dụng 2

Vận tốc trung bình và vận tốc quân phương.

Định luật Maxwell (mà chúng ta công nhận) chỉ rõ rằng với một chất khí cân bằng nội tại gồm N phân tử giống nhau, số dN phân tử có vận tốc bằng v trong khoảng dv được cho bởi:

$$dN = A v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

với m là khối lượng một phân tử, T là nhiệt độ tuyệt đối, k_B : hằng số BOLTZMANN và A là hằng số (sẽ xác định).

1) Xác định giá trị của A .

2) Tính vận tốc trung bình v_m , vận tốc căn quân phương u , tỉ số của hai vận tốc đó và vận tốc có xác suất lớn nhất v^* trong chất khí.

3) Tính giá trị bằng số của các vận tốc u , v_m và v^* đối với khí lưỡng hiđrô và lưỡng nitơ ở nhiệt độ $T = 300K$.

Các số liệu:

$$\text{Cho } I_n = \int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx; \quad I_2 = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}};$$

$$I_3 = \frac{1}{4a^2} \quad \text{và} \quad I_4 = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$M_{H_2} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{kg.mol}^{-1};$$

$$M_{N_2} = 28 \cdot 10^{-3} \text{kg.mol}^{-1}$$

1) Để tính A chỉ cần viết số tổng cộng các phân tử bằng N . Như vậy :

$$N = A \int_0^\infty v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = A \frac{k_B T}{2m} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}.$$

$$\text{Như vậy: } A = \frac{4m}{2k_B T} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} N.$$

$$\begin{aligned} 2) \quad v_m &= \frac{A}{N} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \\ &= \frac{I_3}{I_2} = 2 \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \end{aligned}$$

$$u^2 = \frac{A}{N} \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = \frac{I_4}{I_2} = \frac{3k_B T}{m},$$

$$\text{từ đó } u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} v_m = 1,09 v_m.$$

Kết luận

Tỉ số giữa u và v_m là một hằng số khác 1 một chút. Có thể cho hai đại lượng đó trùng nhau trong các phép tính gần đúng.

Vận tốc có xác suất lớn nhất v^* trong chất

khí ứng với $v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$ là cực đại đối với vận tốc đó, nghĩa là:

$$v^* = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

3) Áp dụng bằng số

$$u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}};$$

$$v_m = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} u = 0,921u;$$

$$v^* = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2}{3}} u = 0,816u$$

	vận tốc trung bình $v_m \text{ m.s}^{-1}$	vận tốc có xác suất lớn nhất $v^* \text{ m.s}^{-1}$	vận tốc căn quân phương $u \text{ m.s}^{-1}$
Lượng hiđrô	$1,78 \cdot 10^3$	$1,58 \cdot 10^3$	$1,93 \cdot 10^3$
Lượng nitơ	$0,47 \cdot 10^3$	$0,42 \cdot 10^3$	$0,52 \cdot 10^3$

Hình 3.

Chú ý rằng các vận tốc này là vào cỡ 10^3 m.s^{-1}

► Để luyện tập bài 1 và 2

1.4. Áp suất trong một khí đứng yên

1.4.1. Nêu bật vấn đề

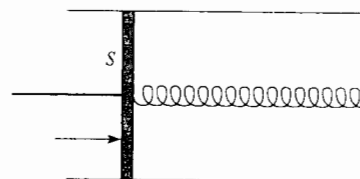
Tưởng tượng một thiết bị biểu diễn trên hình 4. Lò xo bị nén, điều đó chứng tỏ khí tác dụng một lực đẩy F lên tấm có diện tích S . Nếu chúng ta lặp lại thí nghiệm với các tấm có kích thước khác nhau, chúng ta có thể nhận thấy rằng ở lân cận cùng một điểm các lực đo được là tỷ lệ với diện tích và không phụ thuộc vào sự định hướng của thiết bị.

Một khí đứng yên tác dụng lên các bộ phận của thành bình một áp lực đẩy vuông góc với thành và tỉ lệ với diện tích.

1.4.2. Định nghĩa

Các áp lực tác dụng bởi một chất lưu đứng yên được đặc trưng bởi áp suất, đại lượng vô hướng, được định nghĩa tại mọi điểm theo mức độ trung mô.

Áp lực tác dụng lên một phần tử bề mặt có diện tích dS và vectơ đơn vị pháp tuyến $\vec{n}$, tiếp xúc với chất lưu có biểu thức $d\vec{F} = P(M) dS \cdot \vec{n}$, trong đó $P(M)$ biểu diễn áp suất (đại lượng vô hướng) tại điểm M .



Hình 4. Nguyên tắc của áp kế. Lò xo bị nén.

Nếu chất lưu không đứng yên, có thể luôn luôn định nghĩa áp suất tại mọi điểm, nhưng lực tác dụng lên một phần tử diện tích có thể có một thành phần tiếp tuyến liên quan đến độ nhớt của chất lưu.

Đơn vị hợp pháp của áp suất là pascal (kí hiệu Pa: $1\text{Pa} = 1\text{N.m}^{-2}$). Đơn vị này là nhỏ so với áp suất khí quyển trung bình. Thông thường người ta cũng áp dụng bar (kí hiệu: bar: $1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$)

1.4.3. Giải thích vi mô

Áp lực tác dụng của một chất lưu lên một thành bình gây ra do tổng các lực tác dụng bởi các phân tử.

- Các lực đẩy, có tầm rất ngắn, chỉ tác dụng khi va chạm lên thành bình. Đóng góp vào áp suất của chúng được gọi là *áp suất động học*. Do tác dụng của chúng lên thành là *lực đẩy*, áp suất động học này là dương.

- Các lực hút, có tầm trung bình, giữa các phân tử của chất lưu và các phân tử của thành bình. Do đặc điểm *hút* đóng góp của chúng vào áp suất, gọi là *áp suất phân tử* là âm.

Áp suất tổng cộng bằng tổng của hai số hạng đó:

$$P = P_c + P_m$$

2 Khí lí tưởng đơn nguyên tử

2.1. Các khí đơn nguyên tử

Do các nguyên nhân mà chỉ cơ học lượng tử mới có thể giải thích được, các phân tử đơn nguyên tử hoạt động như các chất điểm. Vì vậy chuyển động của chúng chỉ giới hạn trong chuyển động

tịnh tiến và động năng của chúng bằng $\mathcal{E}_k = \frac{1}{2}mv^2$.

Chú ý:

- Các phân tử đa nguyên tử có một chuyển động phức tạp hơn gồm chuyển động tịnh tiến của khối tâm của chúng và các chuyển động dao động và chuyển động quay trong hệ khối tâm.

- Chúng ta kể các nguyên tố của họ khí trơ (He, Ne, Ar, Kr) và các hơi kim loại như các ví dụ về khí đơn nguyên tử.

2.2. Khí lí tưởng

Khi mật độ phân tử là nhỏ, số các phân tử đủ gần nhau để có thể tương tác với nhau là bé. Khí lí tưởng tương ứng với trường hợp giới hạn khi có thể bỏ qua các lực hút. Một khí được gọi là lí tưởng nếu các tác dụng cơ học giữa các phân tử được coi như các va chạm. Một va chạm là một tương tác ở tầm vô cùng ngắn, nó chỉ tác dụng trong trường hợp tiếp xúc giữa hai vật.

2.3. Áp suất động học của khí đơn nguyên tử

2.3.1. Các giả thuyết

- Các phân tử được coi như các chất điểm.
- Khí là đứng yên: vận tốc của các phân tử chỉ là vận tốc chuyển động nhiệt và đối với vận tốc đó mọi hướng là bình đẳng (tính đẳng hướng).
- Khí là ở trong trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại. Các đại lượng thống kê có cùng một giá trị tại mọi điểm, kể cả cạnh các thành bình (tính đồng nhất).
- Các tương tác với thành bình được giới hạn ở các va chạm. Do không có lực hút, áp suất chỉ là áp suất động học.

2.3.2. Tính áp suất

Cho một khí lí tưởng đơn nguyên tử gồm n^* hạt (khối lượng m) trong một đơn vị thể tích. Kí hiệu n_i^* là số các hạt có vận tốc v_i . Xét một phần tử diện tích dS của thành bình chứa các hạt. Áp suất động học gây bởi hiệu ứng của các tương tác phân tử lên thành bình.

Áp dụng 3

Đánh giá số va chạm lên thành bình

Giả sử có một khí lí tưởng đơn nguyên tử gồm n^* hạt trong một đơn vị thể tích. Số hạt trong một đơn vị thể tích có độ lớn v của vận tốc $\vec{v}$ nằm trong khoảng từ v đến $v + dv$ được cho bởi công thức:

$$dn = n^* f(v)dv.$$

Xét một phần tử diện tích dS của thành bình trong đó chứa các hạt.

1) Tính số hạt dN đập lên phần tử diện tích dS trong thời gian dt .

2) Biết rằng $dn = n^* f(v)dv$, với

$$f(v) = Av^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}},$$

tính dN .

3) Cho $n^* = 2,7 \cdot 10^{25} \mu^{-3}$ và $T = 300K$.

Định luật phân bố vận tốc được giả sử là có giá trị. Tính số va chạm trong 1 giây lên $1mm^2$ của diện tích thành bình trong trường hợp:

a) của khí lưỡng hiđrô

($M_{H_2} = 2,0 \cdot 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}$).

b) của khí lưỡng nitơ

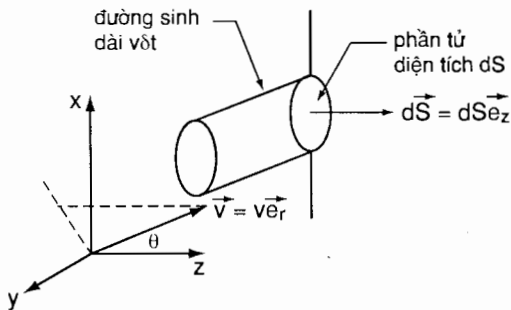
($M_{N_2} = 28,0 \cdot 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}$).

1) Các hạt đập lên dS với vận tốc $\vec{v}$ trong thời gian δt là nằm trong một hình trụ có đường sinh $\vec{v} \delta t$ và có đáy là dS (hình 5).

Số các hạt đập lên diện tích dS này trong thời gian δt với vận tốc $\vec{v}$ có độ lớn từ v đến $v + dv$, nằm trong khoảng không gian giữa hai hình nón với nửa góc ở đỉnh là θ và $\theta + d\theta$ được cho bởi

$$n^* f(v) dv \left(\frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi} \right) (v \cos \theta dt dS) =$$

$$= \frac{n^*}{2} (vf(v) dv) (\cos \theta \sin \theta d\theta) dt dS$$



Hình 5. Các hạt đến dS trong thời gian δt nằm trong hình trụ có đường sinh $\vec{v} \delta t$ và có đáy dS ; thể tích của nó bằng $\vec{v} \delta t dS = \vec{v} \delta t dS \vec{e}_z = v \cos \theta \delta t dS$

Xét tất cả các hạt ta có:

$$dN = \frac{n^*}{2} \left(\int_{v=0}^{v=\infty} vf(v) dv \right) \left(\int_{\theta=0}^{\theta=\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \right) dt dS$$

$$= \frac{n^* v_m}{4} dt dS$$

2) Biết rằng $f(v) = Av^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$, ta có:

$$v_m = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (\text{xem áp dụng 2})$$

3) Số va chạm trong một giây được cho bởi $\frac{n^* v_m}{4} dS$ có giá trị là (sử dụng các kết quả bằng số của áp dụng 2):

	Vận tốc trung bình $m.s^{-1}$	Số va chạm trong một giây trên $1mm^2$
Lưỡng hiđrô	$1,78 \cdot 10^3$	$1,20 \cdot 10^{22}$
Lưỡng nitơ	$0,47 \cdot 10^3$	$0,32 \cdot 10^{22}$

Hình 6.

■ Điều gì xảy ra ở mức độ thành bình?

Chúng ta không thể tính toán được hiệu ứng gây ra bởi mỗi hạt trong các hạt. Thực vậy:

- Đối với một chất khí trong các điều kiện thông thường $n^* = 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Số va chạm trong một giây trong một phần tử diện tích dS của thành bình là rất lớn: với diện tích 1 mm^2 số va chạm vào cỡ 10^{22} s^{-1} (xem áp dụng 3).

- Hơn nữa trong quá trình tương tác giữa các hạt và thành bình (không hoàn toàn phẳng) có các hạt (P_1) đến thành, có các hạt (P_2) đi ra khỏi thành và một số hạt nào đó (P_3) tạm thời ở trên thành (hình 7). Trong một khoảng thời gian quan sát $\delta t \gg \tau$ sẽ tồn tại sự cân bằng giữa dòng các hạt đến và dòng các hạt "phản xạ".

Chúng ta có thể sử dụng một lập luận thống kê để đánh giá hiệu ứng trung bình của các hạt trên thành bình: các hạt đến (với vận tốc $\vec{v}$) và đi ra (với vận tốc $\vec{v}'$), một cách bất kì, có cùng độ lớn và cùng phương, các định luật phân bố các hạt tới và các hạt phản xạ là như nhau

$$n_v^* = n_{v'}^*.$$

■ Nguyên tắc tính áp suất

Trong lúc va chạm với thành bình, mỗi hạt chịu một lực của thành bình $\vec{f}_{\text{thành bình} \rightarrow \text{hạt}}$.

Nếu một hạt đến với động lượng $\vec{p}$ và đi ra với $\vec{p}'$ (tương tác giữa hạt đó và thành bình kéo dài trong thời gian τ), chúng ta biết rằng $\vec{f}_{\text{thành bình} \rightarrow \text{hạt}} \cdot \tau = \vec{p}' - \vec{p}$ (hệ thức cơ bản của động lực học áp dụng cho một chất điểm).

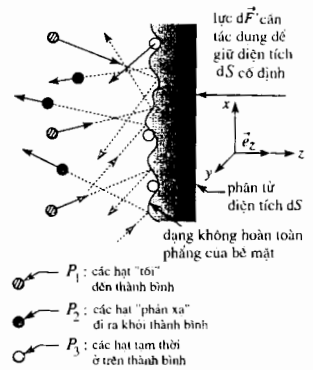
Gọi δt là thời gian đáp ứng của một máy ghi dùng để đo áp suất ($\delta t \gg \tau$ bằng μs). Chúng ta quan tâm đến kết quả trung bình theo thời gian trong δt của các lực nguyên tố do các hạt tương tác với thành bình diện tích dS nghĩa là lực $d\vec{F}_{\text{thành bình} \rightarrow \text{hạt}}$.

Trong khoảng thời gian δt các hạt tới đến trên phần tử diện tích dS với động lượng $\delta\vec{p}$, và các hạt khác đi ra khỏi diện tích đó với động lượng $\delta\vec{p}'$. Đại lượng $\delta\vec{p}' - \delta\vec{p}$ liên hệ trực tiếp với lực $d\vec{F}_{\text{thành bình} \rightarrow \text{hạt}}$ bởi hệ thức sau đây:

$$\delta\vec{p}' - \delta\vec{p} = d\vec{F}_{\text{thành bình} \rightarrow \text{hạt}} \cdot \delta t.$$

Theo nguyên lý lực và phản lực ta có:

$$d\vec{F}_{\text{thành bình} \rightarrow \text{hạt}} = - d\vec{F}_{\text{hạt} \rightarrow \text{thành bình}}.$$



Hình 7. Trong quá trình va chạm giữa các hạt và thành bình (không hoàn toàn phẳng), các hạt (P_1) đến thành bình, các hạt khác (P_2) rời khỏi thành bình và một số hạt (P_3) tạm thời (trong một khoảng thời gian τ rất ngắn) ở trên thành bình.

Như vậy ta có $\delta \vec{p} - \delta \vec{p}' = d\vec{F}_{\text{hạt} \rightarrow \text{thành bình}} \cdot \delta t$.

Theo 1.4.2. $d\vec{F}_{\text{hạt} \rightarrow \text{thành bình}} = Pd\vec{S}_z$ do đó :

Áp suất P được xác định bởi $\delta \vec{p} - \delta \vec{p}' = P\delta t \cdot d\vec{S}_z$, trong đó $\delta \vec{p}$ là động lượng của các hạt tới đập lên dS trong δt , $\delta \vec{p}'$ là động lượng của các hạt rời khỏi dS trong δt . $\delta \vec{p} - \delta \vec{p}'$ biểu diễn sự truyền động lượng cho thành bình.

■ Mômen động lượng của các hạt tới

Chúng ta sẽ xét động lượng của các hạt "tới" đập lên dS trong thời gian δt . Chúng ta sẽ tính $\delta \vec{p}$ được định nghĩa bởi:

$$\delta \vec{p} = \sum_{\substack{\text{các hạt tới trên} \\ \text{thành trong } \delta t}} \delta t m \vec{v}$$

Các hạt của khí có vận tốc $\vec{v}$ đập lên phần tử diện tích dS của thành (thành phần v_z như vậy sẽ dương) trong khoảng thời gian δt sẽ chứa trong hình trụ có đường sinh $\vec{v}\delta t$ và đáy dS (hình 5): n^* biểu diễn số hạt có vận tốc $\vec{v}$ trong một đơn vị thể tích: xung lượng tương đối của các hạt là bằng $n^* \cdot v_z \delta t dS$.

Kể đến tất cả các hạt, ta có:

$$\delta \vec{p} = \sum_{\substack{\text{các hạt} \\ \text{với } v_z > 0}} n_v^* v_z m \vec{v} \cdot \delta t dS.$$

Do phân bố vận tốc là đẳng hướng, tính trung bình đại lượng này hướng dọc theo trục (Oz) là dương: các thành phần hướng dọc theo các trục vuông góc bị khử cả hai. Như vậy $\delta \vec{p}$ có thể được viết:

$$\delta \vec{p} = \sum_{\substack{\text{các hạt} \\ \text{với } v_z > 0}} n_v^* v_z m v_z \cdot \vec{e}_z \cdot \delta t dS = \sum_{\substack{\text{các hạt} \\ \text{với } v_z > 0}} n_v^* m v_z^2 \cdot \delta t dS \vec{e}_z.$$

Hoặc do kết quả không phụ thuộc dấu của v_z ta còn có:

$$\delta \vec{p} = \frac{1}{2} \sum_{\text{các hạt}} n_v^* m v_z^2 \cdot \delta t dS \vec{e}_z.$$

■ Mômen động lượng của các hạt "phản xạ"

Chúng ta sẽ xét động lượng của các hạt ra khỏi dS trong khoảng thời gian δt . Chúng ta tính $\delta \vec{p}'$ được định nghĩa bởi:

$$\delta \vec{p}' = \sum_{\substack{\text{các hạt ra khỏi} \\ \text{thành trong } \delta t}} \delta t m \vec{v}'$$

Lập luận tương tự đối với các hạt "phát ra" từ thành cho ta:

$$\delta \vec{p}' = \frac{1}{2} \sum_{\text{các hạt}} n_v^* m v_z'^2 \cdot \delta t d\vec{S} e_z.$$

■ Sự truyền động lượng cho thành bình do các hạt "tới" và các hạt "phản xạ"

Như vậy, sự đóng góp của tất cả các hạt được cho bởi:

$$\delta \vec{p} - \delta \vec{p}' = \delta \vec{p}_{\text{tổng cộng}} = \frac{1}{2} \left[\sum_{\text{các hạt}} n_v^* v_z^2 + \sum_{\text{các hạt}} n_v^* v_z'^2 \right] m \delta t d\vec{S} e_z.$$

Biết rằng $n_v^* = n_{v'}^*$, ta có $\sum_{\text{các hạt}} n_v^* v_z^2 = \sum_{\text{các hạt}} n_{v'}^* v_z'^2$ và do đó xung

lượng của tập hợp các hạt tương tác với dS trong δt là bằng:

$$\delta \vec{p}_{\text{tổng cộng}} = \sum_{\text{các hạt}} n_v^* v_z^2 m \delta t d\vec{S} e_z.$$

Ngoài ra điều kiện đẳng hướng của vận tốc cho ta

$$\sum_{\text{các hạt}} n_v^* v_x^2 = \sum_{\text{các hạt}} n_v^* v_y^2 = \sum_{\text{các hạt}} n_v^* v_z^2 = \frac{1}{3} \sum_{\text{các hạt}} n_v^* v^2 = \frac{1}{3} n^* u^2$$

do $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, nghĩa là $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle =$

$$= \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{u^2}{3}$$

Xung lượng của các hạt tương tác với dS trong δt là bằng

$$\delta \vec{p}_{\text{tổng cộng}} = \frac{1}{3} n^* m u^2 \cdot \delta t d\vec{S} e_z.$$

■ Xác định áp suất

Biết rằng $\delta \vec{p} - \delta \vec{p}' = P \delta t d\vec{S} e_z$, chúng ta nhận được biểu thức của áp suất

$$P = P_c = \frac{1}{3} n^* m u^2 ;$$

biểu thức này có sự tham gia của vận tốc căn quân phương của các hạt mang tên là áp suất động học.

Mẫu (mô hình) mà chúng ta vừa trình bày là phù hợp với thực nghiệm.

Thông thường ở mức độ vĩ mô người ta tính số mol mà không tính số phân tử. Một mol chứa N_A phân tử ($N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$: số AVOGADRO), n biểu diễn lượng chất (tính bằng mol) chứa trong thể tích V và M là khối lượng của một mol:

$$M = N_A m \quad \text{và} \quad n^* = \frac{n}{V} N_A$$

Áp suất của khí lí tưởng đơn nguyên tử được biểu diễn bằng một hàm số của vận tốc căn quân phương u , của khối lượng m của mỗi phân tử và của mật độ phân tử n^* :

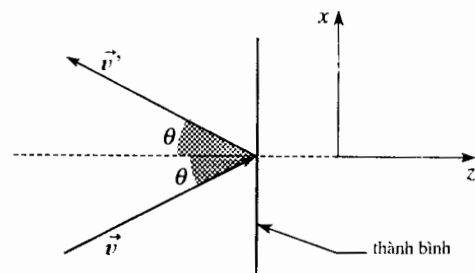
$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2 \quad \text{hay} \quad PV = \frac{1}{3} n M u^2.$$

Như vậy, một đại lượng duy nhất (áp suất) nối liền với một đại lượng thống kê (vận tốc căn quân phương) cho phép xác định các ảnh hưởng cơ học tác dụng bởi chất khí lên thành bình mà không cần thiết phải biết trạng thái cơ học của mọi phân tử của chất khí. Hệ thức tìm được dựa trên giả thuyết về sự đẳng hướng của các vận tốc. Giả thuyết này chỉ đúng tại mọi thời điểm (và không chỉ tính trung bình) nếu các thăng giáng là không đáng kể, nghĩa là hệ khí nghiên cứu chứa một số đủ lớn phân tử.

Áp dụng 4

Cách tính khác về áp suất

Giả sử một khí có n^* hạt trong một đơn vị thể tích. Số hạt trong một đơn vị thể tích mà độ lớn v của vận tốc $\vec{v}$ nằm trong khoảng từ v đến $v + dv$ được cho bởi $dn = n^* f(v) dv$. Người ta giả sử rằng va chạm của các hạt trên thành bình tuyệt đối phẳng là đàn hồi và không ma sát. Tính lực tác dụng lên phần tử diện tích dS của thành bình đó.



Hình 8. Một hạt khối lượng m đến với vận tốc $\vec{v}$ và đi ra với vận tốc $\vec{v}'$. Do va chạm là đàn hồi và không ma sát ta có $v'_x = v_x$ và $v'_z = -v_z$.

Độ biến thiên của xung lượng (hay của động lượng) của hạt như vậy sẽ bằng:

$$m \vec{v}' - m \vec{v} = -2mv_z \vec{e}_z = -2mv \cos \theta \vec{e}_z,$$

điều đó tương ứng với một sự truyền động lượng cho thành bình bằng $\delta \vec{p} = 2mv \cos \theta \vec{e}_z$.

Số các hạt dN đến diện tích dS đó trong thời gian δt với vận tốc $\vec{v}$:

- có độ lớn v nằm trong khoảng từ v đến $v + dv$,
- nằm trong không gian giữa hai hình nón nửa góc ở đỉnh bằng θ và $\theta + d\theta$, được cho bởi:

$$dN = n^*(f(v)dv) \left(\frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi} \right) (v \cos \theta \delta t dS)$$

$$= \frac{n^*}{2} (vf(v)dv)(\cos \theta \sin \theta d\theta) \delta t dS.$$

Giả sử rằng các hạt chịu một biến thiên động lượng bằng $-2mv \cos \theta \vec{e}_z$, việc truyền động lượng đến thành trên diện tích đó

như vậy sẽ bằng $\delta \vec{p} = dN 2mv \cos \theta \vec{e}_z$, nghĩa là:

$$\delta \vec{p} = n^* m \left(\int_{v=0}^{v=\infty} v^2 f(v) dv \right) \left(\int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \right) \delta t dS \vec{e}_z$$

$$= \frac{n^* m^2}{3} \delta t dS \vec{e}_z.$$

Kết quả này phù hợp với biểu thức đã biết về áp suất động học

$$P_c = \frac{n^* m^2}{3}.$$

Chú ý rằng mẫu này là kém thực tế hơn, nhưng cung cấp một biểu thức đúng về P_c .

► Để luyện tập bài tập 3

2.4. Nhiệt độ động học

2.4.1. Định nghĩa

Nhiệt độ động học T của một chất khí lí tưởng đơn nguyên tử là bằng:

$$T = \frac{m \langle v^2 \rangle}{3k_B} = \frac{mu^2}{3k_B}$$

k_B là một hằng số phổ biến gọi là hằng số BOLTZMANN. Nếu nhiệt độ được biểu diễn bằng kelvin (ký hiệu: K) đơn vị hợp pháp của nhiệt độ sẽ được định nghĩa về sau, $k_B = 1,38.10^{-23} \text{J.K}^{-1}$.

Nhiệt độ tại một điểm được xác định từ một thể tích *trung mô* bao quanh điểm đó. Nếu số phân tử chứa trong thể tích đó là quá nhỏ nhiệt độ sẽ biến đổi theo thời gian theo các *thăng giáng* ngẫu nhiên.

2.4.2. Cân bằng nhiệt của một hệ đồng nhất

Khuynh hướng đồng nhất hoá của các đại lượng thống kê cũng đúng với vận tốc căn quân phương. Như vậy khi không có các can thiệp bên ngoài một hệ khí có khuynh hướng tiến đến cân bằng nhiệt, lúc đó nhiệt độ là đồng đều. Xét một bình chứa một hỗn hợp hai khí lí tưởng đơn nguyên tử. Do chuyển động nhiệt và do các va chạm hỗn hợp khí tiến đến đồng nhất hoá. Các phân tử trộn lẫn vào nhau và trao đổi năng lượng giữa chúng với các thành bình.

Mật độ phân tử (số phân tử trong một đơn vị thể tích) của mỗi khí trở nên đồng đều, hệ lúc bấy giờ là đồng nhất.

Động năng trung bình của mỗi phân tử của mỗi chất khí là độc lập với phân tử thể tích, mà động năng được xác định trong đó. Hơn nữa một nghiên cứu thống kê chứng tỏ rằng động năng trung bình này tiến đến một giá trị duy nhất đối với hai khí đó:

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2$$

(xem bài tập 9 với một chứng minh đơn giản).

Như vậy, hệ tiến đến một trạng thái cân bằng nhiệt, đối với trạng thái đó các nhiệt độ động học của mỗi chất khí là bằng nhau.

Tính chất này chứng thực định nghĩa của nhiệt độ động học, đại lượng độc lập với chất khí khi cân bằng nhiệt.

2.5. Phương trình trạng thái

Áp suất và nhiệt độ động học liên quan với vận tốc căn quân phương. Bằng cách khử vận tốc căn quân phương chúng ta nhận được, với một khí ở cân bằng nhiệt động, gồm N phân tử có thể tích V , áp suất P và nhiệt độ T :

$$PV = Nk_B T,$$

Kí hiệu n là lượng chất tính bằng mol, phương trình trên đây trở thành $PV = nN_A k_B T = nRT$, trong đó hằng số phổ biến R được định nghĩa là $R = N_A k_B$, nghĩa là $R = 8,134 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Nhờ hệ thức này, nhiệt độ động học của khí lí tưởng, lúc đầu được định nghĩa từ một đại lượng vì mô không đo được (vận tốc chuyển động nhiệt) trở thành có thể đo được.

Áp dụng 5

Độ nhạy của một đầu ghi với các thăng giáng

Một máy đo áp suất có diện tích $S = 1 \text{ mm}^2$. Thời gian đáp ứng của máy, hay thời gian thu nhận là $t = 1 \text{ ms}$, nghĩa là máy có thể cung cấp một lần đo trong một phần nghìn giây. Khí là hêli ($M = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ở nhiệt độ $T = 300 \text{ K}$ và ở áp suất $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

- 1) Xác định mật độ phân tử n^* và vận tốc căn quân phương u .
- 2) Người ta có thể trông đợi máy đó làm nổi bật được các thăng giáng không?
- 3) Lặp lại các câu hỏi trên đây với áp suất $P = 0,001 \text{ Pa}$.

Với một phép tính gần đúng chúng ta có thể cho rằng mọi phân tử có vận tốc u nhưng chỉ 1/6 số phân tử có vận tốc hướng về phía đầu ghi (xem bài tập 3).

1) $n^* = \frac{P}{k_B T}$, nghĩa là $n^* = 2,4 \cdot 10^{25}$ phân tử trong m^3 .

$$u^2 = \frac{3RT}{M}, \text{ nghĩa là } u = 1,4 \text{ km.s}^{-1}.$$

2) Cần xác định cỡ của độ lớn của số phân tử N đập vào đầu ghi trong thời gian một lần đo, nghĩa là một miligiây.

Với phép tính gần đúng của chúng ta, số phân tử này chứa trong một hình trụ cao ut :

$$N = \frac{1}{6} n^* S u t = 6 \cdot 10^{18} \text{ phân tử.}$$

Tỷ suất thăng giáng là vào cỡ 10^{-9} như vậy không đo được.

2) Vận tốc căn quân phương là không đổi, $n^* = 2,4 \cdot 10^{17}$ phân tử trong $1m^3$ và các thăng giáng (giá trị tương đối bằng 10^{-5}) có thể đo được ở giới hạn của một đầu ghi rất nhạy.

2.6. Nội năng

2.6.1. Động năng của các phân tử

Chuyển động của các phân tử được phân tích thành chuyển động của hệ và chuyển động nhiệt hỗn loạn: $\vec{v}_i = \vec{v}_G + \vec{v}_i^*$. Người ta chứng minh trong cơ học (xem định lý KOENIG. Cơ học II) rằng năng lượng $\mathcal{E}_K$ của $\mathcal{P}$ trong $\mathcal{R}$ được tách ra như sau:

$$\mathcal{E}_K = \frac{1}{2} N m v_{(G)}^2 + \sum_1^N \frac{1}{2} m v_i^{*2}.$$

Số hạng thứ nhất $\mathcal{E}_{K_{\text{macro}}} = \frac{1}{2} N m v_{(G)}^2$ là động năng của hệ, hay động năng vĩ mô. Nó là không đổi với một chất khí đứng yên.

Số hạng thứ hai $\mathcal{E}_K^* = \sum_1^N \frac{1}{2} m v_i^{*2}$ là động năng của khối tâm hay năng lượng chuyển động nhiệt.

2.6.2. Thế năng tương tác

Các lực tương tác ở khoảng cách giữa các phân tử là không đáng kể, thế năng tương tác là một hằng số có thể lấy giá trị tùy ý bằng không.

2.6.3. Định nghĩa nội năng

Nội năng U của hệ $\mathcal{P}$ bằng tổng động năng chuyển động hỗn loạn $\mathcal{E}_K^*$ và thế năng tương tác của các phân tử tạo thành $\mathcal{P}$.

$$U = \mathcal{E}_K^* + \mathcal{E}_{P \text{ tương tác}}$$

Với khí lí tưởng nội năng rút gọn lại bằng

$$U = \sum \mathcal{E}_k^*.$$

2.6.4. Nội năng và nhiệt độ

Nội năng của một hệ gồm N phân tử khí lí tưởng đơn nguyên tử bằng động năng chuyển động nhiệt:

$$U = \sum \frac{mv^2}{2} = \frac{N}{2} m \overline{v^2} \quad \text{hay} \quad U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T.$$

Nội năng này chỉ là một hàm số của T .

3 Khí lí tưởng và khí thực

3.1. Nhiệt độ tuyệt đối

3.1.1. Tính chất của các khí ở áp suất thấp

Từ thế kỷ XVII BOYLE ở Anh và MARIOTTE ở Pháp đã chứng tỏ rằng với các khí thông thường và ở áp suất không vượt quá vài bar thì tích PV là một hằng số khi người ta nén một khí ở nhiệt độ không đổi.

Một lượng khí đã cho tuân theo định luật BOYLE- MARIOTTE nếu tích số PV chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

Các thí nghiệm về sau chính xác hơn được tiến hành chủ yếu trong thế kỷ XIX đã chứng tỏ rằng ở cùng một nhiệt độ tích số PV_m (V_m thể tích của 1 mol) tiến đến một giới hạn độc lập với bản chất của khí khi áp suất tiến tới 0 (hình 9).

Giới hạn ở áp suất yếu của khí thực tương ứng với mô hình lí tưởng hoá của khí lí tưởng.

Để một khí là lí tưởng cần thiết là tích số PV phải độc lập đối với bản chất hoá học và áp suất và chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Mọi chất khí đều có một trạng thái gần với trạng thái của khí lí tưởng ở các áp suất yếu. Như vậy khái niệm về khí lí tưởng không chỉ hạn chế ở các khí đơn nguyên tử.

3.1.2. Nhiệt kế dùng khí lí tưởng

Một vật nào đó và một khí lí tưởng cân bằng nhiệt có cùng một nhiệt độ. Việc đo thể tích mol và áp suất của khí lí tưởng cho phép xác định một đại lượng (tích của chúng) đặc trưng cho nhiệt

độ. Khí lí tưởng (thực tế đó là khí thực ở áp suất thấp) và thiết bị đo đặc như vậy tạo thành một nhiệt kế. Tính chất cân bằng nhiệt cho phép xác định nhiệt độ của cả hệ độc lập với bản chất của nó.

Nhiệt độ tuyệt đối T của một vật được định nghĩa từ cân bằng nhiệt của nó với một khí lí tưởng nào đó ở áp suất P và thể tích mol V_m :

$$T = \frac{PV_m}{R}$$

Nhiệt độ tuyệt đối của một khí lí tưởng như vậy bằng nhiệt độ động học của nó. Chúng ta sẽ không phân biệt hai nhiệt độ đó nữa.

3.1.3. Thang hợp pháp của nhiệt độ

Như chúng ta sẽ thấy trong *chương 7*, nước tinh khiết chỉ có thể đồng thời tồn tại dưới dạng hơi, lỏng và rắn (nước đá) ở một nhiệt độ hoàn toàn xác định, gọi là nhiệt độ của điểm ba T_{III} . Nhiệt độ này được dùng làm gốc để định nghĩa một đơn vị hợp pháp của nhiệt độ, độ Kenvin (*kí hiệu K*).

Theo định nghĩa $T_{III} = 273,16K$.

Giá trị này đã được chọn để làm trùng hợp các khoảng cách nhiệt độ của thang hợp pháp với các khoảng cách nhiệt độ của thang CELSIUS ($^{\circ}C$) đã được sử dụng trước đây.

Nhiệt độ $0^{\circ}C$ tương ứng với nhiệt độ nóng chảy của nước đá dưới áp suất 1 bar. Nhiệt độ này tương ứng với 273,15K.

Sự tương ứng giữa các thang nhiệt độ như vậy là:

$$T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$$

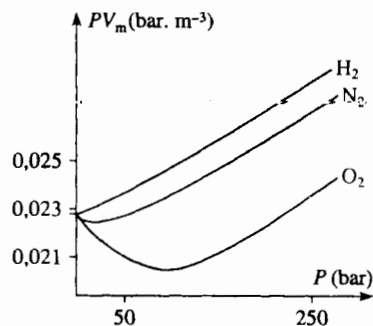
Việc chọn nhiệt độ chuẩn đã xác định giá trị $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$.

3.2. Áp suất

Tuy chúng ta đã xác định áp suất từ lực tác dụng bởi chất khí lên một phần tử của thành bình, áp suất được định nghĩa tại mọi điểm trong chất lưu (xem *chương 3*).

Với một khí lí tưởng, nhiệt độ và thể tích mol được định nghĩa tại mọi điểm, thì:

$$P = \frac{RT}{V_m}$$



Hình 9. Sự biến đổi của tích PV_m theo P với các khí khác nhau ở $T = 273K$.

Áp suất, được định nghĩa tại mọi điểm, cho phép xác định lực tương tác giữa hai phần của một chất lưu. Ở mức độ vi mô sự va chạm giữa các phân tử giải thích lực đẩy đó. Chúng ta sẽ thừa nhận rằng lực tương tác đó được biểu diễn bằng hàm của áp suất giống như lực trên một phần tử của thành bình, dù rằng thoạt đầu điều đó không rõ ràng lắm.

3.3. Phương trình trạng thái

Phương trình trạng thái của một khí là một hệ thức liên hệ áp suất, nhiệt độ và thể tích mol:

$$f(P, T, V_m) = 0.$$

Với một khí lí tưởng (đơn hoặc đa nguyên tử), phương trình trạng thái là $PV_m = RT$ hay $PV = nRT$.

Các khí thực ở các áp suất thấp có tập tính so sánh được với tập tính của một khí lí tưởng. Người ta có thể thử tìm một phương trình trạng thái gần đúng bằng cách bổ sung thêm các số hạng hiệu chỉnh vào phương trình trạng thái của khí lí tưởng.

• Cộng tích

Khi áp suất khí trở nên rất lớn, hoặc khi nhiệt độ tuyệt đối trở thành rất thấp, thể tích mol của khí lí tưởng tiến đến không, điều đó không thể xảy ra đối với một chất lưu thực. Để kể đến sự tồn tại của một thể tích tối thiểu không bằng không, liên quan đến sự chiếm chỗ phân tử người ta có thể thay V_m bằng $V_m - b$:

$$P(V_m - b) = RT$$

trong đó $b > 0$, cộng tích hay thể tích tối thiểu, có thứ nguyên của thể tích một mol.

• Áp suất phân tử

Chúng ta thừa nhận rằng biểu thức của áp suất động học vẫn giữ

$$\text{nguyên } P_c = \frac{RT}{V_m}.$$

Áp suất tổng cộng là $P = P_c + P_m$, áp suất phân tử là một đại lượng âm tiến tới không khi thể tích mol trở thành rất lớn.

Việc xem xét định tính này sẽ phù hợp với:

$$P_c = P + \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m - b} \text{ với } a > 0 \text{ (Pa.m}^6\text{.mol}^{-2}\text{)}.$$

Nếu chúng ta kể đến hai số hạng hiệu chỉnh đó thì:

Trong một khoảng giới hạn của nhiệt độ và áp suất, một dạng gần đúng của phương trình trạng thái của một khí thực được cho bởi phương trình VAN DER WAALS.

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT.$$

Các hệ số a và b phụ thuộc loại khí sẽ được hiệu chỉnh theo hàm của khoảng áp suất, nhiệt độ và của bản chất loại khí.

Chú ý

Quan trọng cần phải nhấn mạnh là trái với a và b , R là một hằng số phổ biến.

Áp dụng 6

Các đo đặc thể tích của một đơn vị khối lượng (bằng $m^3 kg^{-1}$) của điôxy O_2 với các giá trị khác nhau của nhiệt độ và áp suất cho các kết quả sau:

T(K) (bar)	200	225	250	275	300
1	0,51813	0,58346	0,64871	0,71389	0,77904
20	0,024395	0,028051	0,131597	0,035073	0,038502

Hình 10.

Khối lượng mol của điôxy là:

$$M = 31,999 \text{ g.mol}^{-1}.$$

So sánh các kết quả thực nghiệm này với các kết quả mà người ta nhận được từ một phương trình trạng thái gần đúng.

a) Khí lí tưởng ($R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$)

b) Phương trình VAN DER WAALS, nếu:

$$a = 0,170 \text{ Pa.m}^6.\text{mol}^{-2}$$

$$\text{và } b = 5,10.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$$

Chú ý

Thực tế đó là sự so sánh các giá trị thực nghiệm và lí thuyết của các bảng (H.11 và H.12) cho phép hiệu chỉnh các giá trị của a và b đối với chất khí nghiên cứu.

Cho v là thể tích của một đơn vị khối lượng. Thể tích mol bằng:

$$V_m = vM$$

a) Với mẫu khí lí tưởng:

T(K)	200	225	250	275	300
P thực (bar)	20	20	20	20	20
P tính	21,30	20,84	20,56	20,37	20,24
P thực (bar)	1	1	1	1	1
P tính	1,003	1,002	1,001	1,001	1,001

Hình 11.

b) Với mẫu VAN DER WAALS

T(K)	200	225	250	275	300
P thực (bar)	20	20	20	20	20
P tính	21,000	19,986	19,986	19,992	19,999
P thực (bar)	1	1	1	1	1
P tính	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998	0,9999

Hình 12.

3.4. Nội năng của khí

3.4.1. Trường hợp khí lí tưởng

3.4.1.1. Khí lí tưởng đơn nguyên tử

Với một khí lí tưởng đơn nguyên tử, nội năng được xác định bởi:

$$U = \frac{3}{2}nRT.$$

T biểu diễn nhiệt độ tuyệt đối, bằng nhiệt độ động học.

3.4.1.2. Khí lí tưởng lưỡng nguyên tử

Xét một khí lưỡng nguyên tử như H_2 , N_2 hay O_2 . Do các lí do liên quan đến các định luật của cơ học lượng tử, ở các nhiệt độ thấp các chuyển động quay và chuyển động dao động bị chặn và khí hoạt động như một khí đơn nguyên tử.

Ở nhiệt độ thông thường chuyển động quay là cho phép và có thể chứng minh một cách gần đúng rằng:

$$U = \frac{5}{2}nRT.$$

Hình 13 chứng tỏ sự biến thiên đạo hàm của nội năng 1 mol theo nhiệt độ đối với các khí lưỡng nguyên tử và của argon. Với argon

đạo hàm đó giữ nguyên bằng $\frac{3}{2}R$; ngược lại ở các nhiệt độ thông

thường đạo hàm đó bằng $\frac{5}{2}R$ với các khí lưỡng nguyên tử.

Ở các nhiệt độ cao hơn, các dao động là cho phép và các phân tử có thể được phân ly, điều đó giải thích giá trị lớn hơn của $f(T)$.

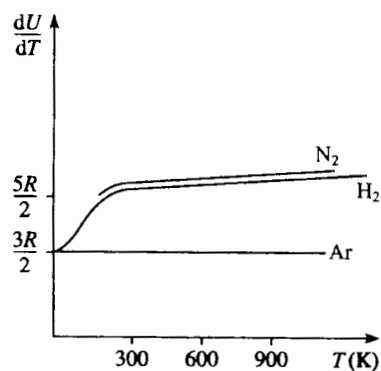
3.4.1.3. Khí lí tưởng bất kì

Với một khí đa nguyên tử, động năng của các phân tử là lớn hơn do có thể xảy ra chuyển động quay và dao động. Như vậy

$U \geq \frac{3}{2}nRT$. Thế năng tương tác giữa các phân tử là bằng không, cơ năng của các phân tử và do đó nội năng chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

Với một khí lí tưởng, nội năng của 1 mol chỉ phụ thuộc vào

nhiệt độ: $\frac{U}{n} = f(T)RT$.



Hình 13. Sự thay đổi của $\frac{dU}{dT}$ với các khí khác nhau.

Với một khí lí tưởng đơn nguyên tử: $f(T) = \frac{3}{2}$

Với một khí lí tưởng đa nguyên tử: $f(T) > \frac{3}{2}$

3.4.2. Trường hợp khí thực

3.4.2.1. Các bảng nhiệt động học

Độ biến thiên của nội năng có thể được suy ra từ các đo đạc của các trao đổi năng lượng. Kết quả của các đo đạc đó có thể tham khảo trong các bảng số liệu. Các đo đạc này chỉ có thể có hiệu lực đối với các biến thiên của nội năng, cho nên các giá trị trong các bảng được xác định bởi một hằng số cộng.

Áp dụng 7

Các giá trị thực nghiệm của nội năng, của một đơn vị khối lượng U (bằng kJ.kg^{-1}) của hơi nước như sau:

T(K) P(bar)	523	573	623	673
10	2711	2793	2874	2956
20	2683	2773	2859	2944

Hình 14.

Hãy bình luận bảng trên.

Nội năng không chỉ phụ thuộc nhiệt độ. Với P không đổi độ biến thiên nội năng gần đúng tỉ lệ với độ biến thiên của nhiệt độ:

$$\Delta U(\text{kJ.kg}^{-1}) = 1,7\Delta T(\text{K})$$

Hay ứng với 1 mol:

$$\Delta U_m(\text{J.mol}^{-1}) = 31\Delta T(\text{K}).$$

3.4.2.2. Hàm trạng thái của nội năng

Mọi đại lượng nhiệt động học (trong đó có nội năng) của một hệ khí sẽ được xác định nếu hai trong số chúng được xác định. Tuy theo hai thông số được chọn, nội năng có thể được biểu diễn như là một hàm của hai thông số, ví dụ $U(P, V)$ hoặc cả $U(T, V)$.

3.4.2.3. Khí VAN DER WAALS

Các nghiên cứu lí thuyết không trình bày ở đây đã dẫn đến việc đề xuất nội năng của một mol khí VAN DER WAALS như sau :

$$U_m = f(T)RT - \frac{a}{V}$$

$f(T)$ là một hàm của T .

Nếu $a = 0$ hoặc V tiến đến vô cùng chúng ta lại tìm được đúng trường hợp khí lí tưởng.

Ở nhiệt độ không đổi năng lượng giảm theo thể tích. Người ta có thể giải thích sự thay đổi đó khi nhớ rằng nội năng bằng tổng của

động năng chuyển động nhiệt và thế năng tương tác. Các lực tương tác đó là các lực hút và thế năng, bằng không khi các phân tử rất xa nhau, trở nên càng âm hơn khi khoảng cách phân tử giảm.

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ ÁP SUẤT TRONG MỘT KHÍ ĐỨNG YÊN

Áp lực tác dụng bởi một chất lưu *đứng yên* được đặc trưng bởi áp suất, một đại lượng *vô hướng*, được định nghĩa tại mọi điểm ở mức độ *trung mô*.

Áp lực tác dụng lên một phần tử diện tích có diện tích dS và vectơ đơn vị pháp tuyến $\vec{n}$ tiếp xúc với chất lưu có biểu thức $d\vec{f} = P(M)dS \cdot \vec{n}$, trong đó $P(M)$ biểu thị áp suất tại điểm M .

■ KHÍ LÝ TƯỜNG ĐƠN NGUYÊN TỬ

• Áp suất P được định nghĩa bởi $\delta\vec{p} - \delta\vec{p}' = P\delta t dS \cdot \vec{e}_z$, với $\delta\vec{p}$ là động lượng của các hạt đến dS trong δt , $\delta\vec{p}'$ là động lượng của các hạt rời khỏi dS trong δt . $\delta\vec{p} - \delta\vec{p}'$ biểu diễn động lượng đã truyền cho thành bình.

• Áp suất của một khí lý tưởng đơn nguyên tử được biểu diễn bằng một hàm số của vận tốc căn quân phương u , của khối lượng của một phân tử m và của mật độ phân tử n^* :

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2 \text{ hay } PV = \frac{1}{3} n M u^2$$

• Nhiệt độ động học T của một khí lý tưởng đơn nguyên tử là: $T = \frac{m \langle v^2 \rangle}{3k_B} = \frac{mu^2}{3k_B}$

• Nội năng của một hệ gồm N phân tử khí lý tưởng đơn nguyên tử là bằng năng lượng chuyển động nhiệt:

$$U = \sum \frac{mv^2}{2} = \frac{N}{2} mu^2 \quad \text{hay} \quad U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} RT$$

• Nội năng này chỉ là một hàm số của T .

■ KHÍ LÝ TƯỜNG VÀ KHÍ THỰC

• Nhiệt độ tuyệt đối của một vật được định nghĩa từ sự cân bằng nhiệt của nó với một khí lý tưởng nào đó có áp suất P và thể tích mol V_m :

$$T = \frac{PV_m}{R}.$$

• Phương trình trạng thái của một chất khí là hệ thức liên hệ áp suất, nhiệt độ và thể tích mol của nó:

$$f(P, T, V_m) = 0$$

Với một khí lý tưởng (đơn nguyên tử hay đa nguyên tử) phương trình có dạng:

$$PV_m = RT \text{ hay } PV = nRT.$$

• Trong một miền giới hạn của nhiệt độ và áp suất, một dạng gần đúng của phương trình trạng thái của khí thực được cho bởi phương trình VAN DER WAALS: $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT.$

Với một khí lý tưởng nội năng của 1 mol chỉ phụ thuộc nhiệt độ: $\frac{U}{n} = f(T)RT.$

Với một khí lý tưởng đơn nguyên tử: $f(T) = \frac{3}{2}$, với một khí lý tưởng đa nguyên tử $f(T) > \frac{3}{2}$.

• Mọi khí có một tập tính gần với tập tính của khí lý tưởng ở áp suất thấp. Khái niệm về khí lý tưởng như vậy không chỉ giới hạn ở các khí đơn nguyên tử.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

Dò không khí trong một cabin vũ trụ

ĐỀ BÀI

Một cabin vũ trụ thể tích V (50m^3) chứa không khí hỗn hợp lượng Nitơ N_2 (80%) và lượng oxy (20%) được giữ ở nhiệt độ T_0 (295K). Ở chế độ bình thường P_0 bằng $1,0\text{bar}$ (10^5Pa).

Do một sự cố, một lỗ diện tích S làm cabin thông với chân không bên ngoài. Sự điều hòa không khí luôn luôn hoạt động, nhiệt độ giữ nguyên bằng T_0 , nhưng áp suất giảm chậm.

- 1) Áp suất riêng phần của N_2 và O_2 cũng như tỉ số của chúng sẽ biến đổi như thế nào?
- 2) Tìm cỡ độ lớn của áp suất P và tỉ số các đại lượng O_2 và N_2 sau một giờ đối với $S = 1\text{mm}^2$ và sau đó đối với $S = 1\text{cm}^2$.

Để nhận được cỡ của độ lớn chúng ta chấp nhận các giả thuyết đơn giản sau đây:

- lỗ là nhỏ, không khí dẫn ra một cách chậm chạp và giữ nguyên trạng thái đứng yên. Bỏ qua mọi chuyển động vĩ mô;
- việc điều hòa không khí bảo đảm giữ nguyên nhiệt độ và làm đồng nhất hóa không khí trong cabin;
- giả sử rằng mọi phân tử có cùng vận tốc bằng vận tốc căn quân phương u . Ngoài ra các vận tốc này chỉ định hướng theo $\pm \vec{e}_x$, $\pm \vec{e}_y$ và $\pm \vec{e}_z$. Sự phân bố theo sáu hướng này là đẳng hướng.

HƯỚNG DẪN

Bài toán là ở chỗ thống kê số phân tử thoát ra trong một đơn vị thời gian và liên hệ số phân tử đó với sự thay đổi của áp suất. Để giải quyết điều đó cần hiểu các phân tử thoát ra như thế nào: do chuyển động nhiệt một số phân tử nào đó va vào thành và những phân tử đến lỗ sẽ thoát ra ngoài.

Với mỗi loại khí áp suất liên hệ với mật độ phân tử như thế nào?

- Hãy gợi ý cách tính áp suất động học để đánh giá số phân tử đạt đến lỗ.

LỜI GIẢI

1) Giả sử u_1 , u_2 , n_1 , n_2 , P_1 và P_2 là các vận tốc căn quân phương, các mật độ phân tử (số phân tử trong 1 m^3) và các áp suất riêng phần của N_2 và O_2 .

$$\bullet n_1 = N_A \frac{P_1}{RT}$$

1/6 số phân tử này sẽ có vận tốc hướng dọc theo $\vec{e}_x$ theo mẫu đơn giản của chúng ta.

- Các phân tử đi ra khỏi lỗ trong khoảng thời gian nguyên tố dt có vận tốc hướng dọc theo $\vec{e}_x$ và chứa trong hình trụ thể tích $dV = Su_1 dt$. Số này biểu diễn độ giảm của số N_1 phân tử trong dt .

$$\text{Như vậy } dN_1 = -\frac{1}{6} N_A \frac{P_1}{RT} Su_1 dt, \text{ từ đó } dP_1 = \frac{dN_1}{N_A} \frac{RT}{V} = -\frac{1}{6} \frac{Su_1}{V} P_1 dt.$$

Như vậy $P_1(t)$ là nghiệm của phương trình vi phân tuyến tính hạng nhất:

- Chú ý rằng số phân tử thoát ra bằng độ giảm số phân tử hiện có. Một sự cân đối trong một khoảng thời gian nguyên tố cho phép thiết lập một phương trình vi phân.

$$\frac{dP_1}{dt} = -\frac{Su_1}{6V} P_1.$$

Kể đến giá trị ban đầu :

$$P_1 = 0,8P_0 \exp\left(-\frac{Su_1}{6V} t\right), \text{ với } u_1 = \sqrt{\frac{3RT}{M_1}}.$$

- Tại sao phần của môi khí lại biến đổi? Không cần tính toán có thể giải thích rằng khí nhẹ hơn (N_2) thoát ra nhanh hơn không?

Chúng ta cũng có:

$$P_2 = 0,2P_0 \exp\left(-\frac{Su_2}{6V} t\right), \text{ với } u_2 = \sqrt{\frac{3RT}{M_2}}.$$

- Tỷ số áp suất cũng chính là tỷ số của số các phân tử biến đổi theo định luật:

$$\frac{P_1}{P_2} = 4 \exp\left[-\frac{S}{6V}(u_1 - u_2)t\right].$$

2) $u_1 = 513 \text{ m.s}^{-1}$, $u_2 = 480 \text{ m.s}^{-1}$ và $t = 3600 \text{ s}$.

- $S = 1 \text{ mm}^2$: $\frac{Su_1}{6V} t = 6,2 \cdot 10^{-3}$ và $\frac{Su_2}{6V} t = 5,8 \cdot 10^{-3}$.

$P = P_1 + P_2 = 0,993P_0$ và tỷ số $\frac{P_1}{P_2}$ hầu như không đổi.

- $S = 1 \text{ cm}^2$: $\frac{Su_1}{6V} t = 0,62$ và $\frac{Su_2}{6V} t = 0,58$.

$P = 0,54 \text{ bar}$ và $\frac{P_1}{P_2} = 0,26$. Phần O_2 đã tăng lên một ít.

CÁC BÀI TẬP

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Các biểu thức của các vận tốc căn phương và trung bình

Cho một khí gồm n^* phân tử trong một đơn vị thể tích. Số hạt trong một đơn vị thể tích có độ lớn v của vận tốc $\vec{v}$ bằng v được ký hiệu là n_v^* .

1) Giá trị của $\sum_{\text{tập hợp các hạt}} n_v^*$ bằng bao nhiêu?

2) Hỏi biểu thức của vận tốc trung bình v_m và vận tốc toàn phương trung bình u theo hàm của n_v^* ?

3) Tính $\langle v_x^2 \rangle$ theo hàm của u

4) Tính $\langle v_x \rangle$.

2 * Các biểu thức của các vận tốc căn phương và trung bình

Cho một khí gồm n^* phân tử trong một đơn vị thể tích. Số hạt trong một đơn vị thể tích có giá trị v của vận tốc $\vec{v}$ là $v + dv$ được cho bởi $dn = n^* f(v) dv$.

1) Giá trị của $\int_0^\infty f(v) dv$ bằng bao nhiêu?

2) Tìm các biểu thức của vận tốc trung bình v_m và của vận tốc căn quân phương u theo hàm của $f(v)$?

3) Tính giá trị $u_z = \int_0^\infty v_z f(v) dv$ đối với các

hạt có $v_z > 0$. Biểu thức này được sử dụng khi tính số va chạm mà thành bình chịu trong một đơn vị thời gian.

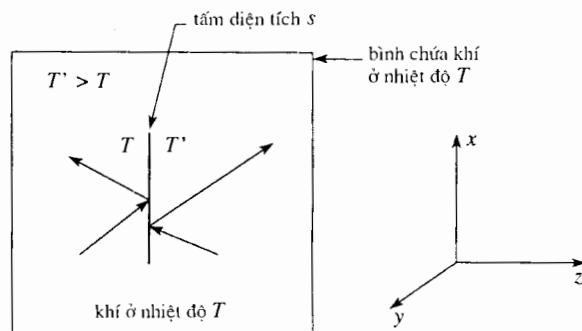
3** "Cân bằng" của một tấm không đẳng nhiệt trong một chất khí

1) Cho một khí gồm n^* hạt (với khối lượng m) trong một đơn vị thể tích. Chứng minh rằng biểu thức đối với áp suất động học có thể nhận được bằng cách cho rằng một số hạt đến tất cả đều tới vuông góc với thành với cùng một vận tốc bằng vận tốc căn quân phương ứng với nhiệt độ T của khí và đi ra khỏi thành với vận tốc căn quân phương tương ứng với nhiệt độ $T' = T$ của thành.

2) Cho một tấm diện tích s đặt trong một chất khí với các hạt ở nhiệt độ T . Hai mặt của tấm không cùng một nhiệt độ: một mặt ở nhiệt độ T (nhiệt độ của khí) còn mặt kia ở $T' > T$. Hãy đề xuất một mẫu rất đơn giản cho phép đánh giá tổng hợp các lực (do va chạm của các hạt với tấm) tác dụng lên diện tích s . Người ta sẽ giả sử rằng vận tốc căn quân phương biến đổi theo hàm của $\sqrt{T}$: $u_T = \alpha \sqrt{T}$

Lực đó hướng như thế nào trên hình vẽ?

Lực đó thay đổi như thế nào theo hàm của T và T' (người ta sẽ không tìm cách xác định một biểu thức chính xác của hằng số nhân)?



4 Cân bằng động năng vi mô

Một quả cầu thể tích không đổi chứa heli được ném với vận tốc v . Xác định giá trị của v để cho

hiệt độ của khí tăng thêm 1 độ khi vận tốc của quả cầu giảm xuống không.

Giả sử rằng động năng tổng cộng của các phân tử khí bảo toàn.

5* Tính chịu nén của khí lí tưởng và của khí VAN DER WAALS

Theo định nghĩa *độ nén đẳng nhiệt* là lượng:

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

1) Giải thích dấu "-" trong định nghĩa cũng như từ ngữ độ nén.

2) Biểu diễn χ_T theo hàm của P và V_{mol} đối với khí lí tưởng và đối với khí VAN DER WAALS.

6 KHÍ VAN DER WAALS ở áp suất thấp

Một khí tuân theo phương trình trạng thái VAN DER WAALS sẽ xử sự như thế nào khi ở một nhiệt độ cho trước cho áp suất của nó tiến đến 0?

Người ta sẽ biểu diễn PV_m theo hàm của P khi chỉ giữ các số hạng có ý nghĩa. So sánh với các đường cong của hình 9 §3.1.

7 Sự tồn tại khí quyển trên Sao Thủy và trên Trái Đất

1) Hãy nhắc lại xem (xem cơ học I) giá trị của vận tốc thoát khỏi sức hút của sao thủy và của Trái Đất.

Cho $m_{ST} = 0,055m_{TD}$ và $R_{ST} = 0,38R_{TD}$

2) Nhiệt độ trên sao Thủy vào cỡ 350°C khi Mặt Trời ở đỉnh đầu. Giải thích tại sao hành tinh đó không có khí quyển. Người ta có thể nghiên cứu trường hợp khí CO₂, thành phần quan trọng của các khí quyển của sao Kim và sao Hỏa, cũng như của khí quyển nguyên thủy của Trái Đất.

VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

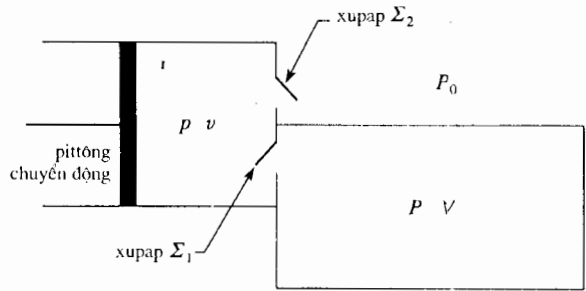
8** Bơm đẳng nhiệt

Người ta muốn bơm chân không một bình thể tích V lúc đầu chứa không khí (coi như khí lí tưởng) bằng một bơm. Xupap Σ_1 sẽ đóng nếu áp suất p trong thân bơm là lớn hơn áp suất P của bình, hoặc thể tích của thân bơm giảm. Xupap Σ_2 sẽ đóng nếu áp suất p thấp hơn áp suất không đổi P_0 .

Thể tích v của thân bơm là nằm giữa v_1 (thể tích dư) và v_2 .

Giả sử rằng nhiệt độ không khí là không đổi và bằng T.

Giá trị ban đầu của P bằng P_0 .



1) Trong lần bơm thứ n, thể tích v biến đổi từ v_1 đến v_2 , rồi từ v_2 trở lại v_1 . Áp suất P trong bình biến đổi từ P_n đến P_{n+1} .

Xác định hệ thức truy toán giữa các P_n .

2) Xác định P_{gh} , giá trị của P lúc $P_{n+1} = P_n$. Ý nghĩa của áp suất đó?

3) Xác định dãy $P_n - P_{gh}$, sau đó giá trị của P_n . Người ta có thể thực hiện được chân không trong bình không?

9 Sự phân bố đều động năng

Hai hạt khối lượng m_1 và m_2 chuyển động dọc theo một trục thẳng (Ox) và chạm đàn hồi với nhau.

1) Vận tốc ban đầu của chúng là v_1 và v_2 , xác định độ biến thiên động năng $\Delta \mathcal{E}_k$ của mỗi hạt.

2) Một số rất lớn các hạt khối lượng m_1 và m_2 chuyển động trên một trục giữa hai vật chặn cố định. Các hạt được phóng ra với các vận tốc nào đó và chịu các va chạm đàn hồi.

Chứng minh rằng tính trung bình sau một số rất lớn va chạm động năng của các hạt khối lượng m_1 bằng động năng của các hạt khối lượng m_2 .

10** Nội năng của khí lí tưởng đơn nguyên tử

Chúng ta quan tâm đến tính hiệu lực của biểu thức nội năng của một khí lí tưởng đơn nguyên tử hêli.

1) Chúng ta thừa nhận rằng mỗi bậc tự do của chuyển động tịnh tiến x (hay y hoặc z) được đặc trưng bởi một giá trị trung bình của động

năng của một hạt $\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$. Chứng minh rằng người ta tìm được biểu thức của giá trị:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T,$$

trong đó N là số hạt khối lượng m cấu tạo nên hệ.

2) Đánh giá mật độ hạt và cỡ độ lớn khoảng cách giữa hai nguyên tử hêli.

3) Một cách xử lí lượng tử đối với chuyển động tịnh tiến của các nguyên tử trở nên cần thiết khi đại lượng $x p_x$ vào cỡ độ lớn của h, hằng số PLANCK.

Đánh giá cỡ của khoảng cách giữa các nguyên tử mà dưới khoảng cách đó cách xử lí trên là cần thiết. Biện luận.

4) Khoảng cách năng lượng giữa hai mức electron đầu tiên của nguyên tử hêli là 20eV. Chứng minh rằng năng lượng nhiệt "nguyên tố" không cho phép chuyển dịch electron ở nhiệt độ xung quanh. Biện luận.

Cho $k_B = 1,28 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $M_{\text{He}} = 4 \text{ g.mol}^{-1}$

BÀI GIẢI

1) 1) Biết rằng khi kể đến tất cả các vận tốc có thể có, ta nhận được tập hợp các hạt của khí:

$$\sum_{\text{tập hợp các hạt}} n_v^* = n^*$$

2) 2) Biết rằng vận tốc trung bình được định nghĩa bởi $v_m = \langle v \rangle$, ta có:

$$v_m = \frac{\sum_{\text{tập hợp các hạt}} v n_v^*}{\sum_{\text{tập hợp các hạt}} n_v^*} = \frac{1}{n^*} \sum_{\text{tập hợp các hạt}} v n_v^* \text{ hay } n^* v_m = \sum_{\text{tập hợp các hạt}} v n_v^*.$$

Biết rằng vận tốc căn quân phương được định nghĩa bởi $u = \langle v^2 \rangle$, ta có

$$u = \frac{\sum_{\text{tập hợp các hạt}} v^2 n_v^*}{\sum_{\text{tập hợp các hạt}} n_v^*} = \frac{1}{n^*} \sum_{\text{tập hợp các hạt}} v^2 n_v^* \text{ hay } n^* u = \sum_{\text{tập hợp các hạt}} v^2 n_v^*.$$

3) Chúng ta biết rằng $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ và rằng sự phân bố vận tốc là đẳng hướng, nghĩa là $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ như vậy từ đó suy ra:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{u^2}{3}$$

$$\begin{aligned}\delta \vec{p} + \delta \vec{p}' &= \delta \vec{p}_{\text{tổng cộng}} = \\ &= \sum \frac{n^*}{6} u(\mu) dS \delta \vec{e}_z = \frac{n^*}{3} \mu u^2 dS \delta \vec{e}_z,\end{aligned}$$

điều đó phù hợp với áp suất động học

$$P_c = \frac{n^*}{3} \mu u^2$$

2) Chúng ta sử dụng mẫu đơn giản trước đây. Các hạt đến với vận tốc căn quân phương u_T ở nhiệt độ T của khí và đi ra với vận tốc căn quân phương ở nhiệt độ của bản (u_T hay $u_{T'}$)

• Mặt bản ở nhiệt độ T .

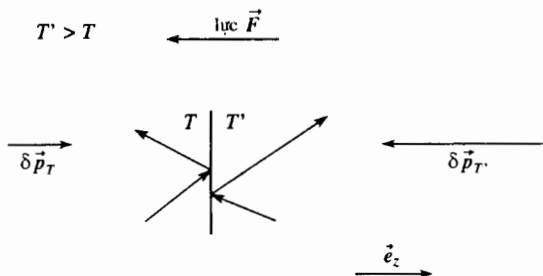
Trong thời gian δt , $\frac{n^*}{6} u_T s \delta t$ hạt đến với động lượng $\mu u_T \vec{e}_z$ và số hạt này sẽ đi ra khỏi bản với động lượng ngược lại; điều đó cho một sự vận chuyển động lượng đến thành bằng:

$$\delta \vec{p}_T = \frac{n^*}{6} u_T (2\mu u_T \vec{e}_z) s \delta t.$$

• Mặt bản ở nhiệt độ T' .

Trong thời gian δt , $\frac{n^*}{6} u_T s \delta t$ số hạt đến với động lượng $-\mu u_T \vec{e}_z$ và số hạt này sẽ đi ra khỏi bản với động lượng $\mu u_{T'} \vec{e}_z$; điều đó cho một sự vận chuyển động lượng đến thành bằng:

$$\begin{aligned}\delta \vec{p}_{T'} &= \frac{n^*}{6} u_T [(-\mu u_T \vec{e}_z) - (+\mu u_{T'} \vec{e}_z)] s \delta t \\ &= -\frac{n^*}{6} u_T m(u_T + u_{T'}) \vec{e}_z s \delta t\end{aligned}$$



Từ đó tổng $\delta \vec{p}_T + \delta \vec{p}_{T'} = \frac{n^*}{6} u_T (\mu u_T - \mu u_{T'}) s \delta t \vec{e}_z$ tương ứng với một lực $\vec{F}$ có dạng:

$$\vec{F} = \frac{n^*}{6} s \alpha^2 \sqrt{T} (\sqrt{T} - \sqrt{T'}) \vec{e}_z = \frac{n^*}{6} s \alpha^2 T (1 - \sqrt{\frac{T'}{T}}) \vec{e}_z.$$

kết quả này đúng bằng không nếu $T = T'$

Nếu $T' > T$ thì các hạt đi ra khỏi "T'" với vận tốc lớn hơn các hạt đi ra khỏi "T", từ đó có sự định hướng của lực trên sơ đồ trên đây; phù hợp với biểu thức tìm được.

Mẫu gần đúng này phù hợp tốt với thực nghiệm có thể thực hiện được.

4 Gọi N là số phân tử với khối lượng m . Chúng ta biết rằng động năng bảo toàn:

$$\frac{1}{2} N m v^2 + \frac{3}{2} N k_B T_{\text{đầu}} = \frac{3}{2} N k_B T_{\text{cuối}}$$

$$\Delta T = \frac{m v^2}{3 k_B} = \frac{M v^2}{3 R}$$

Người ta nhận được $v = 79 m.s^{-1}$.

Vận tốc này nhỏ hơn với các phân tử nặng hơn.

5 1) Hệ số χ_T (dương) chỉ khả năng chất lưu giảm thể tích của nó khi tăng áp suất

2) Khí lý tưởng $\chi_T = \frac{1}{P}$, khí VAN DER WAALS :

$$\chi_T = \frac{1}{P - \frac{a}{V_m^2} + \frac{bP}{V_m}}$$

$$6 \quad PV_m = RT + bP - \left(\frac{a}{V_m} \right) \left(1 - \frac{b}{V_m} \right).$$

Ở các áp suất thấp $V \ll V_m$ và $PV_m = RT$.

Chỉ giữ các số hạng bậc nhất của P :

$$PV_m \approx RT + P \left(b - \frac{a}{RT} \right).$$

Trong các điều kiện được miêu tả, b là lớn hơn $\frac{a}{RT}$ đối với H_2 và nhỏ hơn đối với O_2 .

7 1) $v_{thoát} = \sqrt{\frac{2Gm}{R}} = \sqrt{g_o R}$, trong đó R là bán

kinh, m là khối lượng và g_o là gia tốc trọng trường ở bề mặt của hành tinh.

Trái đất: $v_{thoát} = 11.10^4 m.s^{-1}$; Sao thủy: $v_{thoát} = 5.10^4 m.s^{-1}$.

2) Khối lượng mol của CO_2 là $44 g.mol^{-1}$. Vận tốc căn quân phương của phân tử vào cỡ $400 m.s^{-1}$ trên Trái Đất, cỡ $600 m.s^{-1}$ trên sao Thủy.

Vận tốc này chỉ là vận tốc trung bình và một phần nhỏ các phân tử có vận tốc lớn hơn $v_{thoát}$. Phần các phân tử này là nhiều hơn trên sao Thủy do vận tốc thoát gần vận tốc trung bình hơn.

8 1) Khi $v = v_1$, bơm vừa mới hoạt động trong khí quyển và $p = P_0$. Trong quá trình hút, lượng không khí chứa trong hệ (bình + thân bơm) là không đổi. Áp suất P_{n+1} sẽ đạt được cuối lúc hút, khi $v = v_2$.

Nhiệt độ là không đổi, lượng khí là tỉ lệ với tích PV. Từ đó:

$$P_n V + P_0 V_1 = P_{n+1} (V + v_2).$$

$$2) P_{gh} = P_0 \frac{v_1}{v_2}$$

Áp suất P_{gh} đạt được khi P không biến đổi nữa. Đó là giới hạn của P sau một số vô cùng lần bơm.

$$3) P_{n+1} - P_{gh} = (P_n - P_{gh}) \frac{V}{V + v_2}. \text{ Vậy :}$$

$$P_n = P_{gh} + (P_0 - P_{gh}) \left(\frac{V}{V + v_2} \right)^n.$$

Sự tồn tại của một thể tích v_1 (không bằng không) ngăn cản hút chân không toàn bình.

9 1) $m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = m_1 v_1'^2 + m_2 v_2'^2$ (bảo toàn động năng), $m_1 v_1 + m_2 v_2 = m_1 v_1' + m_2 v_2'$ (bảo toàn động lượng).

Từ đó người ta suy ra các vận tốc v_1' và v_2' , sau đó:

$$\Delta \mathcal{E}_{K1} = \frac{m_1}{2} \frac{4m_2^2 v_2^2 - 4m_1^2 v_1^2 + 4m_2(m_1 - m_2)v_1 v_2}{(m_1 + m_2)^2}.$$

2) Sau một số lớn lần va chạm, chuyển động của các phân tử, và các đại lượng trung bình đối với mỗi loại là ổn định.

Một cách hợp lí phải thừa nhận rằng:

$$\langle v_1 v_2 \rangle = 0 \text{ và } \langle \Delta \mathcal{E}_{K1} \rangle = \langle \Delta \mathcal{E}_{K2} \rangle = 0.$$

Từ đó chúng ta suy ra:

$$m_2 \langle v_2^2 \rangle = m_1 \langle v_1^2 \rangle.$$

10 1) Một bậc tự do của chuyển động tịnh tiến tương ứng với một động năng trung bình $\frac{1}{2} k_B T$ (tính đẳng hướng của các vận tốc). Động năng trung bình của một hạt là $\langle e_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ và đối với một hệ gồm N hạt:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

Kết quả này được suy ra:

- từ biểu thức của động năng của cơ học cổ điển;
- từ việc chỉ có động năng của chuyển động tịnh tiến là được kể đến trong việc tính U .

2) Mật độ các hạt là $n^* = \frac{P}{k_B T} = 2,6.10^{25} m^{-3}$. Nếu người ta gán cho một nguyên tử một thể tích và cỡ d^3 , $d \approx n^{*-1/3} \approx 3,3 \text{ nm}$.

$$3) \text{ Gọi } d_0 \text{ là khoảng cách đó. } p_x d_0 = (m k_B T)^{1/2} d_0 = \left(k_B T \frac{M_{He}}{N_A} \right)^{1/2} d_0.$$

Giả sử sử dụng hệ thức của đề bài

$$d_0 \approx \frac{h N_A^{1/2}}{(M_{He} k_B T)^{1/2}} \approx 10^{-11} m.$$

Như vậy $a \gg d_o$ và xử lý lượng tử là không cần thiết.

4) Ở $T = 400K$ năng lượng nhiệt nguyên tố vào cỡ

$$k_B T = 4 \cdot 10^{-21} J \approx \frac{1}{40} eV$$

Chú ý

Ở nhiệt độ rất thấp (vài K) heli hóa lỏng, d lúc đó khá nhỏ hơn và d_o lớn hơn. Thực nghiệm chứng tỏ rằng heli là một chất lỏng lượng tử với các tính chất đặc biệt (chất siêu lỏng, độ dẫn nhiệt rất lớn).

Giá trị này rất nhỏ so với $20eV$ cần thiết cho chuyển dịch electron. Từ thực tế này các mức năng lượng bị "đóng băng" và người ta có thể không kể đến động năng chuyển động tịnh tiến trong biểu thức của U .

TĨNH HỌC CÁC CHẤT LƯU



Mở đầu

Trong chương này chúng ta dự định tìm hiểu khái niệm quan trọng về áp suất trong một chất lưu nào đó. Áp suất này có nguồn gốc từ sự chuyển động hỗn loạn của các hạt và các tương tác tồn tại giữa các hạt.

Áp suất đó một cách tổng quát là không đồng đều trong một thể tích; điều đó cho phép chúng ta làm nổi bật định lý

ARCHIMÈDE.

MỤC TIÊU

- Chất lưu: chất lỏng và khí.
- Các lực chịu bởi một chất lưu khi đứng yên.
- Tĩnh học các chất lưu chịu nén và không chịu nén.
- Các tác dụng cơ học tác dụng bởi một chất lưu đứng yên.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

- Môi trường liên tục.
- Phương trình trạng thái.
- Áp suất.

Trạng thái lưu

1.1. Các chất lưu: các chất lỏng và các chất khí

1.1.1. Môi trường liên tục, phương trình trạng thái

Một chất lưu được mô tả bởi các thông số trạng thái cường tính: khối lượng riêng ρ , áp suất P , nhiệt độ T

Các thông số này được xác định tại từng vị trí (được tính trong các thể tích trung mô) và biến đổi liên tục ở mức độ vĩ mô: một chất lưu là một môi trường liên tục.

Một chất lưu được mô tả bởi một phương trình trạng thái

$$f\left(P, \frac{V}{n}, T\right) = 0 \text{ hay } g(P, \rho, T) = 0. \text{ Các trạng thái lỏng và khí của}$$

các chất lưu có thể được phân biệt bởi một số các cỡ đại lượng. Các cỡ đại lượng đó cho phép chúng ta sử dụng một số phép tính gần đúng khi nghiên cứu tĩnh học các chất lưu.

1.1.2. Mật độ hạt và khối lượng riêng

Chất lưu	Trạng thái (300K, 10 ⁵ Pa)	Khối lượng mol M (kg.mol ⁻¹)	Khối lượng riêng ρ (kg.m ⁻³)	Mật độ hạt n_v (m ⁻³)
Không khí	khí	29.10 ⁻³	1,3	2,7.10 ²⁵
Nước	khí	18.10 ⁻³	0,80	2,7.10 ²⁵
Nước	lỏng	18.10 ⁻³	1,0.10 ³	3,3.10 ²⁸

Hình 1.

Các chất khí như vậy xuất hiện vào cỡ một nghìn lần kém đặc hơn các chất lỏng trong các điều kiện thông thường của nhiệt độ và áp suất (hình 1).

1.1.3. Tính chịu nén

Độ nén của một chất lưu là tỉ số giữa độ giảm tương đối của thể tích và độ biến thiên của áp suất tương ứng.

Với một biến đổi đẳng nhiệt, chúng ta định nghĩa hệ số nén đẳng nhiệt bởi:

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

Đó là một đại lượng cường tính mà chúng ta có thể tính được từ phương trình trạng thái của chất lưu $f\left(P, \frac{V}{n}, T\right) = 0$.

Áp dụng 1

Liên hệ giữa độ nén và độ biến thiên của khối lượng riêng

Xác định hệ thức liên hệ độ nén của chất lưu với độ biến thiên tương đối của khối lượng riêng gây bởi độ biến thiên của áp suất.

Chúng ta có thể tính độ nén, một đại lượng cường tính, khi xét một khối lượng đơn vị của chất lưu.

Thể tích của nó là $V = \frac{1}{\rho}$. Do đó:

$$\chi_T = + \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T.$$

Với một khí lí tưởng có phương trình trạng thái $P \frac{V}{n} = RT$, độ nén

đẳng nhiệt là $\chi_T = \frac{1}{P}$. Với các khí thực, phương trình trạng

thái nói chung khác ít so với phương trình trạng thái của khí lí tưởng. Kết quả này cho chúng ta một bậc độ lớn tốt về độ nén của khí ở áp suất và nhiệt độ thông thường:

$$\chi_T \approx 1 \text{ bar}^{-1} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}.$$

Độ nén của một chất lỏng bé hơn nhiều so với độ nén của một chất khí. Ví dụ với nước ở thể lỏng độ nén đẳng nhiệt vào cỡ

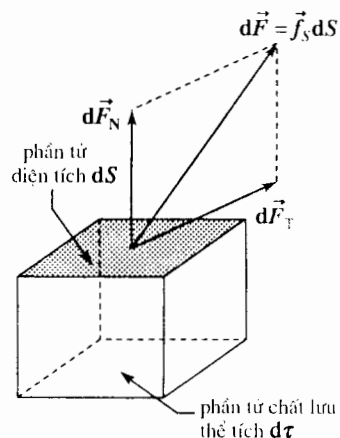
$$\frac{1}{20.000} \text{ bar}^{-1} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1} (1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa})$$

Các chất khí và chất lỏng tạo nên chất lưu. Các chất khí là kém đặc hơn nhiều (khoảng một nghìn lần kém hơn) và có độ nén lớn hơn nhiều ($\chi_{T \text{ khí}} = 1 \text{ bar}^{-1} = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ và $\chi_{T \text{ chất lỏng}} = 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$) so với chất lỏng trong điều kiện nhiệt độ và áp suất thông thường.

1.2. Tác dụng cơ học trong một chất lưu

1.2.1. Các lực bề mặt

Xét một phần tử chất lưu thể tích $d\tau$ tương tác với môi trường bên ngoài. Phần tử đó chịu tác dụng của các lực tâm ngấn (có nguồn gốc tĩnh điện xem chương 2) liên quan đến các hạt ở gần bề mặt xác định ranh giới của $d\tau$.



Hình 2. Các lực tác dụng lên một phần tử chất lưu.

Lực bề mặt tác dụng lên phần tử chất lưu trên một phần tử diện tích dS là:

$$d\vec{F}_s = \vec{f}_s dS,$$

trong đó $\vec{f}_s$ là mật độ diện tích của các lực, có thể có một thành phần tiếp tuyến và một thành phần pháp tuyến.

1.2.2. Các lực thể tích

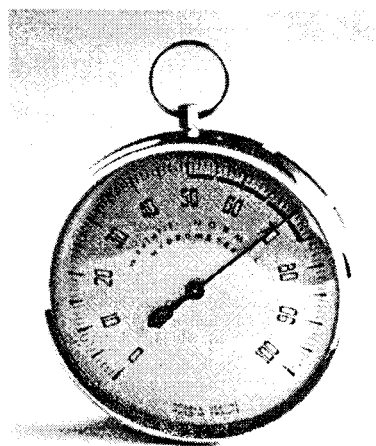
Mặt khác các hạt của phần tử chất lưu còn chịu tác dụng của các lực tâm xa (ví dụ tương tác hấp dẫn) tác dụng lên mỗi hạt. Điều đó liên quan đến các lực thể tích mà chúng ta có thể viết:

$$d\vec{F}_v = \vec{f}_v d\tau,$$

trong đó $\vec{f}_v$ là mật độ thể tích của các lực.

Với trường hấp dẫn $\vec{g}$, chúng ta có:

$$d\vec{F}_v = dm\vec{g} = \rho g d\tau, \text{ nghĩa là } \vec{f}_v = \rho \vec{g}$$



Hình 3. Áp kế hộp

2 Chất lưu đứng yên

2.1. Áp suất của chất lưu

2.1.1. Nêu bật vấn đề về các lực tác dụng bởi chất lưu lên một bề mặt

Có nhiều máy đo áp suất. Đôi khi chúng rất tinh xảo như các đầu dò trong một số đồng hồ của những người leo núi (để biết độ cao của họ) hoặc của các thợ lặn (do các lí do an toàn). Độ nhạy của các loại đầu dò đó, như chúng ta sẽ thấy sau này, rất khác nhau.

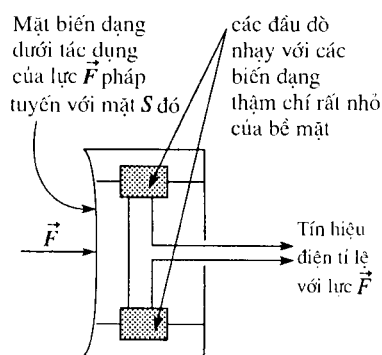
Hoạt động của chúng dựa trên nguyên lí sau: cần phải có khả năng đo được một đại lượng tỉ lệ với lực chịu bởi một bề mặt.

Các áp kế cũ, thuần túy cơ học, cho một đại lượng tỉ lệ với độ biến dạng của bề mặt đó (áp kế hộp, hình 3).

Hiện nay có thể nhận được một đại lượng điện tỉ lệ với độ biến dạng của bề mặt đó với một dịch chuyển rất nhỏ của bề mặt bằng cách sử dụng các máy về ứng suất.

Nhúng đầu dò biểu diễn trên hình 4 vào nước, chúng ta nhận thấy một độ chỉ của "ứng suất" chịu bởi bề mặt nhạy, độ chỉ đó:

- phụ thuộc độ sâu nhúng trong chất lỏng;
- không phụ thuộc sự định hướng của bề mặt đó trong chất lỏng.



Hình 4. Sơ đồ hoạt động bên trong của một đầu dò đo áp suất.

Chúng ta có thể suy ra rằng chất lưu tác dụng lên bề mặt S nhúng trong đó.

Lực này là:

- vuông góc với bề mặt;
- hướng về phía trong đầu dò;
- có cường độ không phụ thuộc sự định hướng của bề mặt (đẳng hướng của áp suất).

Sử dụng các đầu dò với các diện tích khác nhau có thể suy ra rằng lực đó tỉ lệ với diện tích.

2.1.2. Định nghĩa

Xét một chất lưu đứng yên trong đó một diện tích tưởng tượng Σ kín ngăn cách hai miền. Các tác dụng giữa các hạt phía trong và phía ngoài (va chạm, hút...) là các lực tầm ngắn, như vậy định xứ ở ngay gần mặt đó.

Lấy một phần tử diện tích dS trên Σ tại một điểm M nào đó.

Lực bề mặt $d\vec{F}$ tại điểm M gây bởi tác dụng của các hạt phía ngoài Σ ở gần điểm M (xem §1.2.1). Khi chất lưu đứng yên chúng ta thừa nhận rằng $d\vec{F}$ vuông góc với dS (hình 5) phù hợp với các thí nghiệm mô tả trong §2.1.1.

Áp suất $P(M)$ tại một điểm M trong chất lưu được định nghĩa bởi:

$$d\vec{F} = -P(M)dS\vec{n}$$

trong đó dS là phần tử diện tích nào đó bao quanh điểm M và $\vec{n}$ là vectơ pháp tuyến đơn vị với dS . áp suất tại một điểm trong chất lưu là một đại lượng vô hướng.

Các hạt ở trong phần tử thể tích dV giới hạn bởi một mặt kín (hình 6) chịu tác dụng của một tập hợp các lực bề mặt.

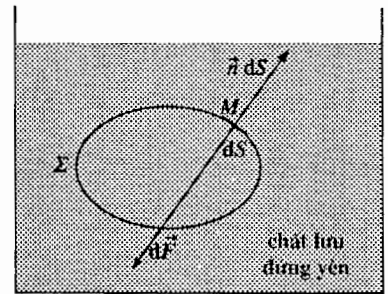
Chú ý

Với một chất lưu chuyển động, các lực không nhất thiết vuông góc với phần tử diện tích. Các ứng suất tiếp tuyến cản trở sự "trượt" của các phần tử của chất lưu cũng xuất hiện trong một chất lưu nhớt đang chuyển động.

2.1.3. Các nguồn gốc của áp suất

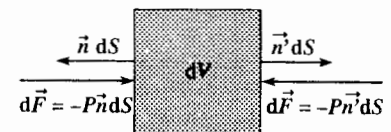
Như chúng ta đã thấy trong chương 2, áp suất của chất lưu là:

$$P = P_c + P_m.$$



Hình 5. Lực $d\vec{F}$ là do tác dụng của các hạt của chất lưu ở phía ngoài lên các hạt ở bên trong Σ :

$$d\vec{F} = -P\vec{n}dS.$$



Hình 6. Áp lực chịu bởi phần tử thể tích dV (của chất lưu chẳng hạn) gây bởi phần chất lưu ở ngoài dV trên hai mặt "đối diện".

Chuyển động nhiệt ("gây các va chạm") là nguồn gốc của số hạng áp suất động học. Khi nghiên cứu mẫu khí lí tưởng chúng ta đã nhận được biểu thức:

$$P_c = n^* k_B T.$$

Việc tính đến các tương tác phụ (các tương tác khác với tương tác liên quan đến chuyển động của các hạt) dẫn đến số hạng phụ của áp suất phân tử P_m .

Với chất khí, số hạng áp suất phân tử thường là một số hạng hiệu chính không đáng kể: $P_m < 0$ (sự hút giữa các phân tử) và $|P_m| \ll P_c$.

Với một chất lỏng, mật độ hạt, và áp suất động học P_c là cỡ 1000 lần lớn hơn trong chất khí ở áp suất thông thường. Áp suất phân tử có cùng cỡ độ lớn với áp suất động học và có dấu ngược lại:

$$\frac{P}{P_c} \approx \frac{P}{|P_m|} \ll 1.$$

Thông thường các tương tác phân tử là các lực hút: lực tác dụng lên các hạt phía trong Σ bởi các hạt bên ngoài là hướng ra phía ngoài bề mặt đó; lực phân tử $d\vec{F}_m$ được cho bởi:

$$d\vec{F}_m = -P_m \vec{n} dS, \text{ với } P_m < 0 \text{ (hình 7).}$$

2.1.4. "Tương đương thể tích" của áp lực

Chúng ta tính tổng $d\vec{F}$ của các áp lực tác dụng lên một hình hộp chất lưu nhỏ thể tích $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ biểu diễn trên hình 8.

Thành phần của lực đó dọc theo trục (Ox) là:

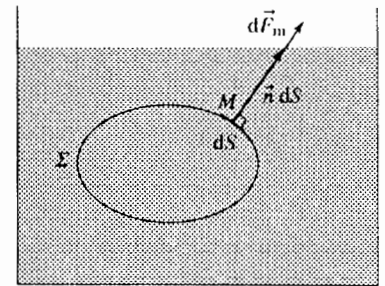
$$dF_x + dydzP(x, y, z) - dydzP(x + dx, y, z) = -dx \frac{\partial P}{\partial x} dydz.$$

Xét các lực nguyên tố tác dụng lên sáu mặt, chúng ta thấy rằng:

$$d\vec{F} = -\frac{\partial P}{\partial x} dydz \vec{e}_x - \frac{\partial P}{\partial y} dx dz \vec{e}_y - \frac{\partial P}{\partial z} dx dy \vec{e}_z.$$

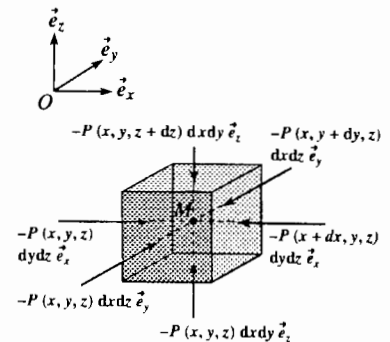
Lực này giống hệt với lực mà thể tích $d\tau$ chịu nếu trên $d\tau$ có một lực thể tích tác dụng, vì rằng $d\vec{F} = -\text{grad}P d\tau$.

Sự tương đương này được sử dụng để tính tổng hợp lực hay mômen của các áp lực lên một phần tử bao bọc bởi một chất lưu. "Thể tích tương đương" này, được biểu diễn cụ thể bằng các tọa độ Descartes, là có hiệu lực dù hệ các trục thế nào chăng nữa: trụ, cầu. Nó không sử dụng được để tính công của các lực nén.



Hình 7. Lực $d\vec{F}_m$ là do lực hút của các hạt chất lưu ngoài Σ tác dụng lên các hạt ở phía trong Σ :

$$d\vec{F}_m = -P_m \vec{n} dS, \text{ với } P_m < 0.$$

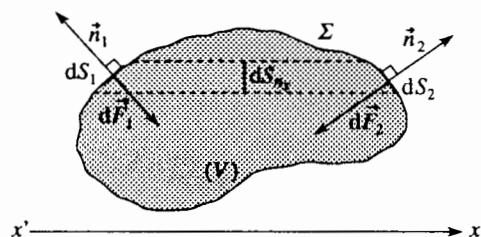


Hình 8. Điểm M là tâm của phần tử thể tích $dx dy dz$.

Áp dụng 2

Các hiệu ứng cơ học của một áp suất đồng đều trên một mặt kín

1) Tìm tổng hợp các áp lực tác dụng lên một mặt kín S bởi một trường áp suất đều P_0 ?



Hình 9.

2) Tìm mômen của trường áp lực đó đối với điểm O.

1) Trên hình 9 xét hai phần tử "đối diện" của diện tích kín Σ giới hạn thể tích V dọc theo trục (Ox) :

$$dS_{nx} = (dS_2 \cdot \vec{n}_2) \cdot \vec{e}_x = - (dS_1 \cdot \vec{n}_1) \cdot \vec{e}_x;$$

dS_{nx} là vuông góc với (Ox) .

Thành phần dọc theo $\vec{e}_x$ của lực nguyên tố tổng cộng $d\vec{F} = d\vec{F}_1 + d\vec{F}_2$ là:

$$d\vec{F}_x = d\vec{F} \cdot \vec{e}_x = (-P_0 dS_2 \cdot \vec{n}_2 - P_0 dS_1 \cdot \vec{n}_1) \cdot \vec{e}_x = 0.$$

Chúng ta có thể mở rộng kết quả này cho toàn bộ mặt kín giới hạn thể tích V , sau đó cho các thành phần khác của lực tổng hợp $\vec{F}$, lực này sẽ bằng không:

$$\vec{F} = \oint_{\Sigma} -P_0 d\vec{S} = 0.$$

2) Thành phần dọc theo (Ox) của mômen đối với điểm O của lực nguyên tố $d\vec{F} = -P_0 d\vec{S}$ là:

$$d\vec{\Gamma}_O \cdot \vec{e}_x = [\vec{OM} \wedge (-P_0 d\vec{S})] \cdot \vec{e}_x = P_0 (-y dS_z + z dS_y).$$

Giống như trước đây, chúng ta có thể cho tương ứng với phần tử diện tích $dS \cdot \vec{n}$ một phần tử "đối diện" cùng tọa độ trên trục (Oy) và cùng diện tích "ngang" dS_z . Số hạng $-P_0 y dS_z$ sẽ bị khử khi lấy tổng tất cả các phần tử của diện tích S chứa thể tích V .

Lập luận tương tự có thể được áp dụng cho số hạng $+P_0 z dS_y$.

Từ đó chúng ta suy ra rằng mômen đối với một điểm O nào đó của các áp lực gây ra bởi áp suất đều P_0 là bằng không:

$$\vec{\Gamma} = \oint_{\Sigma} \vec{OM} \wedge [-P_0 d\vec{S}] = \vec{0}.$$

Chú ý:

Chúng ta có thể nhanh chóng nhận được kết quả này khi sử dụng "tương đương thể tích" - $\vec{\text{grad}}P$ (đây không phải là một lực thể tích!) của các áp lực, bằng không với một áp suất đều; nhưng không chắc chắn rằng gradient của áp suất là xác định trong tất cả thể tích quan sát (ví dụ có mặt một chất rắn chẳng hạn).

2.1.5. Điều kiện ở các giới hạn

Ký hiệu P_1 và P_2 là áp suất ở bên này và bên kia của một phần tử dS của mặt phân cách hai chất lưu, kí hiệu ① và ②.

Với một thể tích nguyên tố $dV = h dS$ với bề dày rất nhỏ nằm ở mặt phân cách hai chất lưu (hình 10) phương trình cơ bản của động lực học được viết:

$$dm\vec{a} = \vec{f}_v dV + (P_1 - P_2)\vec{n}_{12} dS.$$

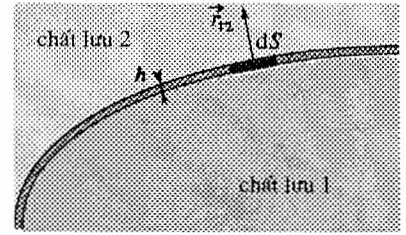
Nếu lấy h vô cùng bé ở dS đã cho, chúng ta thấy dm và dV bằng không, điều đó khiến P_1 và P_2 ở hai phía mặt phân cách hai chất lưu phải bằng nhau.

Chúng ta sẽ áp dụng về sau kết quả này:

Ở mặt phân cách hai chất lưu, áp suất là liên tục.

Chú ý:

Với một mặt cong kết quả này bị sai lệch nếu chúng ta kể đến các sự khác nhau về tương tác giữa các phân tử của chất lưu ① và ② hiệu ứng sức căng mặt ngoài ở bề mặt phân cách.



Hình 10. Mặt phân cách hai chất lưu

2.2. Phương trình cơ bản của tĩnh học các chất lưu

2.2.1. Công thức tổng quát

Xét một phần tử nhỏ của chất lưu có thể tích $d\tau$ chịu một trường lực với mật độ thể tích $\vec{f}_v$ và các lực bề mặt do áp suất của chất lưu. Khi đứng yên phần tử này chịu lực tổng $-\vec{\text{grad}}P d\tau$ của các áp lực và chịu lực $\vec{f}_v d\tau$. Khi cân bằng tổng của chúng bằng không.

Định luật cơ bản về tĩnh học của các chất lưu là:

$$-\vec{\text{grad}}P + \vec{f}_v = 0$$

Hệ thức này là độc lập đối với hệ quy chiếu.

2.2.2. Tĩnh học chất lưu trong trọng trường

Trong trường hợp một chất lưu chỉ chịu các lực thể tích của trọng trường đặc trưng bởi gia tốc $\vec{g}$ (với các lực đó $\vec{f}_v = \rho\vec{g}$), ta có:

$$-\vec{\text{grad}}P + \rho\vec{g} = \vec{0}.$$

Áp dụng 3

Biến đổi của áp suất trong không khí và trong nước

Đánh giá gradien của áp suất trong nước của một bể bơi và của không khí trên bề bơi đó. Bình luận.

Trọng trường g là vào khoảng 10m.s^{-2} , khối lượng riêng của nước vào cỡ 1kg.L^{-1} , gradien của áp suất có giá trị $\rho g = 10^4\text{Pa.m}^{-1}$.

Thể tích mol của không khí, giống như khí lí tưởng, vào cỡ $22,4\text{L.mol}^{-1}$ (dưới áp suất 1bar ở 273K). Khối lượng riêng của không khí gồm 4/5 lượng nitơ và 1/5 lượng ôxy là bằng:

$$\rho = \left(\frac{4}{5} \times 28 + \frac{1}{5} \times 32 \right) \frac{1}{22,4} \approx 1,3\text{kg.m}^{-3}$$

Gradien của áp suất tương ứng là 13Pa.m^{-1} . Hai bậc của các độ lớn này rất khác nhau. Ở độ cao 10m trên mực nước, áp suất chỉ giảm khoảng 130 Pa, trong khi áp suất trong nước tăng 130 Pa khi xuống 1,3cm dưới mặt nước và tăng 1 bar khi xuống 10m. Chúng ta luôn luôn có thể coi áp suất khí quyển là đồng đều ở quy mô bài toán nghiên cứu.

2.3. Các mặt đẳng áp trong một chất lưu trong trọng trường

2.3.1. Các mặt đẳng áp

Các mặt đẳng áp được định nghĩa bởi phương trình có dạng $P = \text{const}$. Vectơ $\vec{\text{grad}}P$ là vuông góc với các mặt đó.

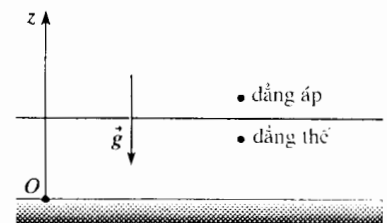
2.3.2. Các mặt đẳng thế

Ở đây chúng ta xét trường hợp một chất lưu trong trọng trường $\vec{g}$. Chất lưu chịu tác dụng của một trường lực với mật độ khối lượng $\vec{f}_m = \vec{g} = -\vec{\text{grad}}(gz)$ (z là độ cao) được suy ra từ thế năng của một đơn vị khối lượng $\phi_p = gz + \text{const}$ (trục (Oz) hướng lên "cao").

Vectơ $\vec{f}_m$, và như vậy mật độ thể tích $\vec{f}_v = \rho \vec{g} = -\vec{\text{grad}}P$, là vuông góc với các mặt đẳng thế $z = \text{const}$.

Từ đó ta suy ra rằng:

Các mặt đẳng áp là các mặt đẳng thế (ở đây ở độ cao không đổi).



Hình 11. Các mặt đẳng áp và đẳng thế trong trọng trường

3

Tĩnh học các chất lưu đồng nhất chịu nén: trường hợp khí quyển

3.1. Mô hình hoá khí quyển Trái Đất

3.1.1. Trọng trường

Trường hấp dẫn của Trái Đất, với mật độ khối lượng được giả sử có dạng cầu, là:

$$\mathcal{G}(z) = \mathcal{G}(0) \frac{R_T^2}{(R_T + z)^2},$$

trong đó $R_T = 6400$ km là bán kính của Trái Đất và z là độ cao.

Bề dày khí quyển Trái Đất vào khoảng vài chục kilômet, như vậy chúng ta có thể coi trường hấp dẫn của Trái Đất, và do đó $\vec{g}$, có cường độ đều trong phạm vi khí quyển.

3.1.2. Nhiệt độ khí quyển

Một sự giải thích thỏa đáng các đặc trưng của khí quyển cần phải kể đến sự trao đổi năng lượng: tác dụng của các bức xạ mặt trời, bức xạ và đối lưu trong khí quyển. Cũng cần phải tính đến vai trò của hơi nước chứa trong khí quyển.

Chúng ta sẽ bằng lòng với việc nghiên cứu một mẫu đơn giản của khí quyển đẳng nhiệt, sau đó một mẫu khác với một gradien nhiệt độ.

3.1.3. Mẫu khí lý tưởng

Không khí chủ yếu gồm lượng nitơ và lượng ôxy, chiếm các phần của mol là:

$$x_{N_2} \approx \frac{4}{5} \quad \text{và} \quad x_{O_2} \approx \frac{1}{5}.$$

Chúng ta sẽ coi không khí giống như một hỗn hợp các khí lý tưởng.

Ở nhiệt độ T và áp suất P , khối lượng thể tích của không khí bằng

$$\rho = \frac{MP}{RT}, \quad \text{với } M \approx 29 \text{ g.mol}^{-1}.$$

3.2. Khí quyển đẳng nhiệt

3.2.1. Trường áp suất

Khí quyển được nghiên cứu ở đây có một nhiệt độ T_0 độc lập với độ cao z . Nó đứng yên trong trọng trường đều $\vec{g}$.

Phương trình cơ bản của tĩnh học chất lưu được viết ở đây:

$$\vec{\text{grad}}P = -\rho g \vec{e}_z, \quad \text{với} \quad \rho = \frac{MP}{RT_0}.$$

Áp suất như vậy chỉ phụ thuộc z và thỏa mãn

$$\frac{dP}{P} = -\left(\frac{Mg}{RT_0}\right) dz, \quad \text{nghĩa là} \quad P = P(0) \exp\left(-\frac{Mgz}{RT_0}\right).$$

Áp suất và khối lượng thể tích giảm theo độ cao.

3.2.2. Độ cao đặc trưng H

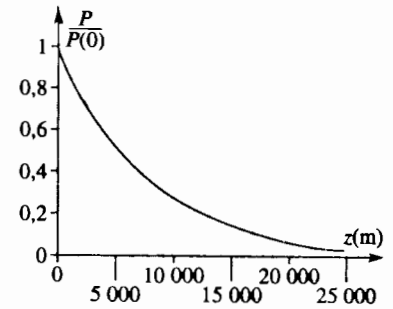
Định luật biến đổi đó cũng có thể được viết:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right), \quad \text{trong đó} \quad H = \frac{RT_0}{Mg}.$$

H là độ cao đặc trưng của các biến thiên áp suất trong mẫu khí quyển đẳng nhiệt. Nó vào khoảng 8km với $T_0 = 273K$.

Trong trường hợp thường gặp khi nghiên cứu của chúng ta chỉ dùng những độ cao nhỏ so với H , chúng ta có thể coi áp suất khí quyển như là một hằng số. Hình 13 biểu diễn dạng của biến thiên

của $\frac{P}{P(0)}$ theo z và z thay đổi từ 0 đến 25km.



Hình 13. Biến đổi của $\frac{P}{P(0)}$ của một

khí quyển đẳng nhiệt theo hàm của độ cao z : với $T_0 = 273K$; $H = 8km$.

3.2.3. Thừa số BOLTZMANN

Coi không khí gồm các phân tử giống nhau với khối lượng m , thế năng của chúng trong trọng trường là $\mathcal{E}_p = mgz + \mathcal{E}_{p(0)}$ (trục (Oz) hướng lên "cao").

Ở độ cao z mật độ hạt của không khí là:

$$n^*(z) = \frac{\rho}{m}; \quad \rho = \frac{MP}{RT_0} \quad \text{và} \quad \frac{Mgz}{RT_0} = \frac{mgz}{k_B T_0} = \frac{\mathcal{E}_{p(z)}}{k_B T_0}$$

$$\text{Như vậy, } n^*(z) = n^*(0) \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{p(z)}}{k_B T_0}\right), \quad \text{với } n^*(0) = \frac{N_A P(0)}{RT_0}.$$

Xác suất, tỷ lệ với n^* , để tìm một phân tử ở một trạng thái thế năng

$\mathcal{E}_p(z)$ như vậy tỷ lệ với thừa số $\exp\left(-\frac{\mathcal{E}_p(z)}{k_B T_0}\right)$ được gọi là thừa số

BOLTZMANN. Một cách tổng quát hơn chúng ta công nhận rằng:

Trong một hệ vĩ mô cân bằng ở nhiệt độ T_0 , xác suất để tìm một hạt đã cho ở trong trạng thái năng lượng $\mathcal{E}$ là tỷ lệ với thừa số

$\exp\left(-\frac{\epsilon_P(z)}{k_B T_0}\right)$ gọi là thừa số BOLTZMANN. Hằng số BOLTZMANN

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}.$$

Chú ý

Các trạng thái năng lượng thấp hơn có khả năng bị chiếm nhiều hơn. Việc tăng nhiệt độ giảm khả năng lựa chọn đó.

Trong trường hợp trọng trường Trái Đất, chúng ta nhận thấy có một sự đua tranh giữa chuyển động rơi tự do của các phân tử kéo chúng về các trạng thái thế năng cực tiểu, và chuyển động nhiệt có khuynh hướng làm chúng chiếm các trạng thái bất kì với các năng lượng có thể. Chú ý rằng không khí gồm nhiều loại hạt và vì vậy các phân tử nặng nhất sẽ chiếm tỷ lệ nhiều hơn ở độ cao bé so với ở độ cao lớn.

3.3. Khí quyển có gradien nhiệt độ

Mẫu khí quyển đẳng nhiệt mô tả khá đúng tầng bình lưu ở độ cao giữa 11 km và 25 km, ở đó sự trộn lẫn các lớp không khí là đủ để bảo đảm sự đồng nhất khá tốt của nhiệt độ. Trong các lớp khí quyển ít cao hơn (tầng đối lưu), nhiệt độ có khuynh hướng giảm khi tăng độ cao. Lúc đó chúng ta chấp nhận định luật:

$$T(z) = T_0(1 - \lambda_z).$$

Gradien $\frac{dT}{dz} = -\lambda T_0$ ở đây được giả sử là không đổi:

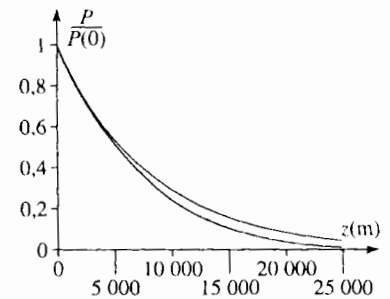
$$\frac{dT}{dz} = -6,5 \text{ K.km}^{-1}.$$

Lấy lại kết quả nghiên cứu về trường áp suất, ta có:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT} dz \quad \text{nghĩa là} \quad \frac{dP}{P} = -\frac{dz}{H(1-\lambda z)},$$

lấy tích phân ta được: $P(z) = P(0) (1-\lambda z)^{\frac{1}{\lambda H}}$.

Hình 14 cho phép so sánh các áp suất trong khí quyển đẳng nhiệt (đường cong trên) và đa biến (đường cong dưới). Trong hai trường hợp áp suất giảm khi tăng độ cao, điều đó giải thích không khí bị loãng ra khi lên cao sự thở hỗn hển nhanh ở các vận động viên leo núi cao, sự cần thiết phải điều áp trong các cabin của các máy bay trong các chuyến bay ở độ cao lớn).



Hình 14. Biến đổi của $\frac{P}{P(0)}$ khí quyển với gradien nhiệt độ, theo hàm của độ cao z .

Chú ý

Với $\lambda H \ll 1$, chúng ta có một khí quyển chuẩn đẳng nhiệt và lúc đó chúng ta lại tìm thấy:

$$P(z) = P(0) \exp\left[\frac{1}{\lambda H} \ln(1 - \lambda z)\right] \approx P_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right).$$

► **Đề tập luyện:** bài tập 4.

4 Tĩnh học các chất lưu đồng nhất không chịu nén

Với các chất lưu này, chúng ta coi khối lượng riêng là không đổi, không phụ thuộc áp suất và nhiệt độ, và chúng ta nghiên cứu tĩnh học các chất lưu đó trong trọng trường $\vec{g}$.

4.1. Trường áp suất

Trong trường hợp trọng trường Trái Đất, phương trình $\vec{\text{grad}}P + \rho \vec{g} = 0$ được tích phân ngay (với một chất lưu không chịu nén $\rho = \text{const}$):

$$P(z) = P(z_0) - \rho g(z - z_0).$$

Như vậy áp suất của chất lưu chỉ là một hàm của độ cao.

Vì vậy mặt tự do (tiếp xúc với khí quyển) của chất lỏng là nằm ngang.

4.2. Các hệ quả

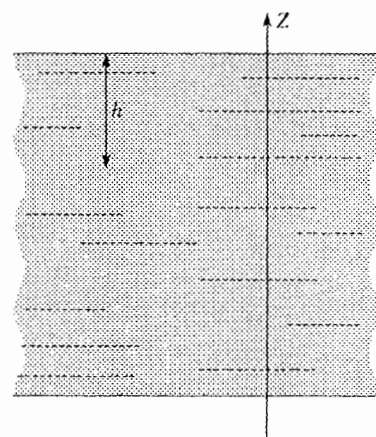
4.2.1. Bậc độ lớn

Trong lòng một chất lỏng, mà áp suất ở trên mặt là áp suất khí quyển $P_a \approx P_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, áp suất thay đổi theo độ sâu h (hình 15) theo định luật:

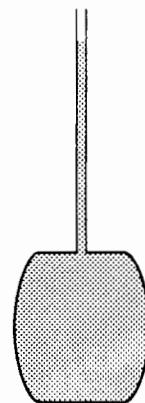
$$P(h) = P_0 + \rho gh;$$

Trong trường hợp của nước, áp suất tăng khoảng $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ khi độ sâu tăng 10m. Sự thay đổi này là đáng kể nếu người ta nghĩ đến điều là: 10^5 Pa biểu diễn 10^5 N.m^{-2} , và tương đương một tải trọng vào khoảng 10 tấn trên một mét vuông.

Với một thợ lặn mang theo một bình không khí nén, lượng khí tan trong máu tăng tỷ lệ với áp suất (cân bằng: không khí_(g) $\rightleftharpoons$ không khí_(d)). Một quá trình lên nhanh lên mặt nước không cho đủ thời gian để khí bài xuất khỏi các mạch máu, và người thợ lặn cần phải thực hiện các nghỉ ngơi để giảm áp khi lên mặt nước.



Hình 15. Chất lỏng đứng yên trong một bình chứa



Hình 16. Thùng tônô của Pascal

Một áp dụng gây ấn tượng mạnh của kết quả này là *thí nghiệm về thùng tônô của PASCAL* (hình 16). Một thùng tônô chứa đầy nước, đóng kín, rồi nổi lên trên một ống dài tiết diện nhỏ. Ống, phía dưới nối với thùng tônô, đến lượt nó được chứa đầy nước: áp suất dư ΔP mang vào cho chất lỏng phụ thuộc chiều cao của nước trong ống mà không phụ thuộc tiết diện của ống.

Với một ống tương đối nhỏ (ví dụ 1 cm^2), có thể làm tăng đáng kể áp suất trong thùng tônô với một lượng nước thêm vào tương đối ít: chỉ cần đổ một lít nước vào ống và cột nước đã cao 10m, điều đó tạo ra một áp suất dư khoảng 1 bar. Như vậy chúng ta nhận được một hiệu ứng có vẻ nghịch lý: rót thêm một lít nước có thể làm nổ tung một thùng tônô!

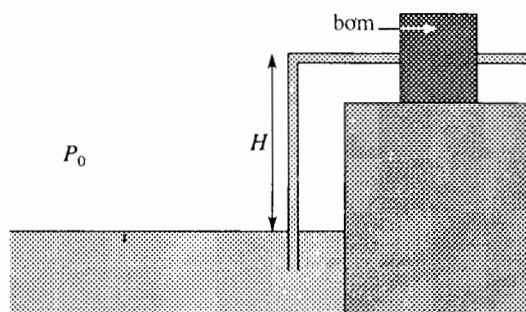
Áp dụng 5

Giới hạn hoạt động của một bơm hút

Một bơm hút dùng để thau một hầm đầy nước ở độ sâu H . Dùng kết quả thiết lập với các chất lưu đứng yên, chứng minh rằng bơm chỉ có thể thực hiện nhiệm vụ của nó nếu H nhỏ hơn một giá trị giới hạn. Có thể tìm được giải pháp nào cho vấn đề này?

Áp suất ở mức của bơm là $P = P_0 - \rho g H$. Áp suất này là âm khi độ cao hút H lớn hơn $\frac{P_0}{\rho g}$, vào khoảng 10m!

Thực tế nước sẽ bốc hơi trước khi đến bơm: không thể hút được nước lỏng.



Hình 17.

Với các bơm không phải là "lí tưởng", thì một giới hạn đối với H vào cỡ 7m đến 8m là hợp lí. Với một độ cao lớn hơn cần phải dùng một bơm nén đặt trong hầm ngập nước, để chìm hoặc thả nổi.

4.2.2. Bình thông nhau

Ở mặt chất lỏng chứa trong một bình, áp suất khí quyển là giống nhau. Sẽ bằng nhau của các áp suất ở mặt thoáng không khí - chất lỏng cho ta:

$$P_{\text{bề mặt}} = P_a.$$

Mọi mặt tự do của một chất lỏng đồng nhất đứng yên trong trọng trường như vậy là ở cùng một độ cao (hình 18). Kết quả này được áp dụng để chứa nước ở các bể của các ống.

Kết quả này cũng giải thích hoạt động của các ống xiphông: trên hình 19 áp suất ở A lớn hơn ở B. ống Xiphông sẽ hoạt động khi mở rôbinê (như chúng ta đã thấy trong trường hợp bơm hút, hoạt động xảy ra khi H không quá lớn).

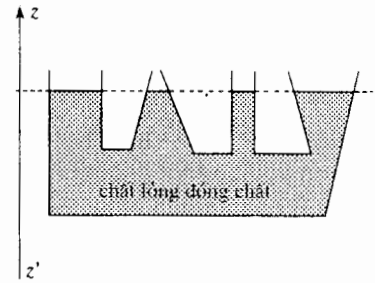
4.2.3. Các áp kế

Ngược lại sự chênh lệch giữa hai mặt tự do của một chất lỏng cho phép đánh giá được hiệu áp suất. Trên hình 20, $P_A - P_B = \rho gh$. Biết một áp suất, ví dụ $P_A = P_a$ áp suất khí quyển (áp kế với không khí tự do), đọc h cho phép xác định được P_B .

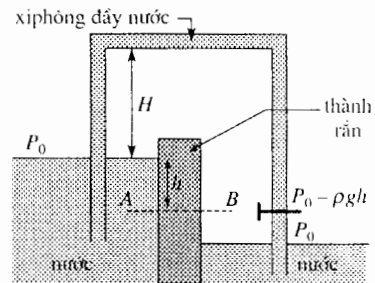
4.2.4. Các phong vũ biểu

Trong phong vũ biểu thủy ngân (hình 22) áp suất P_A là áp suất khí quyển P_a và áp suất P_B bằng không (chân không). Lúc đó độ chênh lệch của cột thủy ngân cho giá trị của áp suất khí quyển:

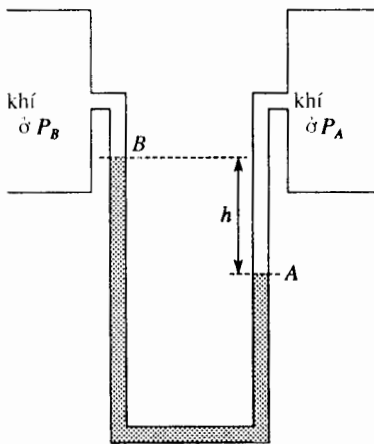
$$P_a = \rho_{Hg}gh.$$



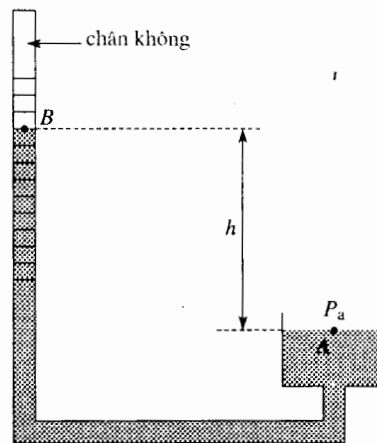
Hình 18. Các mặt tự do của một chất lỏng đồng nhất đứng yên đều ở trên cùng một độ cao



Hình 19. Ống xi phông

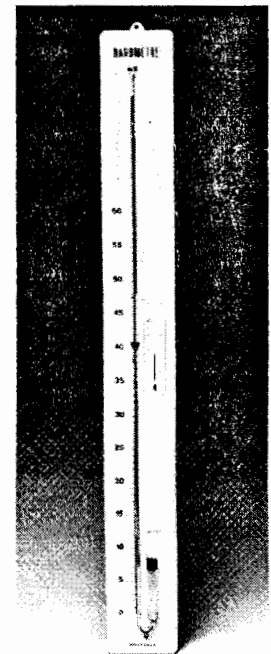


Hình 20. Áp kế



Hình 21. Sơ đồ phong vũ biểu TORICELLI

Như vậy 760mm thủy ngân tương ứng với 1at = 1,013 bar. Việc chọn thủy ngân là cần thiết do độ lớn của khối lượng riêng: một phong vũ biểu dùng nước cần có độ cao cỡ 10m (!) để đo áp suất khí quyển cỡ 1 bar.



Hình 22. Phong vũ biểu thủy ngân

Chú ý

Trong thực tế áp suất trong phần chân không không bằng không mà bằng áp suất hơi bão hoà của thủy ngân ở nhiệt độ của nhiệt kế. áp suất này rất nhỏ và thay đổi theo nhiệt độ.

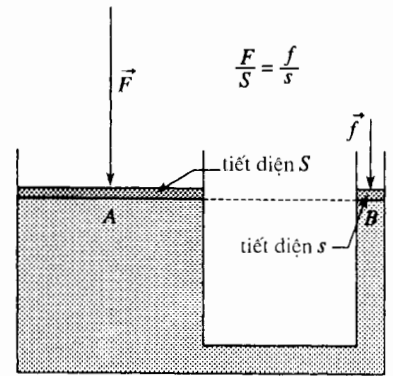
4.2.5. Định lý PASCAL

Ở trong chất lỏng đứng yên trong trọng trường của Trái đất:

$$P(z_1) - P(z_2) = \rho g(z_1 - z_2)$$

Như vậy nếu một hiệu áp ΔP được đặt tại một điểm của chất lưu, hiệu áp đó sẽ tác động đến cả chất lưu: $\Delta P(z_1) = \Delta P(z_2)$ vì rằng $\rho g(z_1 - z_2)$ là hằng số khi z_1 và z_2 cố định.

Điều đó tạo thành định lý PASCAL, mà các áp dụng như các máy ép và máy kích thủy lực ta thường gặp. Trên hình 23, ở đó các áp suất tại A và B giống nhau, chúng ta nhận thấy rằng để giữ pittông A không chuyển động chỉ cần $\vec{g}$ tác dụng lên B một lực $f = F \frac{S}{s}$ nhỏ hơn nhiều so với lực F.



Hình 23. Nguyên tắc của các máy ép và các máy kích thủy lực.

5 Áp dụng cho trường hợp nhiều chất đồng chất không nén và không trộn lẫn nhau

Với các chất lưu này chúng ta coi khối lượng riêng của chúng là hằng số và không phụ thuộc áp suất và nhiệt độ. Chúng ta sẽ nghiên cứu động học của các chất lưu này trong trọng trường $\vec{g}$.

5.1. Quan sát thực nghiệm lần thứ nhất

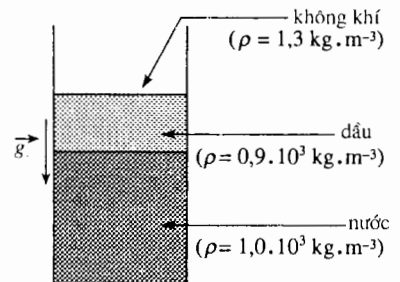
5.1.1. Hai chất lưu trong một bình

Đổ nước ($\rho_{\text{nước}} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) và dầu ($\rho_{\text{dầu}} = 0,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) vào trong một bình và quan sát một khi cân bằng được thiết lập (hình 24). Dầu (chất lỏng nhẹ hơn) luôn ở trên và nước (chất lỏng nặng hơn) ở dưới cho dù thứ tự rót thế nào chẳng nữa. Dưới đây chúng ta sẽ giải thích việc quan sát này, phù hợp với việc quan sát tiến hành với một chất lưu nén được khi nghiên cứu áp suất khí quyển.

Mặt phân cách giữa hai chất lưu là mặt nằm ngang.

5.1.2. Các mặt đẳng áp

Trong trường hợp trọng trường, phương trình $\vec{\text{grad}}P + \rho \vec{g} = 0$ vẫn có giá trị đối với mỗi chất đối lưu.



Hình 24. Cân bằng của hai chất lỏng đồng chất, không chịu nén và không trộn lẫn nhau (nước, dầu): chất lỏng nặng hơn ở phía dưới bình và mặt phân cách của hai chất lỏng này nằm ngang.

Các mặt đẳng áp là các mặt nằm ngang trong các chất lưu dòng chất: gradien của áp suất tại một điểm M của không gian là hàm của khối lượng riêng của chất lỏng có mặt tại M.

5.1.3. Mặt phân cách giữa hai chất lỏng không trộn lẫn nhau

Xét mặt phân cách giữa dầu và nước. Chúng ta biết rằng áp suất là liên tục khi đi qua mặt phân cách đó. Giả sử rằng mặt đó là mặt nghiêng: biết rằng các mặt đẳng áp là nằm ngang, ta cần phải có (hình 25) $\rho_{\text{nước}}gh = \rho_{\text{dầu}}gh$, nghĩa là $\rho_{\text{nước}} = \rho_{\text{dầu}}$, điều này không thể xảy ra trong trường hợp hai chất lỏng khác nhau. Mặt phân cách giữa hai chất lỏng không trộn lẫn nhau là nằm ngang.

5.1.4. Nghiên cứu áp suất đối với trường hợp quan sát này

Gradien áp suất về mặt độ lớn ở trong nước lớn hơn ở trong dầu và áp suất giảm khi z tăng. Các hình 26 và 27 chỉ cho chúng ta sự định hướng và các độ lớn tương ứng của vectơ gradien áp suất.

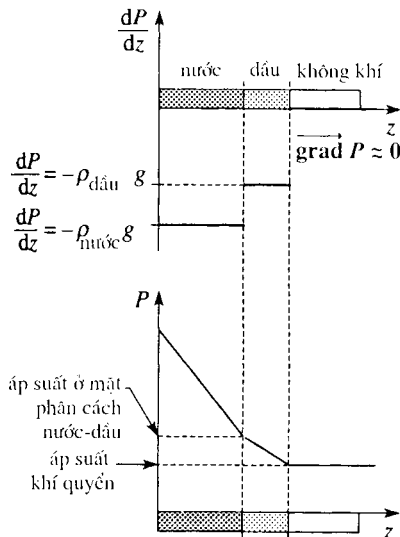
5.2. Quan sát thực nghiệm lần hai

5.2.1. Hai chất lưu trong một ống chữ U

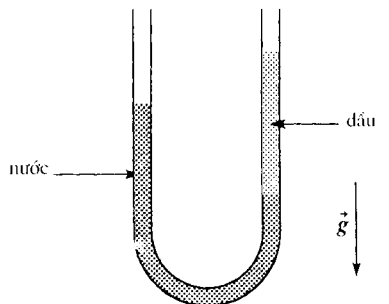
Giả sử trong một ống chữ U chúng ta rót nước và cẩn thận rót dầu vào một trong hai nhánh của ống.

Chúng ta thấy rằng (hình 28)

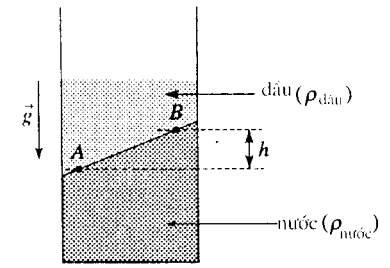
- dầu luôn cao hơn nước
- các mặt tự do ở trong hai nhánh không cùng một độ cao. '



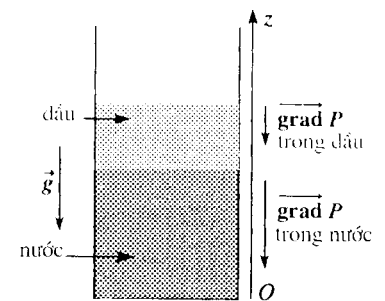
Hình 27. Để thấy rõ gradien áp suất và áp suất tương đối ở thí nghiệm



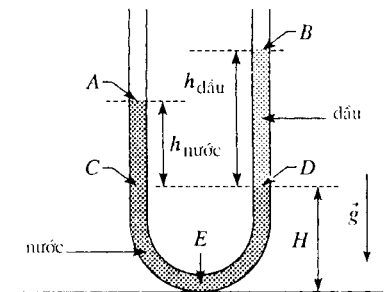
Hình 28. Tình trạng quan sát được



Hình 25. Nếu mặt đó là nghiêng ta cần phải có $\rho_{\text{nước}}gh = \rho_{\text{dầu}}gh$, nghĩa là $\rho_{\text{nước}} = \rho_{\text{dầu}}$, điều này không thể xảy ra trong trường hợp hai chất lỏng khác nhau: mặt phân cách là nằm ngang.



Hình 26. Gradien của áp suất ở trong nước có giá trị lớn hơn ở trong dầu



Hình 29. Khi cân bằng $P_A = P_B = P_0$ và $P_C = P_D = P_E = P_0 - \rho_{\text{nước}}gh$, điều đó cho ta $\rho_{\text{nước}}gh = \rho_{\text{dầu}}gh$.

5.2.2. Nghiên cứu áp suất đối với trường hợp quan sát trên

Nghiên cứu hình vẽ 29:

- Áp suất ở các điểm A và B bằng nhau và bằng áp suất khí quyển

$$P_A = P_B = P_a;$$

- Đi từ điểm A và thường xuyên ở trong nước, ta có:

$$P_C = P_D = P_E - \rho_{\text{nước}} gH.$$

Vậy từ đó ta suy ra:

$$\rho_{\text{nước}} g h_{\text{nước}} = \rho_{\text{nước}} g h_{\text{dầu}} \quad \text{nghĩa là} \quad \rho_{\text{nước}} h_{\text{nước}} = \rho_{\text{dầu}} h_{\text{dầu}}$$

Kết quả phù hợp với quan sát.

Dễ dàng kiểm tra rằng:

$$P_E = \rho_{\text{nước}} g(H + h_{\text{nước}}) + P_a = \rho_{\text{dầu}} g h_{\text{dầu}} + \rho_{\text{nước}} g h_{\text{nước}} + P_a$$

6 Lực tác dụng bởi các chất lưu đứng yên

6.1. Áp suất chịu bởi một thành bình

6.1.1. Áp suất hiệu dụng

Khi một thành bình dùng để đựng một chất lỏng, chúng ta thường đứng trước một trường hợp là áp suất khí quyển P_a tác dụng vào một phía của thành bình, trong khi áp suất $P_a + \rho gh$ tác dụng lên phía của chất lỏng (hình 30). Phần tử dS của thành chịu các tác dụng của chất lưu và khí quyển và các tác dụng đó tạo thành lực $d\vec{F} = \rho gh d\vec{S}$. Ở đây chỉ có phần áp suất dư so với áp suất khí quyển là có tác dụng.

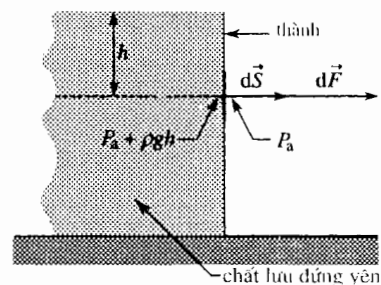
6.1.2. Lực đẩy trên một phần tử của thành bình

Xét một diện tích nguyên tố với vector diện tích $d\vec{S}$. Áp lực tác dụng lên phần tử đó là $d\vec{F} = P d\vec{S}$ với các hướng được chọn trên hình 31

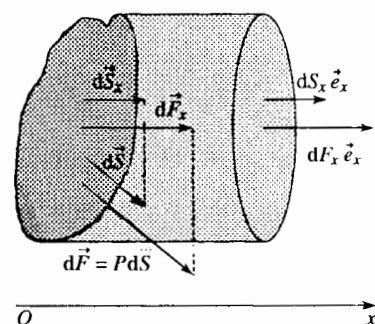
Thành phần của lực trên trục (Ox) là:

$$dF_x = P d\vec{S} \cdot \vec{e}_x = P dS_x$$

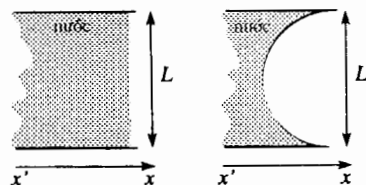
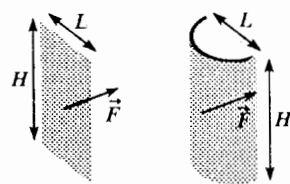
và nó chỉ liên quan đến tiết diện dS_x vuông góc với trục (Ox).



Hình 30.



Hình 31.



Hình 32.

Ví dụ lực đẩy tác dụng lên một đập cao H là giống nhau dù đập đó là phẳng hay nửa hình trụ (hình 32)

$$\vec{F} = F_x \cdot \vec{e}_x \text{ và } F_x = \int_0^H \rho g h L dh = \rho g L \frac{H^2}{2}$$

Việc chọn dạng hình bán trụ không làm thay đổi lực tác dụng bởi chất lỏng lên đập, nhưng cho phép đổ bê tông vào thành "bằng cách nén" mà không chỉ "bằng cách xoắn", điều đó làm tăng sức chịu đựng của bê tông.

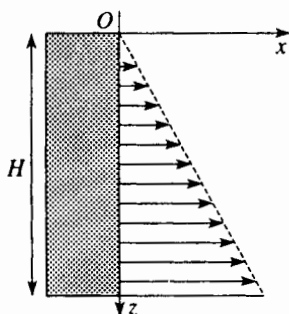
Áp dụng 6

Lực đẩy tác dụng lên một thành phẳng

Một hình chứa nước khối lượng riêng là ρ . Người ta quan tâm đến lực đẩy của chất lỏng lên một phần tử của thành phẳng trên hình 39.

1) Hỏi lực đẩy của chất lỏng lên một phần tử của thành?

2) Chứng minh rằng việc tính mômen tổng cộng của các lực này sẽ xảy ra tương tự như nếu lực đó tác dụng tại một điểm C của thành, gọi là tâm đẩy và hãy xác định C .



Hình 33. Áp suất trong một chất lưu thay đổi tuyến tính với độ sâu z , như vậy các lực đẩy sẽ lớn hơn ở đáy hộp

1) Lực nguyên tố được viết $d\vec{F} = PdS \cdot \vec{e}_x$ với các định hướng được chọn trên hình 33

Với $dS = Ldz \cdot \vec{e}_x$, $d\vec{F} = PL S \cdot \vec{e}_x$ từ đó

$$\vec{F} = F \cdot \vec{e}_x$$

với
$$F = \int_0^H \rho g z L dz = \frac{1}{2} \rho g L H^2$$

2) Chúng ta cũng sẽ tính mômen của các áp lực đối với điểm O , bằng cách chiếu lên (Oy) $d\Gamma_o = z dF$, như vậy

$$\Gamma_o = \int_0^H z \rho g z L dz = \frac{1}{3} \rho g L H^3$$

chúng ta thấy rằng kết quả này giống với

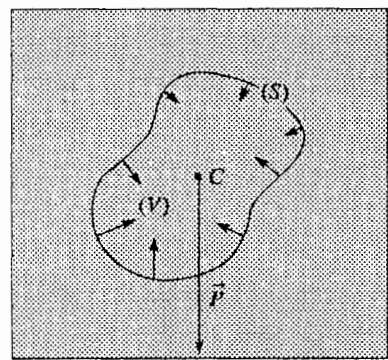
$$\vec{\Gamma}_o = \vec{OC} \wedge \vec{F}$$

khi lấy $\vec{OC} = \frac{2}{3} \frac{H^3}{H^2} \vec{e}_z = \frac{2}{3} H \vec{e}_z$

► Để tập luyện: bài tập 9

6.2. Định lý ARCHIMÈDE

Xét một thể tích V , giới hạn bởi một mặt kín S trong một chất lưu nào đó đứng yên trong trọng trường $\vec{g}$ (hình 34)



Hình 34a

Việc phân bố không đồng đều của áp suất xung quanh S tạo nên sự xuất hiện của lực đẩy $\vec{\Pi}$.

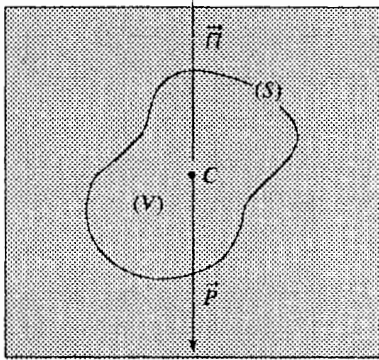
Chất lưu chứa trong V chịu tác dụng của trọng lực $\vec{P}$ của nó đặt tại trọng tâm C .

Khi cân bằng, các áp lực tác dụng bởi chất lưu, *đồng chất hay không, chịu nén hay không*, bao quanh thể tích V , sẽ có một tổng hợp lực $\vec{\Pi}$ cân bằng với trọng lượng: $\vec{\Pi} = -\vec{P}$. Mômen của chúng có thể được tính bằng cách tác dụng $\vec{\Pi}$ vào C . Một vật nào đó thể tích V đặt trong một chất lưu đứng yên (hình 35) dường như chiếm chỗ của một lượng chất lưu mà chúng ta sẽ gọi là "*chất lưu bị chuyển chỗ*".

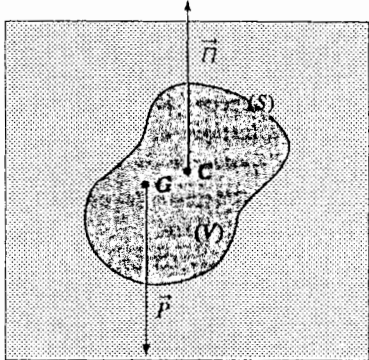
Nếu việc trao đổi vật và "*chất lưu bị chuyển chỗ*" không làm thay đổi các lực bề mặt tác dụng bởi chất lưu bao quanh S , chúng ta có thể phát biểu định lý ARCHIMÈDE như sau:

Các áp lực tác dụng bởi một chất lưu nào đó đứng yên lên một vật đặt trong lòng nó có một lực tổng hợp gọi là lực đẩy ARCHIMÈDE ngược chiều với trọng lượng "chất lưu bị chuyển chỗ". Mômen của các lực này có thể tính khi biết rằng lực đẩy tác dụng đặt ở khối tâm C của "chất lưu bị chuyển chỗ", gọi là tâm đẩy.

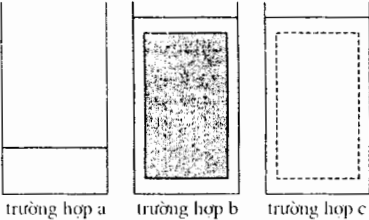
"Chất lưu bị chuyển chỗ" có đặc tính tương tượng: trên hình 36, trường hợp a, biểu diễn một cốc chứa một thể tích nước v khá nhỏ. Trong trường hợp b, một vật có thể tích V hầu như chiếm đầy hoàn toàn cốc nước được đặt chìm trong đó và bị ngập hoàn toàn. Thể tích của "*chất lưu bị chuyển chỗ*" dùng trong tính toán lực đẩy ARCHIMÈDE là V . Nó không có quan hệ gì với thể tích v của chất lưu bị dịch chuyển trong cốc để cuối cùng bao bọc lấy vật: chất lưu bị chuyển chỗ thực sự là tương tượng và được nghĩ ra để tính $\vec{\Pi}$ khi xét trường hợp c.



Hình 34b



Hình 35. Vật trọng lượng $\vec{P}$ và khối tâm G chịu tác dụng của lực đẩy Archimède $\vec{\Pi}$.



Hình 36.

Áp dụng 7

Lực cần thiết để giữ một ống nghiệm cân bằng

Hỏi lực cần tác dụng lên ống nghiệm của hình 36 để giữ nó cân bằng ?

Các số liệu: Khối lượng của ống nghiệm là m , khối lượng riêng của nước là ρ , tiết diện trong của ống nghiệm là S và các thành của nó có diện tích là s .

1) Thực hiện phép tính bằng cách sử dụng định lí ARCHIMÈDE.

2) Tìm lại kết quả đó bằng cách xem xét các áp lực tác dụng lên ống nghiệm.

1) Chúng ta áp dụng định lý ARCHIMÈDE để tính lực đẩy tác dụng lên hệ giới hạn bởi đường cong kín biểu diễn bởi các chấm (H.38). Lực đẩy ARCHIMÈDE do chất lưu tác dụng lên hệ đó là:

$$\vec{\Pi} = \rho g h_2 (s + S) \vec{e}_z.$$

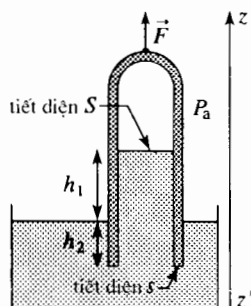
Lực đẩy ARCHIMÈDE do không khí bị dịch chuyển là nhỏ so với lực đẩy ARCHIMÈDE của chất lỏng.

Trọng lượng của hệ quan sát là:

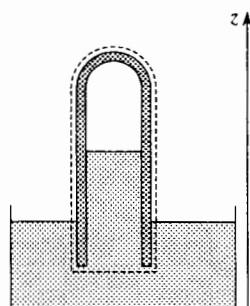
$$\vec{P} = (m + \rho h_1 S) \vec{g} = -(m + \rho h_1 S) g \vec{e}_z.$$

Khi hệ cân bằng, lực tác dụng lên hệ sẽ sao cho

$$\vec{F} + \vec{P} + \vec{\Pi} = \vec{F} + \rho g h_s (s + S) \vec{e}_z - (m + \rho h_s S) g \vec{e}_z = 0,$$



Hình 37.



Hình 38.

do đó: $\vec{F} = [m + \rho(h_1 S - h_2 s)]g\vec{e}_z$.

2) Lực tổng hợp của các áp lực là hướng dọc theo (Oz). Chỉ các hình chiếu của các diện tích của ống nghiệm dọc theo (Oz) là cần kể đến. Như vậy không khí bên ngoài tác dụng một lực:

$$\vec{F}_1 = -P_s(s+S)\vec{e}_z;$$

không khí bên trong:

$$\vec{F}_2 = (P_a - \rho g h_1) S \vec{e}_z ;$$

và nước:

$$\vec{F}_3 = (P_0 + \rho g h_0) s \vec{e}_z.$$

Như vậy lực tác dụng bằng:

$$\vec{F} = -\vec{P} - \vec{F}_1 - \vec{F}_2 - \vec{F}_3 = [m + \rho(-h_2 s + h_1 S)] \vec{e}_z,$$

kết quả này giống kết quả trước.

6.3. Áp dụng định lý ARCHIMÈDE

Định lý ARCHIMÈDE chỉ đúng một cách chính xác khi chất lưu đứng yên, nhưng với những hiện tượng diễn biến "chậm" định lý này cho ta tìm được, với một sự gần đúng rất tốt, các lực chịu bởi một vật trong một chất lưu không nhớt.

6.3.1. Cân bằng nước - dầu

Chúng ta lấy lại ví dụ trong §5.1.1. Tưởng tượng một giọt dầu thể tích V ở trong nước. Tổng hợp của các lực tác dụng lên giọt dầu này hướng lên trên và bằng:

$$(\rho_{\text{nước}} - \rho_{\text{dầu}})V \neq 0.$$

Như vậy giọt dầu này không nằm cân bằng và chuyển động lên mặt trên của nước. Chất lỏng nặng hơn sẽ ở đáy của bình chứa.

6.3.2. Khí cầu và khí cầu đốt lửa

Một bình cầu chuyển động trong khí quyển chịu tác dụng của trọng lực của nó và lực đẩy ARCHIMÈDE tác dụng bởi không khí. Nó sẽ chịu một lực đẩy lên nếu khối lượng của nó nhỏ hơn khối lượng của không khí "bị chuyển chỗ". *Khí cầu là một quả bóng chứa một chất khí nhẹ hơn không khí.*

Giải pháp đầu tiên là nạp một chất khí có khối lượng mol nhỏ hơn khối lượng mol của không khí (hêli, lưỡng hydrô) vào trong một quả bóng kín. Khi áp suất và nhiệt độ như nhau:

$$\frac{\rho_{\text{khí}}}{\rho_{\text{không khí}}} = \frac{M_{\text{khí}}}{M_{\text{không khí}}} < 1.$$

Giải pháp khác là sử dụng một quả bóng thông với bên ngoài, chứa không khí đốt nóng, nhẹ hơn không khí xung quanh*. Đó là nguyên tắc của các khí cầu đốt lửa.

(*) Một cách tổng quát hơn, không khí "nóng" có khuynh hướng đi lên, và ngược lại đối với không khí "lạnh". Hiện tượng đối lưu nhiệt này là thường gặp: các dòng nhiệt do Mặt Trời đốt nóng, sự lưu thông của không khí nóng tạo ra bởi lò sưởi trong một căn phòng.

Áp dụng 8

Sự lên cao của bóng thám không

Một bóng thám không khối lượng m dùng để mang lên cao một thiết bị nhằm thực hiện các đo đạc. Vỏ bóng lúc đầu chứa n mol dihydrô (lưỡng hydrô) (khối lượng mol là M_{H_2}). Khí quyển được coi là một khí lý tưởng có khối lượng mol $M_{\text{không khí}}$ cân bằng đẳng nhiệt ở nhiệt độ T_0 . Đặt:

$$n_0 = \frac{m}{M_{\text{không khí}} - M_{\text{H}_2}}.$$

1) Tìm lực nâng $\vec{F} = F\vec{e}_z$ tác dụng lên quả bóng. Chứng minh rằng n_0 là giá trị tối thiểu của dihydrô để nâng quả bóng khối lượng $m = 50\text{kg}$ lên, và tính thể tích V_0 của quả bóng ở độ cao bằng không lúc xuất phát.

2) Thể tích của bóng (lúc đầu bị dẹt) không thể vượt quá một giá trị chỉ dẫn V_1 để bóng không bị nổ. Chứng minh rằng điều đó bao hàm việc tồn tại một độ cao z_1 , cực đại đạt được của quả bóng được biểu diễn theo

hàm của $n, n_0, H = \frac{RT_0}{M_{\text{không khí}}g}, V_0$ và V_1 .

3) Trong thực tế, khi lên quá z_1 , quả bóng có một xupap cho phép xả khí để đạt thể tích không đổi V_1 . Chứng minh rằng điều đó cho phép bóng đạt được độ cao cực đại mới z_2 .

1) Lực nâng gây bởi trọng lượng của bóng, trọng lượng của khí chứa trong vỏ và lực đẩy ARCHIMÈDE tác dụng bởi không khí:

$$F = [(\rho_{\text{không khí}}(z) - \rho_{H_2}(z))V(z) - m]g,$$

trong đó $V(z)$ chỉ thể tích của bóng ở độ cao z :

$$V(z) = \frac{nRT_0}{P(z)}$$

Chú ý:

Áp suất $P(z)$ chỉ áp suất hiệu dụng trung bình quan sát bởi bóng ở độ cao z . Chúng ta biết rằng nó biến đổi với một đặc trưng H rất lớn trước các kích thước của quả bóng, và kí hiệu này không phải là nhập nhằng. Tuy nhiên, như chúng ta đã chú ý, chính sự không đồng chất của áp suất đã giải thích sự tồn tại của lực đẩy ARCHIMÈDE.

Như vậy lực nâng có thể được viết là:

$$F = [n(M_{\text{không khí}} - M_{H_2}) - m]g.$$

Việc đi lên có thể xảy ra nếu lực nâng là dương khi $z = 0$, tức lúc $P = P_0$.

Từ đó với $n_0 = \frac{m}{M_{\text{không khí}} - M_{H_2}}$ ta suy ra:

$$V_0 = \frac{mRT_0}{P_0(M_{\text{không khí}} - M_{H_2})}.$$

Với $T_0 = 273K$ và $P_0 = 10^5 Pa$, ta có $V_0 \approx 42m^3$.

(vào khoảng một quả cầu bán kính cỡ 2m).

Thể tích này đã là khá lớn với một tải trọng tương đối bé, vì rằng các khối lượng riêng tham dự trong số hạng của lực đẩy là các khối lượng riêng của các chất khí.

Vậy lực nâng, không đổi đối với mẫu này, bằng:

$$F = mg \left(\frac{n}{n_0} - 1 \right).$$

2) Áp suất trong khí quyển đẳng nhiệt bằng:

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right), \text{ với } H = \frac{M_{\text{không khí}}g}{RT_0}.$$

Như vậy thể tích của quả bóng, được giả sử là cân bằng đẳng nhiệt với khí quyển, bằng:

$$V(z) = V_0 \exp\left(\frac{z}{H}\right) = \frac{nRT_0}{P_0} \exp\left(\frac{z}{H}\right).$$

Độ cao cực đại đạt được là $z_1 = H \ln\left(\frac{n_0 V_1}{n V_0}\right)$

3) Nhờ có xupap, V còn lại bằng V_1 ở phía trên z_1 , và số mol $n(z)$ chứa trong vỏ bóng giảm. Lực nâng không còn là hằng số nữa và có giá trị:

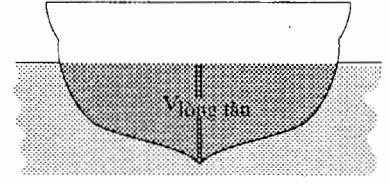
$$F = mg \left(\frac{n(z)}{n_0} - 1 \right) = mg \left[\frac{V_1}{V_0} \exp\left(\frac{z}{H}\right) - 1 \right].$$

Lực này bằng không với $z_2 = H \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$.

6.3.3. Cân bằng của một vật nhúng trong một chất lưu

6.3.3.1. Vật nổi

Với các vật nổi, "chất lưu bị chuyển chỗ" gồm một phần chất khí và một phần chất lỏng, phần này "chiếm" thể tích của lòng tàu V_C , được tô đậm trên *hình 39*. Tỷ số của các khối lượng riêng của chất khí và của chất lỏng thường cho phép lẫn lộn lực đẩy ARCHIMÈDE với lực đẩy ARCHIMÈDE của chất lỏng. Nếu vật nổi bị ấn xuống, thể tích bị ngập nước tăng lên và lực đẩy ARCHIMÈDE lớn hơn trọng lượng của vật: vật bị nâng lên. Lập luận cũng được áp dụng cho trường hợp khi vật nổi đi lên. Chúng ta có thể kết luận về sự ổn định của các cân bằng đó đối với các chuyển dịch.



Hình 39.

6.3.3.2. Vật cân bằng giữa hai chất lưu

Cho một vật rắn cân bằng (*hình 40*) có thể tích V , bị ngập chìm hoàn toàn giữa hai chất lưu. Chúng ta thử đưa ra một số kết quả của việc quan sát đó:

- chúng ta đã biết rằng sự phân bố của hai chất lỏng tương ứng với $\rho_{\text{nước}} > \rho_{\text{dầu}}$;
- khối lượng riêng trung bình của vật rắn cần phải nhỏ hơn khối lượng riêng của nước, nếu không nó sẽ chìm xuống: $\rho_{\text{vật rắn}} < \rho_{\text{nước}}$;
- khối lượng riêng trung bình của vật rắn cần phải lớn hơn khối lượng riêng của dầu, nếu không nó sẽ nổi lên: $\rho_{\text{vật rắn}} > \rho_{\text{dầu}}$.

Vậy ta có: $\rho_{\text{nước}} > \rho_{\text{vật rắn}} > \rho_{\text{dầu}}$.

Chúng ta thử xác định rõ các hệ thức trên đây bằng cách sử dụng các ký hiệu của *hình 41*, khi vật rắn cân bằng:

$$\rho_{\text{vật rắn}}(V_1 + V_2) = \rho_{\text{dầu}}V_1 + \rho_{\text{nước}}V_2$$

hay
$$\rho_{\text{vật rắn}} = \frac{V_1\rho_{\text{dầu}} + V_2\rho_{\text{nước}}}{V_1 + V_2} .$$

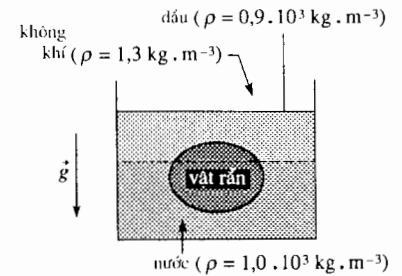
6.3.3.3. Các chuyển động tịnh tiến

Tưởng tượng một chuyển động thẳng đứng của một vật cân bằng trong chất lưu ở độ cao z_0 . Ở độ cao $z_0 + dz$, áp suất thay đổi một ít, do đó:

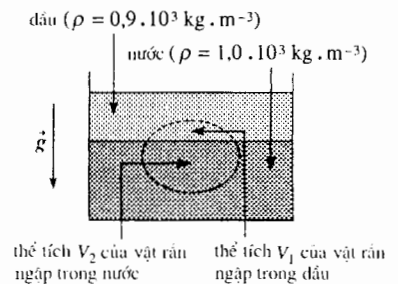
- thể tích của vật rắn đã biến đổi:

$$V(z_0 + dz) = V(z_0)(1 - \chi_{\text{vật rắn}} dP) ;$$

- khối lượng riêng của chất lưu bị chuyển chỗ không phải có cùng giá trị:



Hình 40. Cân bằng của một vật rắn giữa hai chất lỏng đồng chất, không trộn lẫn nhau.



Hình 41. Chi rõ các thể tích V_1 và V_2 của một vật rắn ngập trong hai chất lưu. Chúng tương ứng với các thể tích của các chất lưu bị dịch chuyển.

$$\rho(z_0 + dz) = \rho(z_0)(1 + \chi_{\text{chất lưu}} dP).$$

Lúc đó khối lượng của chất lưu dịch chuyển bằng:

$$\begin{aligned} M + dM &= \rho(z_0 + dz)V(z_0 + dz) \\ &= \rho(z_0)V(z_0)[1 + (\chi_{\text{chất lưu}} - \chi_{\text{vật rắn}})dP] \\ &= M[1 + (\chi_{\text{chất lưu}} - \chi_{\text{vật rắn}})dP]. \end{aligned}$$

Biết rằng $dP = -\rho g dz$, trên vật rắn có một lực phụ tác dụng:

$$\begin{aligned} dF &= -Mg + Mg[1 - (\chi_{\text{chất lưu}} - \chi_{\text{vật rắn}})\rho(z_0)gdz] \\ &= -M(\chi_{\text{chất lưu}} - \chi_{\text{vật rắn}})\rho(z_0)gdz. \end{aligned}$$

Nếu dF là ngược dấu với dz , vật rắn sẽ cân bằng bên, vậy nếu:

$$\chi_{\text{chất lưu}} > \chi_{\text{vật rắn}},$$

nghĩa là nếu vật rắn bị nén kém hơn là chất lưu.

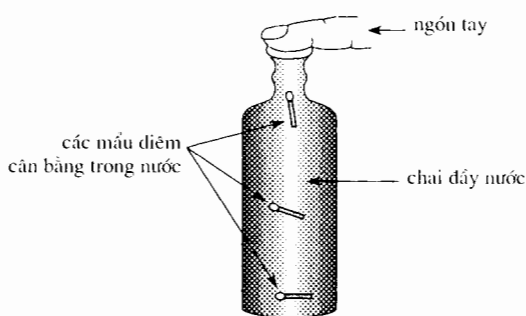
Áp dụng 9

Thí nghiệm về "các mẫu nhỏ đồ"

Các mẫu nhỏ đồ này nhận được bằng cách cắt ba đầu que diêm. Ba mẫu đó được đặt vào trong một chai thủy tinh đựng đầy nước đến cổ. Bằng cách nhấn mạnh một ngón tay trên bề mặt tự do của chất lỏng, có thể xảy ra tình trạng sau đây: một mẫu chìm xuống đáy chai, mẫu thứ hai ở phía trên chai trong khi mẫu thứ ba có thể được đưa đến giữa chai bằng cách dùng ngón tay để định lượng một áp suất. Hãy đề xuất một cách giải thích.

Gỗ diêm là một vật liệu tương đối dễ chịu nén: gỗ cây dương dùng để chế tạo diêm là một loại gỗ nhẹ và cứng (nó được sử dụng để chế tạo các đường gân ở các cánh cửa các mô hình thu nhỏ của máy bay), nhưng nó có thể bị nén khi ấn vuông góc với hướng trung bình của các thớ gỗ. Một áp suất do ngón tay thực hiện ở mức cổ chai sẽ tạo ra một áp suất dư trong cả chai. Ba mẫu đó, bị nén nhiều hơn là nước, sẽ có

khối lượng riêng tăng lên. Do độ chịu nén của chúng không hoàn toàn giống nhau nên có thể ấn đủ mạnh để một mẫu chìm xuống đáy trong khi một mẫu vẫn còn nổi. Việc giữ mẫu thứ ba ở giữa chai nhận được khi ta điều chỉnh lực nén ở cổ chai.



Hình 42.

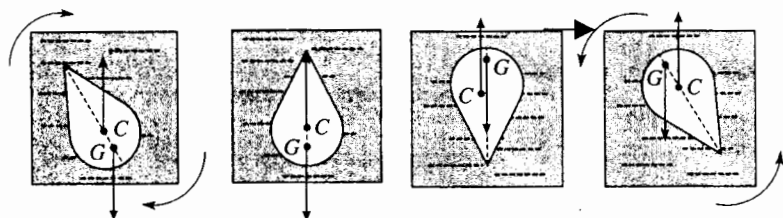
Đầu bị bọc thuốc của que diêm có khối lượng riêng lớn hơn là gỗ. Như vậy việc làm chìm các đầu đó sẽ dễ dàng hơn so với các mẫu gỗ không bọc thuốc.

6.3.3.4. Chuyển động quay

Xét một vật rắn trong lòng một chất lưu. Ta có thể đưa thêm các chuyển động quay vào các chuyển động tịnh tiến trên đây. Các chuyển động quay đó có thể được nghiên cứu khi khảo sát các mômen của trọng lực tác dụng tại G và của lực đẩy ARCHIMÈDE tác dụng tại tâm đẩy C .

Các hình 43 và 44 cho phép ta nhanh chóng nhận được các kết quả sau đây: cân bằng sẽ xảy ra nếu C và G nằm trên cùng một đường thẳng đứng, cân bằng là bền nếu C ở trên G , nếu không thì là cân bằng không bền.

Việc nghiên cứu sự ổn định của các vật rắn đối với chuyển động quay (sự lắc lư, sự đập dềnh) là khó khăn hơn nhiều: khi vật bị nghiêng, dạng của thể tích bị chìm thay đổi, vị trí của tâm đẩy C cũng thay đổi.



Hình 43. Trở lại cân bằng: ổn định

Hình 44. Không trở lại cân bằng: không ổn định

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ CÁC CHẤT LƯU

Các chất khí và các chất lỏng là các chất lưu. Các chất khí là kém đặc hơn nhiều và có độ nén lớn hơn nhiều so với chất lỏng trong các điều kiện thông thường của áp suất và nhiệt độ ($\chi_{T_{\text{khí}}} = 1\text{bar}^{-1} = 10^{-5}\text{Pa}^{-1}$ và $\chi_{T_{\text{chất lỏng}}} = 10^{-10}\text{Pa}^{-1}$)

■ ÁP SUẤT CỦA MỘT CHẤT LƯU

• Định nghĩa

Áp suất $P(M)$ tại một điểm M nào đó của chất lưu được định nghĩa bởi $d\vec{F} = -P(M)dS\vec{n}$, trong đó dS là một phần tử diện tích nào đó bao quanh điểm M , và $\vec{n}$ là vectơ đơn vị pháp tuyến với dS .

Áp suất trong một chất lưu là một đại lượng vô hướng.

• Điều kiện giới hạn

Ở mặt phân cách của hai chất lưu, áp suất là liên tục.

■ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN VỀ TĨNH HỌC CỦA CÁC CHẤT LƯU

$$-\vec{\text{grad}}P + \vec{f}_v = 0.$$

■ KHÍ QUYỂN ĐẲNG NHIỆT

• Trường áp suất

$$P = P(0) \exp\left(-\frac{z}{H}\right) \text{ trong đó } H = \frac{RT_0}{Mg}.$$

• Thừa số BOLTZMANN

Trong một hệ vĩ mô cân bằng ở nhiệt độ T_0 , xác suất tìm thấy một hạt cho trước trong một trạng thái năng lượng $\mathcal{E}$ là tỉ lệ với thừa số $\exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T_0}\right)$, gọi là thừa số BOLTZMANN. Hằng số BOLTZMANN

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

■ CÁC CHẤT LƯU ĐỒNG CHẤT KHÔNG CHỊU NÉN VÀ KHÔNG TRỘN LẤN NHAU

• Các mặt đẳng áp

Các mặt đẳng áp luôn là các mặt nằm ngang trong các chất lưu đồng chất khác nhau: gradien của áp suất tại một điểm M của không gian là một hàm của khối lượng riêng của chất lỏng có mặt tại M .

• Mặt phân cách

Mặt phân cách giữa hai chất lỏng không trộn lẫn nhau là nằm ngang.

■ ĐỊNH LÝ ARCHIMÈDE

Các áp lực tác dụng bởi một chất lưu nào đó đứng yên lên một vật rắn đặt trong lòng nó có một lực tổng hợp, gọi là lực đẩy ARCHIMÈDE ngược chiều với trọng lượng của "chất lưu bị chuyển chỗ".

Mômen của các lực đó có thể tính được khi coi rằng lực đẩy được đặt vào khối tâm C của "chất lưu bị chuyển chỗ" gọi là "tâm đẩy".

CÁC BÀI TẬP

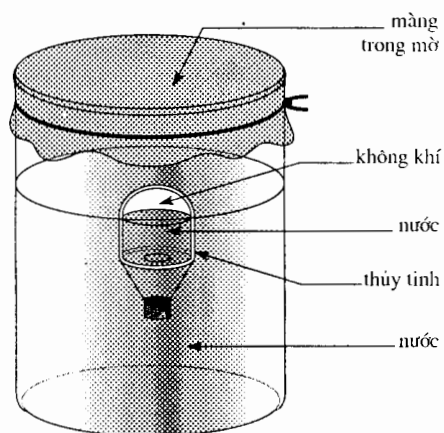
ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Một cục nước đá tan...

Một cục nước đá nổi trong một cốc chứa đầy nước. Có cần thiết phải hấp tấp đổ bớt một ít nước để tránh cốc bị tràn khi cục nước đá bị tan không?

2 Sự không ổn định của một con lặn

Con lặn gồm một chiếc đồ mắc vào một chiếc chuông dưới đó có đưa vào một ít không khí. Lượng không khí đưa vào cho phép làm nổi con lặn, đỉnh của nó ở gần mặt thoáng của nước chứa trong một bình như trong sơ đồ dưới đây.



Bình được đầy kín bằng một màng mỏng mềm không cho không khí đi qua. Khi người ta ấn vào màng mỏng con lặn sẽ chìm xuống. Hãy giải thích hiện tượng quan sát đó.

3 Mặt thoáng trong hệ quy chiếu chuyển động tịnh tiến có gia tốc

Một chiếc xe chuyển động trên mặt đất với một gia tốc không đổi $a = a_{ex}$. Hỏi hình dáng của mặt thoáng chất lỏng khi mặt thoáng đã ổn định?

4 Sự quay li tâm khí

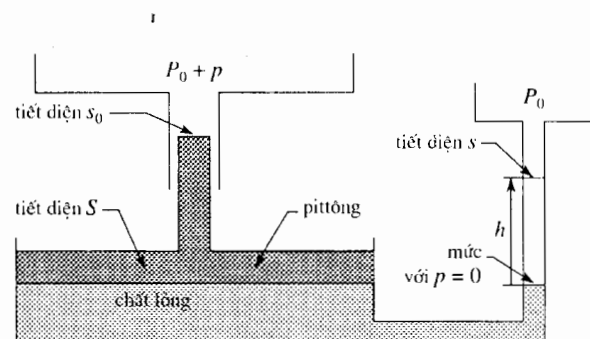
1) Một hình trụ có thành thấm nhiệt bán kính a chứa một khí lí tưởng với khối lượng mol là M ở áp suất P_0 . Khí quyển ở nhiệt độ T_0 . Cho hình trụ quay với vận tốc góc ω . Xác định trường áp suất $P(r)$ quan sát được khi có cân bằng trong hệ quy chiếu quay, r là khoảng cách đến trục quay.

$$\text{Ký hiệu } K = \frac{M\omega^2 a^2}{2RT}$$

2) Chứng minh rằng kết quả nhận được có thể giải thích qua các số hạng của thừa số BOLTZMANN.

5 Áp kế vi phân

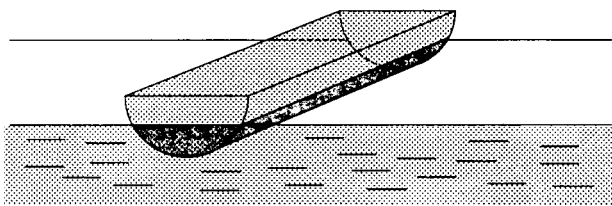
Hãy liên hệ mức chất lỏng trong áp kế vi phân biểu diễn dưới đây với lượng áp suất dư ở trong bình bên trái. Bình luận kết quả bằng cách so sánh với hệ thức mà người ta nhận được với một áp kế cổ điển với ống có diện tích không đổi.



VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

6* Dao động của một hình bán trụ nổi

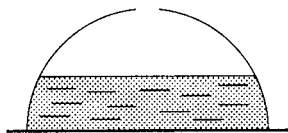
Một hình bán trụ bán kính R nổi trên mặt chất lỏng với khối lượng riêng ρ .



- 1) Khi cân bằng hình trụ ngập xuống $\frac{R}{2}$ trong chất lỏng. Hỏi khối lượng riêng của chất lỏng μ ?
- 2) Hỏi chu kỳ của các dao động nhỏ thẳng đứng của vật?

7**. Sự nổi lên của chòm cầu

Mực nước trong một chòm cầu khối lượng m lật ngược trên một mặt phẳng nằm ngang sẽ nâng lên một độ cao bằng bao nhiêu?



8** Hiệu chỉnh áp suất trong một chất lỏng

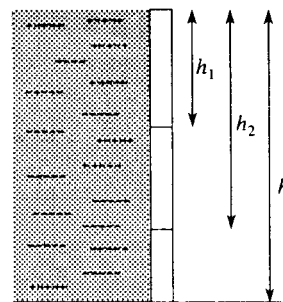
Độ nén của nước (ở $T = 273K$) là nhỏ nhưng không bằng không. $\chi_T = 5 \cdot 10^{-10} \text{Pa}^{-1}$. Khối lượng riêng của nó ở áp suất khí quyển là $\rho_0 = 1,02 \text{kg} \cdot 10^3 \cdot \text{m}^{-3}$.

Hãy đánh giá sai số tương đối phạm phải khi giá trị của áp suất dư $p = P - P_0$, bị đồng hóa, coi rằng nước hoàn toàn không bị nén, với p ở độ sâu h .

Hãy tính độ chênh lệch tỉ đối bằng số ở độ sâu $h = 8000 \text{m}$ trong một đại dương.

9* Lực đẩy và tâm đẩy trên một bức tường của một con đập

Tính các độ dài h_1 và h_2 bảo đảm sự đồng nhất của các lực đẩy nằm ngang trên ba đoạn của bức tường của một con đập bên cạnh. Lúc đó hãy tính vị trí các tâm đẩy tương ứng.



LỜI GIẢI

1 Theo định lí ARCHIMÈDE, và giả sử rằng chất lỏng ở trong cốc có khối lượng riêng của nước lỏng, thì không cần phải vội vàng; mực nước giữ không đổi khi cục nước đá (được làm từ nước) tan.

2 Khi ấn vào màng, áp suất trong bình tăng, mọi điểm trong chất lưu đều cảm nhận thấy áp suất dư này. Điều đó không làm thay đổi gì cả khối lượng riêng của nước nhưng gây ra một sự nén không khí trong túi không khí bị giam trong con lặn. Thể tích nước "bị dịch chuyển" bởi con lặn giảm trong khi trọng lượng của nó là không đổi. Lực đẩy ARCHIMÈDE không còn đủ nữa để duy trì cân bằng và con lặn bắt đầu chìm xuống. Khi chìm áp suất nhìn từ con lặn vẫn tiếp tục tăng, và hiện tượng trên đây được tăng lên: con lặn chìm cho đến khi chạm đáy bình.

Tuy nhiên sự biến đổi của khí không phải là đẳng nhiệt và nếu thí nghiệm mô tả hoàn toàn được thực hiện thì không nên quá vội vàng kết luận về sự không ổn định nào đó của một con lặn cân bằng giữa hai chất nước.

3 Trong hệ quy chiếu được gia tốc thẳng đều liên quan với xe, phương trình cơ bản về tĩnh học của các chất lưu cần phải bao hàm cả các lực thể tích quán tính: ở đây chỉ cần kể đến lực thể tích kéo

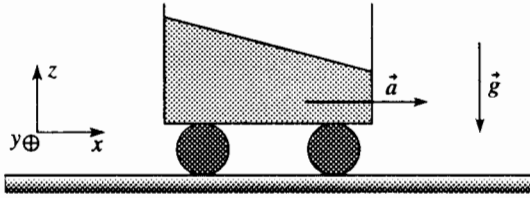
$\vec{f}_v = \rho a \vec{e}_x$. Như vậy khi chất lưu đứng yên trong xe, ta có:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\rho a, \quad \frac{\partial P}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial z} = -\rho g,$$

và áp suất trong chất lưu có dạng: $P = \text{const} - \rho ax - \rho gz$. Ở bề mặt chất lưu áp suất bằng áp suất khí quyển, là như nhau ở quy mô của xe. Như vậy phương trình DESCARTES của nó có dạng:

$$ax = -gx + \text{const.}$$

Đó là phương trình của một mặt phẳng nghiêng.



4 1) Trong hệ quy chiếu quay, với khí lí tưởng ở nhiệt độ T_0 , phương trình tĩnh học được viết:

$$\frac{dP}{dr} = + \frac{MP}{RT_0} r \omega^2$$

Do biết được ảnh hưởng của trọng trường lên áp suất trong chất khí, ta có thể bỏ qua nó ở đây.

Lấy tích phân ta có:

$$P(r) = P(0) \exp\left(\frac{1}{2} \frac{Mr^2 \omega^2}{RT_0}\right) = P(0) \exp\left(K \frac{r^2}{a^2}\right).$$

Áp suất $P(0)$ chỉ áp suất tại $r = 0$ và khác với áp suất P_0 (sự loãng đi của khí trên trục quay do lực ly tâm). Chúng ta có thể nhận được $P(0)$ khi xét sự bảo toàn lượng vật chất của khí:

$$n = \frac{P_0 \pi a^2 H}{RT_0} \quad (H - \text{chiều dài hình trụ})$$

$$\text{và } n = \int_0^a \frac{P(r) 2\pi H r dr}{RT_0} = P(0) \frac{\pi a^2 H}{RT_0} \frac{e^K - 1}{K}.$$

$$\text{Cuối cùng ta có: } P(r) = P_0 \frac{K}{e^K - 1} e^{+K \frac{r^2}{a^2}}.$$

2) Chúng ta biết rằng trong hệ quy chiếu quay với vận tốc góc không đổi, lực quán tính li tâm $\vec{f} = m r \omega^2 \vec{e}_n$, tác dụng lên một hạt khối lượng m , nhân được bằng cách lấy đạo hàm thế năng "quán tính kéo theo":

$$\mathcal{E}_{P_{qt}} = -\frac{1}{2} m r^2 \omega^2 + \text{const.}$$

Xác suất gặp một phân tử khí ở khoảng cách r so với trục quay là tỉ lệ với mật độ hạt n^* , nghĩa là với $P(r)$. Mà

$$K \frac{r^2}{a^2} = \frac{M r^2 \omega^2}{2 N_A k_B T_0} = -\frac{\mathcal{E}_{P_{qt}}(r)}{k_B T_0},$$

vậy chúng ta nhận được một xác suất hiện diện ở khoảng cách r trong một trạng thái với thế năng

$$\mathcal{E}_{P_{qt}}(r) \text{ tỉ lệ với } \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{P_{qt}}(r)}{k_B T_0}\right).$$

5 Cân bằng của pittông được thể hiện bởi

$$P_0(S - s_0) + (P_0 + p)s + M_{\text{pittông}}g = P'S.$$

Khi $p = 0$, chú ý rằng P'_0 là giá trị của P' :

$$P_0S + M_{\text{pittông}}g = P'S.$$

Khi $p \neq 0$, mực chất lỏng dịch chuyển một đoạn bằng h , hiệu mức giữa mặt thoáng của chất lỏng và mặt dưới của pittông là:

$$\Delta h = h + h \frac{s}{S}.$$

Lúc đó sự cân bằng của pittông được viết:

$$P_0S + ps_0 + M_{\text{pittông}}g = \left(P'_0 + \rho gh \left(1 + \frac{s}{S}\right)\right)S,$$

$$\text{từ đó ta suy ra } p = \rho gh \left(\frac{S+s}{s_0}\right).$$

Với một áp kế sơ cấp với ống có tiết diện không đổi ($S = s = s_0$) chúng ta đã nhận được $p = \rho g(2h)$.

Với một tiết diện $S \gg s_0$ chúng ta nhận thấy thiết bị này có độ nhạy lớn.

6 Khối lượng riêng của nước lớn hơn nhiều khối lượng riêng của không khí, vậy ta chỉ tính lực đẩy do nước gây ra.

1) Khi cân bằng, trọng lượng của hình bán trụ độ cao h phải được bù trừ bởi lực đẩy ARCHIMÈDE:

$$\rho V_{\text{chìm}} g.$$

Thể tích bị chìm, kí hiệu bởi miền kẻ vạch trên sơ đồ, có giá trị:

$$V_{\text{chìm}} = \int_{\theta=0}^{\theta=\alpha} h(2R \sin \theta) d(R \cos \theta) = hR^2 \left(\alpha - \frac{\sin 2\alpha}{2} \right).$$

Nếu hình bán trụ bị ngập $\frac{R}{2}$, $\alpha = \frac{\pi}{3}$ và

$$V_{\text{chìm}} = hR^2 \left(\frac{\pi}{3} - \frac{\sqrt{3}}{4} \right).$$

Như vậy khối lượng riêng của hình trụ có giá trị

$$\mu = \left(\frac{2}{3} - \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \right) \rho.$$

2) Chúng ta thừa nhận rằng lực đẩy ARCHIMÈDE vẫn là một sự gần đúng tốt của lực tác dụng bởi chất lưu lên vật nổi khi nó dao động (vật nổi dao động không còn là một trường hợp tĩnh học nữa).

Phương trình chuyển động thẳng đứng của hình bán trụ lúc đó sẽ là:

$$M\ddot{z} = -Mg + \rho g V_{\text{chìm}}(z),$$

với $z = R \cos \alpha + \cos \omega t$ và $M = \mu \pi \frac{R^2}{2} h$; vậy:

$$MR(-\ddot{\alpha} \sin \alpha + 2\dot{\alpha}^2 \cos \alpha) = -Mg + \rho g V_{\text{chìm}}(\alpha).$$

Đặt $\alpha = \frac{\pi}{3} + \varepsilon$, với bậc 1 của ε ta có:

$$-MR \sin \frac{\pi}{3} \ddot{\varepsilon} = \rho g \left(\frac{dV_{\text{chìm}}}{d\alpha} \right)_{\alpha=\frac{\pi}{3}} \varepsilon, \quad \text{nghĩa là}$$

$$\ddot{\varepsilon} + \frac{g}{R \left(\frac{\pi}{3\sqrt{3}} - \frac{1}{4} \right)} \varepsilon = 0, \quad \text{có dạng } \ddot{\varepsilon} + \Omega^2 \varepsilon = 0, \quad \text{đó là}$$

phương trình của dao động điều hoà với chu kì:

$$T = \frac{2\pi}{\Omega}.$$

7 Với việc tính lực tác dụng bởi chất lưu lên vỏ bán cầu, chỉ có áp suất dư $p = \rho g(h - z)$ của nước đối với không khí tham gia. Lực đẩy toàn bộ sẽ hướng dọc theo trục thẳng đứng (Oz), với:

$$dF_z = p 2\pi r dr$$

cho phần tử diện tích kẻ vạch trên hình vẽ.

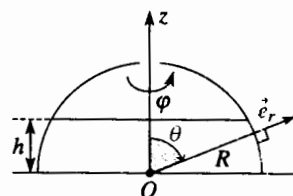
Mà $r^2 + z^2 = R^2$, vậy $r(z)dr(z) = -zdz$, và lực đẩy phải chịu có giá trị:

$$\vec{F} = F \vec{e}_z \quad \text{với } F = \int_{z=0}^h \rho g(h-z) 2\pi z dz = \frac{\pi}{3} \rho g h^3,$$

lực này phải lớn hơn trọng lượng Mg để chồm cầu nâng lên, nghĩa là khi $h = \left(\frac{3M}{\rho g} \right)^{1/3}$; điều này có

ý nghĩa khi $h < R$ nghĩa là với $M < \frac{\rho g R^3}{3}$.

Phương pháp tính khác



$$\begin{aligned} \vec{F} &= \int_{\theta=\arccos \frac{h}{R}}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\phi=0}^{2\pi} 2\pi p R^2 \sin \theta d\theta d\phi \vec{e}_r \\ \vec{F} &= \int_{\theta=\arccos \frac{h}{R}}^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \rho g (h - R \cos \theta) R^2 \sin \theta \cos \theta d\theta \vec{e}_z \\ &= 2\pi \rho g R^2 h \left[-\frac{\cos^2 \theta}{2} + \frac{R \cos^3 \theta}{3} \right]_{\arccos \frac{h}{R}}^{\frac{\pi}{2}} \vec{e}_z = \frac{\pi}{3} \rho g h^3 \vec{e}_z. \end{aligned}$$

8 Độ nén của chất lỏng không bằng không mà là nhỏ (và giả sử là không đổi); vậy khối lượng riêng phụ thuộc yếu vào áp suất.

$$d\rho = \chi_T \rho dP, \text{ nghĩa là } \rho = [1 + \chi_T(P - P_0)]\rho_0 \text{ với } \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \ll 1.$$

Phương trình tĩnh học các chất lưu lúc đó cho ta:

$$[1 - \chi_T(P - P_0)]dP = -\rho_0 g dz,$$

và sau khi tích phân:

$$P - P_0 - \frac{\chi_T}{2}(P - P_0)^2 = -\rho_0 g z.$$

Với một sự hiệu chỉnh của áp suất bé (với giá trị tỷ đối), ta viết:

$$P \approx P_0 - \rho_0 g z + \frac{\chi_T \rho_0^2 g^2 z^2}{2} = P_0 - \rho_0 g z \left(1 - \frac{\chi_T \rho_0 g z}{2} \right).$$

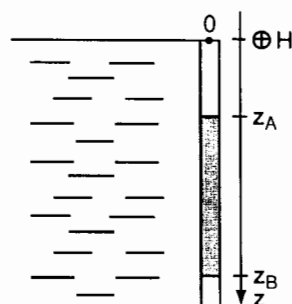
Ở độ sâu 8km, $z = -8000\text{m}$ và độ hiệu chỉnh tỷ đối của áp suất dư $-\frac{\chi_T \rho_0 g z}{2}$ vẫn còn nhỏ, cỡ 2%, điều đó khẳng định một cách đầy đủ việc tính gần đúng.

9 Lực đẩy tác dụng bởi nước và không khí lên một đoạn của thành giữa các tọa độ z_A và z_B là:

$$\Pi = \int_{z_A}^{z_B} \rho g z H dz = \rho g H \frac{z_B^2 - z_A^2}{2},$$

H kí hiệu độ rộng (giả sử không đổi) của đập. Mômen đối với điểm O của các tác dụng này là:

$$\Gamma_0 = \int_{z_A}^{z_B} z \rho g z H dz = \rho g H \frac{z_B^3 - z_A^3}{3}.$$



Với việc tính mômen này, mọi việc xảy ra giống như nếu tất cả lực đẩy tác dụng vào một điểm C có tọa độ

$$z_C = \frac{2}{3} \frac{z_B^3 - z_A^3}{z_B^2 - z_A^2}.$$

Trong trường hợp chúng ta quan tâm, sự bằng nhau của ba lực đẩy bắt buộc:

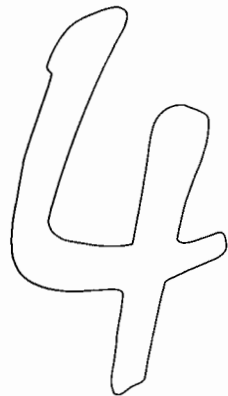
$$h_1^2 = h_2^2 - h_1^2 = H^2 - h_2^2, \text{ nghĩa là:}$$

$$h_1 = \frac{H}{\sqrt{3}} \quad \text{và} \quad h_2 = \sqrt{\frac{2}{3}} H.$$

Từ đó suy ra các vị trí của ba tâm đẩy:

$$\begin{cases} z_{C_1} = \frac{2}{3} \frac{h_1^3 - 0}{h_1^2 - 0} = \frac{2}{3\sqrt{3}} H ; \\ z_{C_2} = \frac{2}{3} \frac{h_2^3 - h_1^3}{h_2^2 - h_1^2} = \frac{2(2\sqrt{2} - 1)}{3\sqrt{3}} H ; \\ z_{C_3} = \frac{2}{3} \frac{H^3 - h_2^3}{H^2 - h_2^2} = \frac{2(3\sqrt{3} - 2\sqrt{2})}{3\sqrt{3}} H . \end{cases}$$

KHUYẾCH TÁN CÁC HẠT (PCSI)



Lịch sử

Vào thế kỷ XIX, các nhà sinh vật học và thực vật học quan tâm nhiều đến hiện tượng khuếch tán trong các chất lỏng hữu cơ: họ thực hiện các thí nghiệm khác nhau cho phép thu thập nhiều thông tin, định tính cũng như định lượng.

Sau một quá trình phân tích tỉ mỉ tập hợp các kết quả thu thập được, và bằng sự tương tự với các định luật chi phối các hiện tượng dẫn nhiệt (được nghiên cứu ở năm thứ hai), nhà sinh lý học Đức Adolphe FICK đã phát biểu các định luật về khuếch tán vào năm 1856. Bằng việc giải thích vật lý các hiện tượng được coi như là thuần túy sinh vật học, có thể xem ông như là một trong các nhà lý sinh đầu tiên. Từ đó, việc nghiên cứu các hiện tượng khuếch tán đã lan sang nhiều các lĩnh vực khác: hoá học, điện tử học (việc sản xuất các chất bán dẫn)...

MỤC TIÊU

- Phương trình cân bằng cho một số hạt.
- Các khái niệm về tiết diện hiệu dụng, quãng đường tự do trung bình.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

- Kiến thức về mẫu khí lý tưởng.

Tổng quan

1.1. Quan sát hiện tượng khuếch tán

Chúng ta hãy mở nắp một lọ nước hoa. Một mùi thơm dễ chịu sẽ bay ra khá nhanh từ lọ nước hoa và lan tỏa khắp phòng: các phân tử nước hoa tản mát trong không khí, từ lọ nước hoa (miền có nồng độ lớn đến tận cuối phòng (miền có nồng độ bé). Hiện tượng này vẫn xảy ra ngay cả khi toàn thể không khí trong phòng là đứng yên (một dòng không khí tuyệt đối là không cần thiết với hiện tượng khuếch tán của nước hoa).

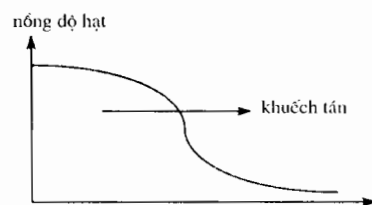
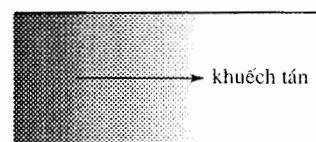
Chúng ta đổ đường vào nước. Sau khi bị hoà tan, đường sẽ tản mạn vào trong nước ngay cả khi nước không bị khuấy động (việc khuấy động nước chỉ làm tăng nhanh quá trình đồng nhất hoá dung dịch).

Trong chương này chúng ta dự định nghiên cứu các hiện tượng khác nhau đó. Khi nồng độ hạt (phân tử, nguyên tử, electron...) chứa trong một môi trường (mặt khác là cân bằng nhiệt và cân bằng cơ học) thay đổi từ điểm này sang điểm khác, các hạt đó sẽ chuyển động từ các miền có nồng độ lớn sang các miền có nồng độ bé: người ta nói rằng các hạt *khuếch tán* trong môi trường. *Việc khuếch tán các hạt có khuynh hướng làm đồng nhất hoá nồng độ và dừng lại khi nồng độ là như nhau tại mọi điểm* (trừ khi do phân đóng góp từ bên ngoài sự khác nhau về nồng độ được duy trì). Hiện tượng khuếch tán về thực chất là một quá trình bất thuận nghịch, nó luôn xảy ra theo một hướng: hướng của nồng độ giảm (hình 1).

Chú ý rằng hiện tượng khuếch tán cũng có thể gặp trong các vật rắn. Ví dụ việc sản xuất các chất bán dẫn sử dụng việc khuếch tán nguyên tử trong các tinh thể silic hay gecmani. Khi các hạt khuếch tán có cùng bản chất với các hạt của môi trường mà chúng chuyển động trong đó, thì người ta gọi đó là hiện tượng tự khuếch tán.

1.2. Giới hạn nghiên cứu

Hiện tượng khuếch tán không phải cái gì khác là một dạng biểu hiện của chuyển động nhiệt của các hạt ở mức độ vĩ mô: như vậy việc va chạm giữa các phân tử của một chất khí sẽ dần dần làm đồng nhất hoá nồng độ của khí nếu nồng độ đó chưa được đồng nhất hoá.



Hình 1. Hiện tượng khuếch tán dẫn đến đồng nhất hoá các nồng độ.

Chúng ta sẽ không tiến hành một nghiên cứu chặt chẽ về hiện tượng khuếch tán, nó đòi hỏi một kiến thức chính xác về tương tác phân tử và do vậy là quá phức tạp, mà để hiểu hiện tượng khuếch tán chúng ta sẽ sử dụng các mẫu đơn giản cho chúng ta các kết quả gần đúng.

Ngoài ra để đơn giản tính toán:

- chúng ta giả sử rằng môi trường trong đó các hạt chuyển động là đứng yên (không có dòng không khí, nước không chuyển động trong các ví dụ trước đây); không có hiện tượng *đối lưu* trong môi trường.
- chúng ta giới hạn nghiên cứu của chúng ta trong các bài toán một chiều: nồng độ hạt chỉ thay đổi theo một hướng (ví dụ ta chọn là trục (Ox) và sau đó tính trung bình các hạt chuyển động theo hướng đó).

2 Định luật FICK

2.1. Thông lượng của các hạt

Cho một môi trường (khí, lỏng hay rắn) trong đó các hạt có thể khuếch tán dọc theo hướng (Ox). Nồng độ n của các hạt tức là số hạt trong một đơn vị thể tích, chỉ phụ thuộc một biến số Không gian x ; do khuếch tán, n cũng phụ thuộc t : $n = n(x, t)$.

Số hạt $\delta N(x, t)$, đi qua, tại hoành độ x , một phần tử diện tích dS vuông góc với trục (Ox) trong khoảng thời gian δt là càng lớn nếu dS và δt càng "lớn": δN là tỉ lệ với dS và δt , và chúng ta có thể viết:

$$\delta N(x, t) = j dS \delta t.$$

$\vec{e}_x$ kí hiệu vectơ đơn vị trên trục (Ox) (hình 2). Người ta gọi *vector mật độ dòng hạt* (hay vectơ dòng thể tích của các hạt) là vectơ:

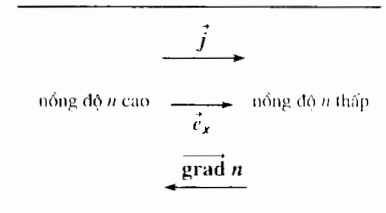
$$\vec{j}(x, t) = j(x, t) \vec{e}_x.$$

Số $\delta N(x, t)$ của các hạt đi qua $d\vec{S}$ trong khoảng thời gian δt , được biểu diễn theo hàm của vectơ mật độ dòng của các hạt $\vec{j}(x, t)$:

$$\delta N(x, t) = \vec{j}(x, t) \cdot d\vec{S} \delta t.$$



Hình 2. $\delta N(x, t) = j(x, t) dS \delta t$.



Hình 3.

Định luật Fick $j(x, t) = -D \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_t$

Chúng ta đưa vào vector diện tích $d\vec{S} = dS\vec{e}_x$. Thông lượng $d\Phi = \vec{j} \cdot d\vec{S} = j dS$ của $\vec{j}$ qua diện tích dS biểu diễn số hạt qua dS trong một giây, j được đo bằng $m^{-2}s^{-1}$.

2.2. Biểu thức của định luật FICK

Adolphe FICK đã thiết lập khoảng năm 1856 hệ thức về sự tỉ lệ giữa mật độ dòng hạt j và đạo hàm riêng $\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_t$

Mật độ dòng hạt j liên hệ với nồng độ n của các hạt khuếch tán theo định luật FICK:

$$j(x, t) = -D\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_t.$$

Dấu $<->$ biểu diễn dòng hạt hướng theo chiều mà nồng độ giảm (hình 3).

Hệ số D , luôn dương, được gọi là *hệ số khuếch tán* hay *độ khuếch tán*; nó được biểu diễn bằng $m^2.s^{-1}$, và phụ thuộc vào bản chất của các hạt khuếch tán và bản chất của các hạt của môi trường mà các hạt khuếch tán chuyển động trong đó. D không phụ thuộc (trừ các trường hợp đặc biệt) vào nồng độ n .

Trong hình 4 chúng ta đã tập hợp các cỡ độ lớn của hệ số khuếch tán D đối với một số loại hạt và môi trường trong các điều kiện thông thường của áp suất và nhiệt độ. Thực tế D là hàm của T và P (xem áp dụng 5).

Chú ý

Chú ý rằng, một cách tổng quát hơn, định luật FICK được viết dưới dạng vector:

$$\vec{j} = -D\overrightarrow{\text{grad}}n.$$

Trong trường hợp đặc biệt của chúng ta, ta có

$$\overrightarrow{\text{grad}}n = \frac{\partial n}{\partial x}\vec{e}_x.$$

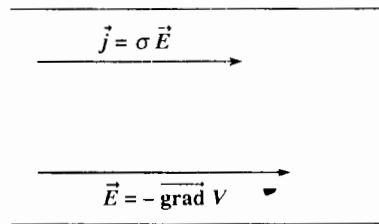
Biểu thức vector $\vec{j} = -D\overrightarrow{\text{grad}}n$ của định luật FICK biểu thị tính ưu việt để có thể được sử dụng trong trường hợp bài toán hai hay ba chiều.

2.3. Tương tự giữa định luật Fick và định luật Ohm

Khi một vật dẫn chịu một hiệu điện thế V , trong vật dẫn sẽ có một dòng điện chạy qua với vector mật độ dòng $\vec{j}$ liên hệ với điện trường $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}V$ (hình 5) theo định luật:

	$D(m^2.s^{-1})$
các phân tử trong một chất khí	$10^{-6} - 10^{-4}$
các phân tử trong một chất lỏng	$10^{-12} - 10^{-8}$
các phân tử trong một chất rắn	$10^{-30} - 10^{-16}$

Hình 4. Cỡ độ lớn của hệ số khuếch tán D .



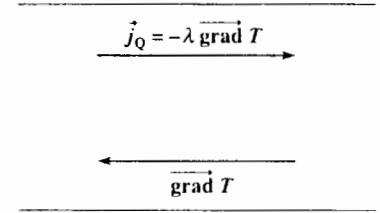
Hình 5. Tương tự định luật OHM

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \text{grad} V,$$

trong đó σ biểu diễn dẫn điện suất của vật dẫn. Cường độ dòng điện I qua vật dẫn là bằng thông lượng của vectơ $\vec{j}$ qua tiết diện của vật dẫn và biểu diễn lưu lượng của các điện tích. Định luật FICK, giống định luật OHM, là một định luật "có tính chất hiện tượng": đó không phải là một định luật cơ bản của vật lý, mà là một mô hình cho một sự giải thích rất tốt các kết quả thực nghiệm trong nhiều trường hợp.

Chú ý

Người ta cũng có thể cho tương tự định luật FICK và định luật FOURIER, định luật này thể hiện sự dẫn nhiệt trong một môi trường mà nhiệt độ của nó không đồng đều (hình 6).



Hình 6. Tương tự với định luật FOURIER

3 Phương trình khuếch tán

3.1. Khuếch tán không thêm các hạt

Xét một thể tích nhỏ $d\tau$ ở giữa các hoành độ x và $x + dx$, tiết diện S , và chúng ta thực hiện một *bản tổng kết các hạt khuếch tán* chứa trong thể tích nhỏ đó giữa hai thời điểm gần nhau t và $t + \delta t$, với giả sử rằng không có sự xuất hiện và sự biến mất của các hạt (ví dụ do các phản ứng hoá học chẳng hạn).

Tại hoành độ x có $j(x, t)S\delta t$ hạt đi vào, tại hoành độ $x + dx$ có $j(x + dx, t)S\delta t$ hạt đi ra (hình 7).

Độ khác nhau của hai số đó bằng độ biến thiên của số hạt dN ở trong thể tích nhỏ $d\tau$ trong khoảng thời gian δt :

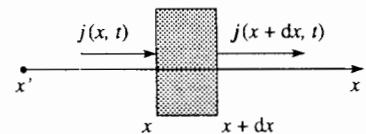
$$dN(t + \delta t, x) - dN(t, x) = j(x, t)S\delta t - j(x + dx, t)S\delta t.$$

Gọi $n(x, t)$ là số hạt khuếch tán trong một đơn vị thể tích, dN được viết:

$$dN = nd\tau = nSdx,$$

và trong khoảng thời gian δt , $n(x, t)$ thay đổi một lượng $\delta n = \frac{\partial n}{\partial t} \delta t$. Vậy :

$$dN(t + \delta t, x) - dN(t, x) = \frac{\partial n}{\partial t} \delta t S dx.$$



Hình 7. Sự khác nhau giữa thông lượng vào và thông lượng ra dẫn tới làm thay đổi số hạt n trong một đơn vị thể tích.

Từ đó ta suy ra

$$\frac{\partial n}{\partial t} S dx \delta t = [j(x, t) - j(x + dx, t)] S \delta t$$

và, biết rằng $j(x + dx, t) - j(x, t) = \frac{\partial j}{\partial x} dx$, $\frac{\partial n}{\partial t} = - \frac{\partial j}{\partial x}$.

Đưa vào định luật FICK và giả sử rằng D là một hằng số, chúng ta nhận được phương trình khuếch tán một chiều trong trường hợp đơn giản nhất:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}.$$

3.2. Tổng quát hoá

Có thể xảy ra rằng môi trường trong đó các hạt khuếch tán có thể "tạo ra" hoặc ngược lại "hấp thụ" các hạt khuếch tán (ví dụ trong các phản ứng hoá học, các quá trình nhiệt hay các phản ứng hạt nhân); lúc đó cần phải kể đến điều đó trong bảng tổng kết (cân bằng) các hạt. Như vậy, nếu dN_a hạt được "mang vào" (đại số) trong thể tích dt trong khoảng thời gian δt , bằng cách khác với sự khuếch tán, phương trình tổng kết (cân bằng) được viết:

$$\frac{\partial n}{\partial t} S dx \delta t = - \frac{\partial j}{\partial x} S dx \delta t + dN_a$$

Đặt $dN_a = \sigma_a S dx \delta t$ và kể đến định luật FICK, chúng ta nhận được:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \sigma_a$$

σ_a là số hạt tạo ra trong một đơn vị thể tích trong một đơn vị thời gian.

Trong phần sau của giáo trình này chúng ta sẽ giả sử rằng $\sigma_a = 0$

► Để tập luyện: các bài tập 7 và 8.

4 Giải phương trình khuếch tán

4.1. Trường hợp chế độ vĩnh cửu

Trong chế độ vĩnh cửu, các đại lượng khác nhau không phụ thuộc tường minh vào thời gian t : $n = n(x)$.

Trong trường hợp khuếch tán không thêm hạt, $n(x)$ thoả mãn phương trình sau đây:

$$\frac{d^2n}{dx^2} = 0.$$

Vậy vectơ mật độ dòng hạt không phụ thuộc vào x (không phụ thuộc t): đó là một vectơ hằng số trong lĩnh vực xem xét.

Áp dụng 1

Nghiên cứu một dòng hạt

Xác định trong chế độ vĩnh cửu thông lượng của các hạt trong một ống tiết diện S chiều dài L khi nồng độ các phân tử khuếch tán được giữ không đổi ở đầu vào: $n = n_1$ khi $x = 0$, và ở đầu ra: $n = n_2$ khi $x = L$.

Ở chế độ vĩnh cửu, nồng độ n không phụ thuộc thời gian, phương trình khuếch tán có dạng:

$$\frac{d^2n}{dx^2} = 0$$

lấy tích phân, kể đến các điều kiện giới hạn, ta được:

$$n = \frac{n_2 - n_1}{L} x + n_1$$

Thông lượng của các hạt qua ống có giá trị:

$$\Phi = jS = -D \frac{dn}{dx} = \frac{DS}{L} (n_1 - n_2)$$

Chúng ta thấy rằng Φ không phụ thuộc x .

Chú ý

Việc tính cường độ dòng điện I (I tương ứng với thông lượng của các hạt mang điện) trong một dây dẫn tiết diện S chiều dài L với điện dẫn suất σ và chịu một hiệu điện thế $V_1 - V_2$ được tiến hành theo cùng một phương pháp và dẫn đến kết quả tương tự:

$$I = \frac{\sigma S}{L} (V_1 - V_2)$$

Đại lượng $\frac{L}{\sigma S}$ là điện trở của dây dẫn; $\frac{L}{DS}$ xuất hiện như là một

số hạng của "điện trở" đối với việc khuếch tán các hạt. Kết quả đặc biệt này mô tả sự tương tự giữa định luật FICK và định luật OHM mà chúng ta đã từng gợi ra.

4.2. Một số chú ý đối với một chế độ bất kì

Trong trường hợp tổng quát việc giải phương trình khuếch tán là khá phức tạp. Việc giải phương trình đạo hàm riêng này phụ thuộc các hằng số tích phân; các hằng số này được xác định bởi các điều kiện giới hạn cả không gian lẫn thời gian.

■ Tùy theo việc áp đặt các điều kiện giới hạn, đôi khi chúng ta có thể tìm các lời giải đặc biệt có dạng:

- $n(x, t) = f(x) \cdot g(t)$.

Lúc đó chúng ta chấp nhận phương pháp tách biến số để xác định hàm $n(x, t)$: phương pháp này được sử dụng trong *bài tập 8*;

- $n(x, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$ (A kí hiệu một hằng số) .

■ Chúng ta có thể dễ dàng kiểm tra rằng hàm số đặc biệt này là lời giải của phương trình khuếch tán; lời giải đặc biệt này sẽ được nghiên cứu trong các *bài tập 5 và 6*.

• Chúng ta cũng có thể chú ý rằng phương trình khuếch tán là một phương trình *tuyến tính*, với phương trình đó ta có thể áp dụng *định lý chồng chất*: nếu người ta biết nhiều nghiệm riêng $n_i(x, t)$ của phương trình đó, thì mọi tổ hợp tuyến tính n các nghiệm đó cũng là một lời giải:

$$n(x, t) = \sum_i a_i n_i(x, t) \quad (a_i = \text{const}) .$$

Như vậy, nếu chúng ta tìm được các nghiệm $n_i(x, t)$ của phương trình khuếch tán mà chúng không nghiệm đúng các điều kiện giới hạn, chúng ta có thể thử tìm một tổ hợp tuyến tính các lời giải mà tổ hợp đó nghiệm đúng các điều kiện giới hạn áp đặt.

■ Chúng ta hãy quan tâm đến các nghiệm của phương trình khuếch tán với các điều kiện giới hạn dưới đây, trong đó $n(x, t)$ biểu diễn số hạt khuếch tán ở x tại thời điểm t:

- Nguồn các hạt khuếch tán buộc phải có giá trị $n(0, t)$;
- Ở thời điểm ban đầu, $n(x > 0, 0) = 0$, điều này hàm ý rằng các hạt chỉ bắt đầu khuếch tán lúc $t > 0$.

Như vậy các điều kiện này có thể tạo mẫu một chiều về khuếch tán phân tử của nước hoa bay ra.

Nghiệm của bài toán này là:

$$n(x, t) = n_o \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right],$$

trong đó hàm $\operatorname{erf}(u)$ gọi là hàm sai số, có biểu thức:

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-z^2} dz .$$

Dãy các chỉ dẫn MAPLE dưới đây cho phép vẽ các nghiệm của phương trình này (chúng ta đã chọn lấy $D = 1\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

> F:= (x, t) -> erf(x^2/(4*t));#MAPLE biết hàm sai số <<erf>> tham gia trong lời giải của phương trình đạo hàm riêng trước đây.

$$F: = (x, t) \rightarrow \operatorname{erf}\left(\frac{1}{4} \frac{x^2}{t}\right)$$

> n:= (x, t) -> 1 - F(x, t);# Giá trị $n(0, t)$ được lấy bằng 1 với đơn vị bất kì.

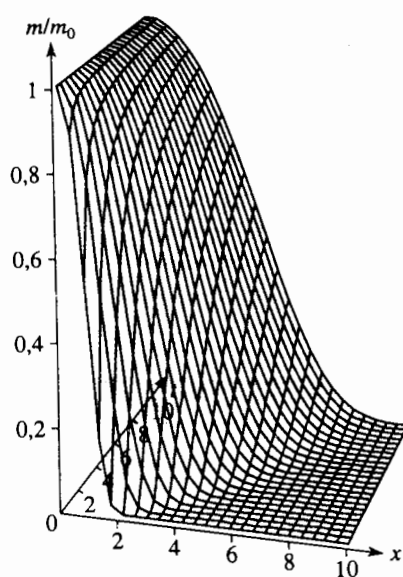
$$n := (x, t) \rightarrow 1 - F(x, t)$$

> with(plots):# mở bộ đồ thị.

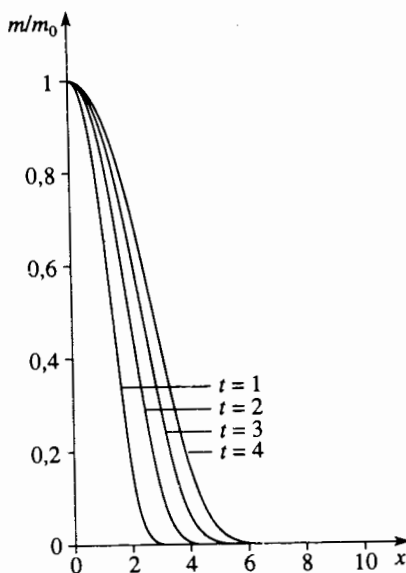
> plot 3d(n,0...10,0...10);# vẽ ba chiều lời giải của phương trình đạo hàm riêng.

> plot({seq(n(a, t), a = 1...4)}, t = 0...10);# vẽ hình chiếu trong mặt phẳng $n(x, t)$, t với các giá trị khác nhau của x .

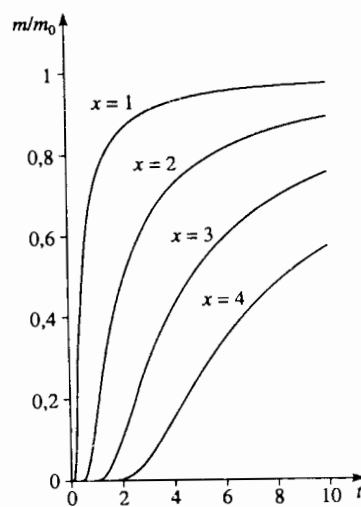
> plot({seq(n(x, b), b = 1...4)}, x = 0...10); # vẽ hình chiếu trong mặt phẳng $n(x, t)$, x với các giá trị khác nhau của t .



Hình 8a.



Hình 8b.



Hình 8c

Hình 8a biểu diễn lớp nghiệm đối với x thay đổi từ 0 đến 10 (với đơn vị bất kỳ).

Hình 8b (tương ứng hình 8c) biểu diễn hình chiếu của $n(x, t)$ trên mặt phẳng (n, x) (tương ứng trên mặt phẳng (n, t)) với các giá trị khác nhau của t (tương ứng với x).

Sự phụ thuộc theo $\frac{x^2}{t}$ là phù hợp tốt với việc phân tích thứ nguyên của định luật FICK mà chúng ta sẽ chỉ ra dưới đây và nó sẽ được phát triển trong *áp dụng 2*. Như vậy cần phải gấp 9 lần thời gian để đạt giá trị $\frac{n}{n_0} = \frac{1}{2}$ tại $x = 3$ so với tại $x = 1$.

Cuối cùng chúng ta chú ý rằng hệ số D có thể mang đến cho chúng ta những chỉ dẫn quý giá về cỡ độ lớn của các giá trị bằng số của thời gian đặc trưng t_c và của chiều dài L đặc trưng cho hiện tượng khuếch tán; thực vậy phương trình khuếch tán cho ta:

$$D = \frac{\frac{\partial n}{\partial t}}{\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}},$$

và cỡ độ lớn của tỉ số này có giá trị $D \approx \frac{L^2}{t_c}$ (đừng quên rằng D đo

bằng $m^2.s^{-1}$), như vậy $t_c = \frac{L^2}{D}$.

Áp dụng 2

Tính độ lớn của khoảng thời gian để điôxyt cacbon khuếch tán trong một căn phòng có thể tích $V = 50m^3$.

Số liệu: hệ số khuếch tán của điôxyt cacbon trong không khí $D = 0,14.10^{-4}m^2.s^{-1}$.

Lấy $L = V^{1/3}$ chúng ta tìm được thời gian đặc trưng

$$t_c \approx \frac{L^2}{D} \approx 10^6s,$$

nghĩa là hơn 11 ngày.

Thoạt nhìn kết quả này có thể gây ngạc nhiên, khi ta mở nắp một lọ nước hoa chúng ta cảm nhận được tương đối nhanh

mùi vị của nó; trong thực tế khứu giác của chúng ta rất nhạy và chúng ta có khả năng cảm nhận nước hoa ngay cả khi nó có một lượng rất nhỏ trong không khí.

Áp dụng này cho chúng ta đúng hơn là lượng thời gian để phần lớn nhất của điôxyt cacbon thoát ra từ bình khuếch tán trong phòng. Ngoài ra sự khuếch tán của điôxyt cacbon trong không khí được dễ dàng bởi sự chuyển động của chính không khí mà chúng ta chưa kể đến (hiện tượng đối lưu).

► Để tập luyện: các bài tập 4, 5, 6 và 7.

5 Gần đúng vi mô các hiện tượng khuếch tán

Sau khi thực hiện việc nghiên cứu có tính chất hiện tượng ở mức độ vĩ mô, chúng ta dự kiến sẽ tiến hành việc nghiên cứu rất sơ lược hiện tượng khuếch tán ở mức độ vi mô.

5.1. Tiết diện hiệu dụng của va chạm

5.1.1. Định nghĩa

Trước hết chúng ta giả sử rằng các phân tử của môi trường là đứng yên, các phân tử đó tạo nên môi trường trong đó các hạt khuếch tán chuyển động. Gọi N là nồng độ phân tử của môi trường đó. Chúng ta luôn dành kí hiệu $n(x, t)$ cho nồng độ các hạt khuếch tán, chúng chuyển động với vận tốc v giả sử không đổi theo hướng của trục (Ox). Thông lượng của các hạt chuyển động đó, nghĩa là số hạt đi qua một đơn vị diện tích của mặt phẳng vuông góc với trục (Ox) trong một đơn vị thời gian tại thời điểm t được viết:

$$\Phi_1 = \frac{jS}{S} = nv,$$

vì rằng các hạt đó cần phải, tại thời điểm t , ở trong một hình trụ với đáy bằng một đơn vị và chiều dài là v (hình 9).

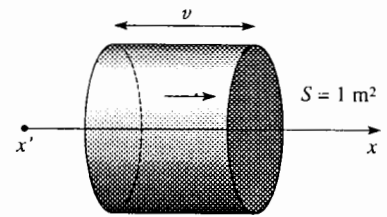
Người ta gọi tiết diện hiệu dụng của va chạm σ (hình 10) là tỉ số của số hạt khuếch tán N_d va chạm vào một hạt cố định (hay bia) của môi trường trong một giây và thông lượng Φ_1 .

$$\sigma = \frac{N_d}{\Phi_1}.$$

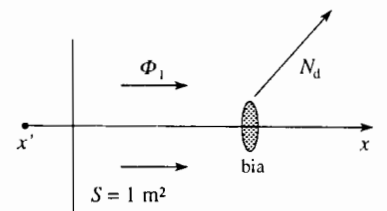
Chú ý rằng khi va chạm, hạt khuếch tán đổi hướng, hạt bia sẽ hầu như đứng yên, nếu nó nặng hơn nhiều hạt khuếch tán. Tiết diện hiệu dụng σ là đồng nhất với một diện tích và được đo bằng m^2 (người ta cũng sử dụng đơn vị barn bằng $10^{-28}m^2$).

5.1.2. Xác định thực nghiệm

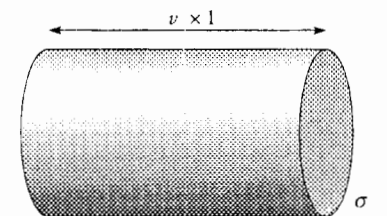
σ được định nghĩa từ va chạm của một dòng hạt khuếch tán trên một bia duy nhất (hình 10):



Hình 9. Thể tích chiếm bởi các hạt qua $S = 1m^2$ trong một đơn vị thời gian ($1s$)



Hình 10. Các yếu tố cho phép tính tiết diện hiệu dụng của va chạm.



Hình 11. Ý nghĩa của σ

$$N_d = \Phi_1 \sigma = nv\sigma.$$

Sau đó, tổng số va chạm xảy ra trong thể tích dV chứa NdV bia, trong một đơn vị thời gian, được viết:

$$N_d NdV = nNv\sigma dV,$$

và về trung bình, một hạt chuyển động sẽ chịu:

$$N_c = \frac{nNv\sigma dV}{ndV} = Nv\sigma \quad \text{va chạm trong một đơn vị thời gian.}$$

Hệ thức chúng ta vừa thiết lập cho phép xác định bằng thực nghiệm tiết diện hiệu dụng. Số va chạm trung bình N_c mà một hạt khuếch tán chịu trong một đơn vị thời gian bằng số bia ở trong một hình trụ dài là v (quãng đường đi qua bởi hạt chuyển động trong một đơn vị thời gian) và có tiết diện σ nghĩa là $N_c = Nv\sigma$ (hình 11)

5.1.3. Mẫu các quả cầu cứng

Việc xác định tiết diện hiệu dụng của va chạm rõ ràng phụ thuộc bản chất tương tác giữa các hạt khuếch tán và các hạt của môi trường, và trong trường hợp tổng quát là khá phức tạp. Chúng ta giới thiệu ở đây, một phép tính tiết diện hiệu dụng bằng cách sử dụng một mẫu rất đơn giản, gọi là mẫu "các quả cầu cứng", mẫu này cho ta hiểu tốt hơn khái niệm tiết diện hiệu dụng.

Coi hạt khuếch tán và hạt bia giống hai quả cầu rắn bán kính tương ứng là r và R . Hạt chuyển động sẽ va chạm vào hạt bia nếu quỹ đạo của tâm của nó đi qua một khoảng cách nhỏ hơn hay bằng khoảng cách $r + R$ tính từ tâm bia, nghĩa là nếu tâm hạt khuếch tán đi qua đĩa Σ có tâm ở tâm bia và có bán kính $r + R$ (hình 12).

Tiếp đó, số hạt chuyển động N_d va chạm vào bia trong một đơn vị thời gian bằng số hạt đi qua đĩa Σ trong một đơn vị thời gian, nghĩa là:

$$N_d = \Phi_1 \pi(R + r)^2$$

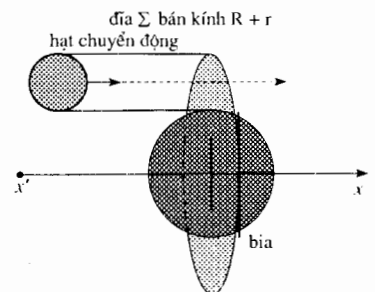
Từ đó suy ra:

$$\sigma = \pi(R + r)^2$$

Chú ý

Đại lượng $d = R + r = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}}$ là khoảng cách mà sau khoảng cách

đó các hạt không tương tác với nhau nữa. Nó được gọi là tâm tương tác. Khái niệm này được tổng quát hoá cho các dạng tương tác khác. Như vậy trong vật lý hạt nhân ở đó các tương tác mạnh có tâm tương tác cỡ $10^{-15}m$, các tiết diện hiệu dụng vào cỡ $10^{-30}m^2$, điều này giải thích việc sử dụng barn như là một đơn vị.

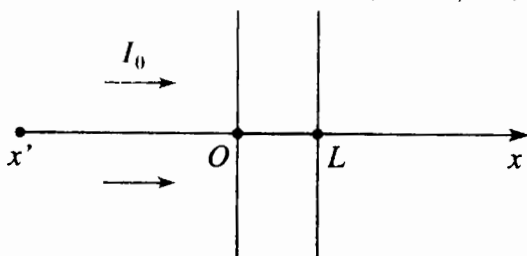


Hình 12. Mẫu các quả cầu cứng

$$\sigma = \pi(R + r)^2$$

Áp dụng 3

Một chùm neutron đơn năng cường độ I_0 (I_0 biểu diễn số neutron qua một diện tích đơn vị vuông góc với chùm trong một đơn vị thời gian) đến tại $x = 0$ trong một môi trường chứa N hạt nhân bô trong một đơn vị thể tích. Khi va chạm giữa một neutron và một hạt nhân bô sẽ xảy ra một phản ứng hạt nhân lúc đó neutron bị bô hấp thụ.



Hình 13.

Hãy xác định cường độ của chùm neutron $I(x)$ tại điểm hoành độ x của môi trường theo hàm của I_0 , N và tiết diện hiệu dụng của va chạm neutron bô

Tính phần neutron bị hấp thụ trên chiều dài L của môi trường:

Cho biết: $\sigma = 284 \text{ barn}$; $N = 5.10^{24} \cdot \text{m}^{-3}$; $L = 12 \text{ cm}$.

Xét một diện tích đơn vị của môi trường và chúng ta thực hiện việc tổng kết (cân bằng) số neutron giữa hai tiết diện gần nhau ở các hoành độ tương ứng x và $x + dx$, trong một đơn vị thời gian:

- ở x có $I(x)$ neutron đi vào.
- ở $x + dx$ có $I(x + dx)$ neutron đi ra;
- giữa x và $x + dx$, có $I(x)\sigma N dx$ neutron bị hấp thụ.

Từ đó ta suy ra:

$$I(x) = I(x)\sigma N dx + I(x + dx),$$

$$\text{từ đó } \frac{dI}{dx} = -\sigma N I(x).$$

Lấy tích phân và kể đến điều kiện ở đầu vào $I(0) = I_0$ ta có.

$$I(x) = I_0 e^{-\sigma N x}$$

Phần neutron bị hấp thụ trên chiều dài L của môi trường bằng:

$$\frac{I(0) - I(L)}{I(0)} = 1 - e^{-\sigma N L} \approx 1,7\%$$

5.2. Quãng đường tự do trung bình

Chúng ta tính quãng đường mà tính trung bình một hạt chuyển động đi qua giữa hai va chạm liên tiếp theo hàm của tiết diện hiệu dụng σ . Chúng ta đã thấy trong tiết 5.1 rằng tính trung bình một hạt khuếch tán chịu $N_c = N\sigma$ va chạm trong một đơn vị thời gian; với hạt đó, N_c biểu diễn một tần số va chạm và như vậy nghịch đảo của đại lượng đó là đồng nhất với khoảng thời gian trung bình τ giữa hai va chạm kế tiếp của một hạt:

$$\tau = \frac{1}{N\sigma}.$$

Vậy chiều dài $l = v\tau$ là cỡ độ lớn khoảng cách đi được giữa hai va chạm, chúng ta gọi đó là *quãng đường tự do trung bình*:

$$l = v\tau = \frac{1}{N\sigma}$$

Chú ý

Trong mọi vấn đề về sau, chúng ta giả sử các hạt khuếch tán chuyển động trong một môi trường đứng yên.

Trong trường hợp tự khuếch tán không có sự phân biệt giữa các hạt (như vậy ta có $N = n$); chúng đều chuyển động cả. Lúc đó việc tính quãng đường tự do trung bình dẫn đến biểu thức:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}.$$

Việc xuất hiện thừa số $\sqrt{2}$ không làm ngạc nhiên và có thể được giải thích theo cách sau đây: vận tốc v nhận được trong các biểu thức của v và τ ở đây cần phải kể như là vận tốc tương đối trung bình $v_{r,m}$ của hạt khuếch tán đối với bia. Ngược lại trong biểu thức của quãng đường tự do trung bình v cần phải thay bằng giá trị trung bình của môđun của vận tốc của các hạt v_m :

$$l = v_m \tau.$$

Việc sử dụng hệ thức tổng hợp các vận tốc đối với hệ quy chiếu "phòng thí nghiệm", cho hệ quy chiếu liên quan đến một hạt (hạt bia) cho phép tìm được thừa số $\sqrt{2}$ giữa hai vận tốc $v_{r,m}$ và v_m .

Chúng ta đừng quên rằng mọi tính toán vừa được thực hiện là gần đúng và chúng cho cỡ độ lớn của σ , τ hay l .

Áp dụng 4

Tính cỡ độ lớn của tiết diện hiệu dụng σ , quãng đường trung bình τ giữa hai va chạm và quãng đường tự do trung bình l của các phân tử acgôn xem như một khí lí tưởng ở áp suất $P = 10^5 \text{ Pa}$ và ở nhiệt độ $T = 300 \text{ K}$.

Các số liệu: bán kính nguyên tử acgôn $r = 0,15 \text{ nm}$; khối lượng mol của acgôn: $M = 39,9 \text{ g.m}^{-3}$; hằng số khí lí tưởng

$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, số AVOGADRO $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Chấp nhận mẫu các quả cầu cứng, ta có:

$$\sigma = \pi(2r)^2 = 2,83.10^{-19} \text{ m}^2.$$

Phương trình trạng thái khí lí tưởng cho phép chúng ta tính toán được số nguyên tử n của khí trong một đơn vị thể tích:

$$n = \frac{PN_A}{RT} = 2,41.10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Đề bài không cho chúng ta giá trị trung bình của môđun vận tốc, chúng ta sẽ sử dụng vận tốc toàn phương trung bình u liên hệ với nhiệt độ bởi:

$$\frac{1}{2} Mu^2 = \frac{3}{2} RT$$

nó dẫn đến giá trị

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 433 \text{ m.s}^{-1}.$$

Từ đó ta suy ra:

$$\tau = \frac{1}{n\sigma} = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

$$\text{và } l = \frac{1}{n\sigma} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m.}$$

Chúng ta thấy rằng quãng đường tự do trung bình là rất nhỏ (một phần của micrômét) nhưng nó khoảng 1000 lần lớn hơn "bán kính" của nguyên tử.

Ngoài ra, với khí lí tưởng đó, l phụ thuộc nhiều vào áp suất và nhiệt độ khí (l là tỉ lệ với T và tỉ lệ nghịch với P).

Cuối cùng chú ý rằng chúng ta có thể tính một cách chính xác hơn bằng cách lấy giá trị chính xác của v_m (xem chương 2, áp dụng 1):

$$v_m = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

và cho l biểu thức $\frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$; lúc đó ta tìm

được các giá trị $\tau = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ và $l = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ mà cỡ độ lớn của chúng cũng giống hệt cỡ độ lớn tìm được trước đây.

5.3. Tính hệ số khuếch tán của chất khí

Chúng ta xét ở đây các phân tử khí nồng độ $n(x, t)$ khuếch tán trong một môi trường khí. Hai chất khí có thể có bản chất khác nhau hoặc cùng bản chất; trong trường hợp cuối (tự khuếch tán) có thể theo dõi hiện tượng bằng cách "đánh dấu" các phân tử khuếch tán để phân biệt chúng với các phân tử khác (ví dụ bằng cách sử dụng hai đồng vị khác nhau của một nguyên tố).

Xét một diện tích nguyên tố vuông góc với trục (Ox) tại hoành độ x , diện tích dS và nghiên cứu một cách rất sơ lược số phân tử khuếch tán qua diện tích đó giữa hai thời điểm cạnh nhau t và $t + dt$ (khoảng thời gian dt , dù rằng rất nhỏ, là khoảng thời gian "trung mô"), vì vậy nó là rất lớn trước khoảng thời gian "vi mô" τ , tính trung bình, ngăn cách hai va chạm liên tiếp của một phân tử).

Các phân tử đi qua dS theo hướng của trục (Ox) trong khoảng thời gian dt có một thành phần vận tốc v_x dương. Để tính số phân tử này chúng ta coi rằng, tính trung bình, trong một đơn vị thể tích có $\frac{n}{6}$ phân tử có một vận tốc hướng theo chiều các giá trị x dương

(giả thiết về phân bố đẳng hướng của các vận tốc chỉ ra rằng ba trục (Ox), (Oy) và (Oz) là tương đương và trong mỗi trục hai

hướng là tương đương) và chúng ta thay v_x bằng giá trị v_m của môđun của vận tốc của các phân tử. Với các giả thiết đơn giản này, các phân tử vượt qua dS theo hướng dương trong khoảng thời gian dt tại thời điểm t sẽ ở trong một hình trụ dài là $v_m dt$ và có tiết diện là dS (hình 14), số phân tử đó là $\frac{n}{6} v_m dt dS$. Còn lại chúng ta

phải tính nồng độ n . Muốn vậy, chúng ta cần nhớ rằng các phân tử đi qua dS ở hoành độ x , tính trung bình, không chịu va chạm giữa các hoành độ $x - l$ và x (l biểu diễn quãng đường tự do trung bình); sau đó, nếu ở hoành độ $x - l$, vận tốc phân tử là hướng thẳng theo trục (Ox), nó tiếp tục hướng thẳng cho đến khi phân tử đạt đến hoành độ x và đi qua dS . Thực tế một va chạm sẽ biến đổi hướng của vận tốc của phân tử và phân tử này lúc đó sẽ có thể không đi qua dS .

Như vậy để tính số va chạm, tốt hơn là xét nồng độ tại hoành độ $x - l$, nghĩa là $n(x - l)$ và không quên rằng $l \approx v_m \tau \ll v_m dt$. Cuối cùng sẽ có $\frac{1}{6} n(x - l) v_m dt dS$ qua dS trong khoảng thời gian dt theo

chiều dương. Lập luận tương tự cho phép tính được số phân tử qua dS theo chiều ngược lại trong khoảng thời gian dt (các phân tử này đến từ bên phải và, tính trung bình, chịu va chạm cuối cùng ở hoành độ $(x + l)$, nghĩa là:

$$\frac{1}{6} n(x + l) v_m dt dS.$$

Tổng cộng, thông lượng của các hạt qua dS được viết:

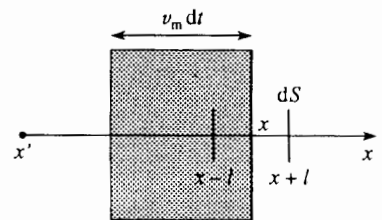
$$d\Phi = \frac{1}{dt} \left[\frac{1}{6} n(x-l) v_m dt dS - \frac{1}{6} n(x+l) v_m dt dS \right],$$

và, nhớ rằng $n(x - l) - n(x + l) = -2l \frac{\partial n}{\partial x}$, ta có:

$$d\Phi = -\frac{1}{3} l v_m \frac{\partial n}{\partial x} dS = j dS.$$

Phép tính toán sơ cấp vừa thực hiện cho phép chúng ta tìm được cho mật độ dòng hạt j một biểu thức tương tự với biểu thức định luật FICK cho chúng ta, với điều kiện là hệ số khuếch tán D lấy giá trị:

$$D = \frac{1}{3} l v_m$$



Hình 14. Tính hệ số khuếch tán của chất khí: $D = \frac{1}{3} l v_m$ (l : quãng đường tự do trung bình).

Áp dụng 5

1) Xác định sự phụ thuộc của hệ số D theo hàm của nhiệt độ và áp suất trong trường hợp khí lí tưởng.

2) Tính giá trị bằng số của D trong trường hợp acgôn coi như khí lí tưởng, bằng cách lấy lại các giá trị bằng số của áp dụng 4.

3) Khí lí tưởng chịu một dẫn nở chi phối bởi định luật $PV^\gamma = \text{const}$ (chúng ta sẽ thấy trong các chương sau rằng quá trình dẫn đó là đoạn nhiệt thuận nghịch) mà trong quá trình đó thể tích khí tăng lên gấp đôi. Xác định độ biến đổi tỉ đối của hệ số D với giả sử rằng tiết diện hiệu dụng σ là hằng số trong quá trình dẫn. Số liệu: với acgôn $\gamma = 1,67$.

1) Lấy lại các kết quả của áp dụng 4; vì chúng ta chỉ cần tìm các cỡ độ lớn, chúng ta sử dụng:

- với l giá trị $\frac{1}{n\sigma} = \frac{RT}{N_A \sigma P}$;

- Với v_m , giá trị vận tốc căn quân phương

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

Từ đó suy ra:

$$D = \frac{1}{N_A \sigma} \left(\frac{R^3}{3M} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P}.$$

2) Áp dụng bằng số cho:

$$D \approx 2,2 \cdot 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

đây là một cỡ độ lớn rất tốt của hệ số khuếch tán đối với acgôn.

Chú ý

Tuy nhiên đừng quên rằng biểu thức tìm được trên đây đối với D chỉ là rất "thô thiển", nó chỉ cho các "xu hướng"; như

vậy D càng lớn nếu khối lượng của các phân tử càng nhỏ. Tính chất này được sử dụng để tách các đồng vị của cùng một nguyên tố ở thể khí bằng khuếch tán.

Trong kĩ thuật hạt nhân chỉ có đồng vị ^{235}U của urani là có giá trị. Để tách các đồng vị 235 và 238 của urani, người ta điều chế hexafluorua urani khí UF_6 và $^{235}\text{UF}_6$ và $^{238}\text{UF}_6$ khuếch tán khác nhau:

$$\frac{M(^{235}\text{UF}_6)}{M(^{238}\text{UF}_6)} = \frac{349}{352}, \quad \text{nghĩa là}$$

$$\frac{M(^{235}\text{UF}_6)}{M(^{238}\text{UF}_6)} = 1,0043.$$

Giá trị này, gần bằng 1, giải thích một số rất lớn các chỗ truyền qua cần thiết trong thiết bị tách để nhận được $^{235}\text{UF}_6$.

3) Trong một quá trình dẫn nở đoạn nhiệt thuận nghịch, sự phụ thuộc giữa các biến số khác nhau P , T và V được viết như sau:

- $PV^\gamma = \text{const}$, P thay đổi như $\frac{1}{V^\gamma}$;

- $PV^{\gamma-1} = \text{const}$,

(suy ra, $PV^\gamma = \text{const}$ và $\frac{PV}{T} = \text{const}$);

T thay đổi như $\frac{1}{V^{\gamma-1}}$.

Tiếp đó, D thay đổi theo $\frac{T^{3/2}}{P}$, nghĩa là:

$$\frac{V^\gamma}{V^{2(\gamma-1)}} = V^{\left(\frac{3}{2} - \frac{\gamma}{2}\right)}$$

Nếu thể tích khí tăng gấp đôi, D được nhân với hệ số $2^{\left(\frac{3}{2} - \frac{\gamma}{2}\right)} = 1,59$.

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ PHƯƠNG DIỆN VĨ MÔ

• Mật độ dòng hạt

Số hạt $\delta N(x, t)$ đi qua $d\vec{S}$ trong thời gian δt , được biểu diễn theo vectơ mật độ dòng hạt

$$\vec{j}(x, t): \delta N(x, t) = \vec{j}(x, t) \cdot d\vec{S} \delta t.$$

• Định luật Fick

Mật độ dòng hạt j liên hệ với nồng độ hạt khuếch tán n bởi định luật FICK:

$$j(x, t) = -D \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_t.$$

• Phương trình khuếch tán

Nồng độ n nghiệm đúng, một phương trình khuếch tán:

- nếu chỉ có khuếch tán không có các hiện tượng khác:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2};$$

- nếu trong quá trình khuếch tán có các hạt xuất hiện hoặc biến mất bởi các quá trình khác:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \sigma_A,$$

trong đó σ_A biểu diễn số hạt xuất hiện trong một đơn vị thể tích trong một đơn vị thời gian.

■ PHƯƠNG DIỆN VI MÔ

• Tiết diện hiệu dụng của va chạm

Người ta gọi tiết diện hiệu dụng của va chạm σ là tỉ số giữa số hạt khuếch tán N_d va chạm vào một hạt bia và số hạt tới trong một đơn vị của diện tích trong một đơn vị thời gian:

$$\sigma = \frac{N_d}{\Phi_1}.$$

• Quãng đường tự do trung bình

Trong một môi trường chứa N hạt trong một đơn vị thể tích, quãng đường tự do trung bình l của các hạt khuếch tán liên hệ với tiết diện hiệu dụng của va chạm σ bởi:

$$l = \frac{1}{N\sigma}.$$

• Hệ số khuếch tán

Hệ số khuếch tán D và quãng đường tự do trung bình l liên hệ với nhau bởi một hệ thức có sự tham gia của giá trị trung bình v_m của môđun của vận tốc của các hạt khuếch tán:

$$D = \frac{1}{3} l v_m.$$

Cần nhớ rằng các biểu thức của l và D là gần đúng và chỉ cho phép các tính toán cỡ độ lớn.

CÁC BÀI TẬP

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Cân bằng của một khí quyển đẳng nhiệt

Xét cân bằng thủy tĩnh học của một khí quyển đẳng nhiệt của khí lí tưởng.

1) Tìm biểu thức của mật độ phân tử $\rho(z)$ theo hàm của khối lượng phân tử m , của độ cao z , của năng lượng chuyển động nhiệt $k_B T$ (k_B là hằng số BOLTZMANN), của gia tốc trọng trường g được giả sử không phụ thuộc z và mật độ ở mặt đất là ρ_0 . Sử dụng định luật FICK chứng minh rằng có tồn tại một dòng khuếch tán hướng lên cao. Tính vận tốc trung bình u liên hệ với dòng đó theo hàm của hệ số khuếch tán D và các số liệu của bài toán.

2) Từ đó suy ra rằng cần phải tồn tại một dòng đi xuống của các phân tử với vận tốc trung bình $-u$. Đây là "động cơ" của chuyển động đó? Khi đó chứng minh rằng các va chạm chịu bởi một phân tử khí, tính trung bình tương đương với một lực ma sát αu hướng ngược với vận tốc $-u$. Biểu diễn hệ số ma sát α theo hàm của D và các số liệu của bài toán. Tính u và α .

Các số liệu: $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$;

hằng số khí lí tưởng: $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; người ta cho rằng nitơ là ở mặt đất ($z = 0$) và ở 0°C ; khối lượng mol $M = 14 \text{ g.mol}^{-1}$; $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$; $D = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2 Cân bằng trong sự lắng đọng của một hệ hạt

Chỉ giải quyết bài tập này sau khi đã giải bài tập trên đây. Lấy lại cùng các kí hiệu: hệ số khuếch tán D , gia tốc trọng trường g ; trục thẳng đứng (Oz) hướng lên.

Xét một tập hợp các hạt độc lập có bán kính a khối lượng m và khối lượng riêng μ , hoà tan trong một dung môi có khối lượng riêng là μ' và độ nhớt η . Tính trung bình, các va chạm của các hạt với các phân tử của dung môi là tương đương với một lực ma sát $-6\pi\eta a u$ trên mỗi hạt, u là vận tốc trung bình của hạt quan sát.

Tương tự bài tập trên đây, hãy mô tả sự cân bằng của hiện tượng lắng đọng trong hệ đó, và đặc biệt, hãy tìm biểu thức của mật độ hạt $p(z)$ theo hàm giá trị p_0 của nó. ở đáy bình và theo các số liệu của bài toán. Ta gọi m^* là khối lượng hiệu dụng, giả sử là dương, của các hạt. Tại sao người ta lại gọi là khối lượng "hiệu dụng".

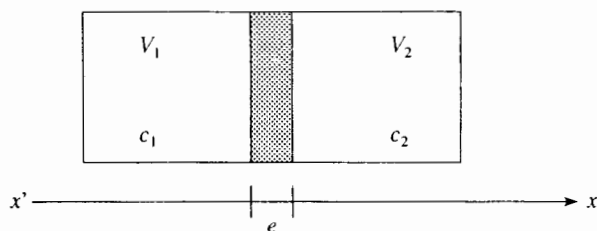
Tính độ biến thiên tỉ đối của mật độ hạt p giữa mặt chất lỏng và đáy bình; biết rằng chiều cao của chất lỏng là $h = 10 \text{ cm}$.

Các số liệu: $a = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, $\eta = 10^{-3} \text{ SI}$, $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$, $\mu^* = 10^2 \text{ kg.m}^{-3}$ là khối lượng riêng hiệu dụng của các hạt và $D = 1,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

3 Khuếch tán của các phân tử qua một màng mỏng

Trong bài tập này, người ta dự kiến sẽ làm việc với một thông lượng mol hơn là thông lượng hạt: tỉ số giữa hai thông lượng này bằng số AVOGADRO.

Hiện tượng khuếch tán phân tử qua một màng mỏng được ứng dụng trong các lĩnh vực rất khác nhau, ví dụ trong y học chẳng hạn. Xét thiết bị biểu diễn dưới đây:



Hai ngăn, phân cách bởi một màng thẳng đứng có lỗ, chứa cùng một dung dịch phân tử nhưng có nồng độ mol khác nhau c_1 và c_2 ($c_1 > c_2$). Thể tích của chúng là không đổi và được kí hiệu tương ứng là V_1 và V_2 . Màng mỏng, tiết diện S và bề dày e , chứa n lỗ hình trụ có trục nằm ngang vuông góc với thành trong một đơn vị diện tích. Các lỗ trống giả sử giống nhau. Trong mỗi lỗ có thiết lập một thông lượng vĩ mô các phân tử dọc theo (Ox) với mật độ mol j_D có khuynh hướng làm cân bằng nồng độ. Người ta giả sử rằng j_D được cho bởi định luật FICK, hệ số khuếch tán bằng D .

Tại một thời điểm t các nồng độ, được duy trì đồng nhất trong mỗi thể tích V_1 và V_2 , là $c_1(t)$ và $c_2(t)$. kí hiệu :

$$\Delta c = c_1(t) - c_2(t).$$

1) Thừa nhận rằng trong mỗi lỗ nồng độ là một hàm affin của x , chứng minh rằng mật độ thông lượng mol $\vec{j}_m$ của các phân tử qua toàn bộ màn có dạng:

$$\vec{j}_m = K \Delta c \vec{e}_x,$$

$\vec{e}_x$ là vectơ đơn vị trên trục (Ox).

Người ta cho K , được gọi là hằng số thấm của màng, là một hàm của n , D , e và r là bán kính của một lỗ.

2) Tính giá trị bằng số của r .

Các số liệu: $K = 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$, $n = 10^6$ lỗ trên 1 cm^2 , $e = 10 \mu\text{m}$ và $D = 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

3) Thiết lập phương trình vi phân xác định $\Delta c(t)$.

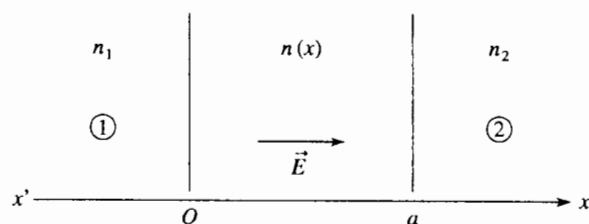
4) Tích phân phương trình đó. Người ta kí hiệu $\frac{1}{T} = KS \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)$. Sau khoảng thời gian bao

lâu hiệu các nồng độ bằng một phần mười giá trị ban đầu của nó?

Các số liệu: $V_1 = 2l$, $V_2 = 1l$ và $S = 200 \text{ cm}^2$.

4* Khuếch tán các hạt mang điện trong một chất điện phân

Xét một chất điện phân dưới dạng một dung dịch nước hoàn toàn phân ly dưới dạng ion A^- và M^+ với các điện tích tương ứng $-e$ và $+e$ và nồng độ tương ứng n_A và n_M trong một đơn vị thể tích. Hai ngăn, kí hiệu 1 và 2, chứa chất điện phân đó với các nồng độ mol C_1 và C_2 khác nhau. Hai ngăn được phân cách bởi một màng chiều dày là a tương tự một môi trường lỏng trong đó các ion có thể dịch chuyển song song với trục (Ox) với vectơ đơn vị $\vec{e}_x$.



Trong màng có tồn tại một điện trường $\vec{E} = E \vec{e}_x$ và các ion trong quá trình chuyển động còn chịu thêm một lực ma sát nhớt có dạng $-f \vec{v}$ ($f > 0$, hệ số ma sát và $\vec{v}$ vận tốc của ion). kí hiệu f_A và f_M là hệ số tương ứng của mỗi loại ion.

1) Hãy biểu diễn, với mỗi loại ion, vận tốc nhận được trong màng ở chế độ vĩnh cửu, mà người ta giả sử đạt được rất nhanh, dưới dạng:

$$\vec{v}_A = -\mu_A \vec{E} \text{ và } \vec{v}_M = -\mu_M \vec{E}.$$

Biểu diễn μ_A và μ_M .

2) Các di chuyển này có kèm theo một gradien nồng độ trong màng đối với mỗi loại và kéo theo hiện tượng khuếch tán. kí hiệu D_A và D_M (D_A và D_M dương) là các hệ số khuếch tán tương ứng của các ion. Hãy biểu diễn với một loại ion ở hoành độ x , với kí hiệu $n_A(x)$ và $n_M(x)$ là nồng độ tương ứng của mỗi loại, vectơ mật độ dòng điện khi kể đến hiện tượng dẫn điện và

hiện tượng khuếch tán, nghĩa là $\vec{j}_{eA}$ và $\vec{j}_{eM}$. Từ

đó suy ra biểu thức mật độ dòng điện tổng cộng $\vec{j}_e$. Biết rằng với mọi hạt, hệ số khuếch tán cho bởi $D = \frac{k_B T}{f}$, với k_B là hằng số BOLTZMANN, T nhiệt độ nhiệt động học và f là hệ số ma sát, hãy biểu diễn $\vec{j}_e$ theo hàm của k_B , T , e , $\vec{E}$, μ_A , μ_M các nồng độ n_A và n_M và các đạo hàm của chúng.

3) Một chế độ vĩnh cửu được thiết lập, hỏi với chế độ nào thì $\vec{j}_e = 0$ và $\vec{E}$ bằng hằng số.

Chứng minh rằng $n_A(x)$ và $n_M(x)$ cần thiết phải bằng nhau (người ta kí hiệu $n(x)$ giá trị chung của chúng).

Tìm biểu thức của điện trường $\vec{E}$ theo hàm của các số liệu trước đây, của n và đạo hàm của nó.

4) Từ đó suy ra hàm $n(x)$. Có thể đưa vào số AVOGADRO N_A .

5) Tính hiệu điện thế $V_1 - V_2$ giữa hai mặt của màng theo hàm của k_B , T , e , μ_A , μ_M , C_2 và C_1 .

6) Tính $V_2 - V_1$.

Các số liệu: $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$, $T = 300 \text{K}$, $C_1 = 1 \text{mol.L}^{-1}$; $C_2 = 0,1 \text{mol.L}^{-1}$; $A^- = \text{Cl}^-$; $\mu_A = 8 \cdot 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $M^+ = \text{Na}^+$, $\mu_M = 5,2 \cdot 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

S Khuếch tán và chuyển động ngẫu nhiên**

Người ta dự kiến thiết lập hệ thức liên hệ giữa tập tính của chuyển động ngẫu nhiên của một hạt cô lập và tập tính do khuếch tán của một hệ hạt, khi nồng độ của chúng không đồng nhất. Người ta sẽ giải quyết bài toán một chiều.

Nhắc lại: $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$.

1) Chuyển động ngẫu nhiên

Tại thời điểm t đặt một hạt tại gốc $x = 0$ trên trục (x'). Hạt đó chuyển động trên trục với các

bước nhảy bằng nhau chiều dài l giữa các khoảng thời gian bằng nhau là τ . xác suất của một bước nhảy là giống nhau theo chiều các $x > 0$ và các $x < 0$. Không hề có một sự tương quan nào giữa các cú nhảy kế tiếp. kí hiệu $x(N) = x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n$ là vị trí của hạt sau N lần nhảy, với x_i là giá trị của lần nhảy i bằng $\pm l$.

$x(N)$ và $x^2(N)$ sẽ như thế nào khi N trở nên rất lớn?

2) Thống kê của sự chuyển dịch

Lập lại thí nghiệm và người ta quan tâm đến xác suất gặp hạt tại một điểm cho trước sau N lần nhảy.

a) Tìm xác suất để hạt thực hiện đúng p lần nhảy theo các $x > 0$ trong số N lần nhảy tổng cộng? (ta tính số khả năng dẫn đến số p , sau đó tính số tổng cộng các khả năng, lúc chuyển tiếp sẽ nhận ra công thức nhị thức).

b) Hỏi vị trí của hạt lúc đó? Hỏi khoảng thời gian của dịch chuyển?

c) Người ta xét giới hạn liên tục tương ứng với các quy mô không gian rất lớn so với l và các quy mô thời gian rất lớn so với τ . Như vậy, người ta giả sử rằng $N \gg 1$. Tìm vùng các giá trị có ý nghĩa đối với p và đối với $N - p$?

Ký hiệu $P(x, t)dx$ xác suất gặp hạt trong khoảng nhỏ $[x; x + dx]$ tại thời điểm t . Hãy biểu diễn $P(x, t)$ trong giới hạn liên tục đó. Để làm điều đó ta sẽ sử dụng công thức STIRLING, mà với một số $m \gg 1$ có thể viết:

$$\ln(m!) \approx m \ln m - m + \frac{1}{2} \ln(2\pi m)$$

và ta sẽ thực hiện việc khai triển xung quanh $x = 0$.

d) Thay cho việc lập lại thí nghiệm một số rất lớn lần, người ta đặt tại $x = 0$ ở $t = 0$ một số rất lớn N hạt không tương tác: người ta có thể chồng chất chúng lại và chúng giao nhau mà không nhìn thấy nhau. Hãy biểu diễn mật độ

định xứ của các hạt $\rho(x, t)$ ("mật độ riêng") trên trục (x) theo hàm của $P(x, t)$.

3) Một nghiệm của phương trình khuếch tán

Bây giờ xét sự khuếch tán của một số lớn hạt mà mật độ riêng trên trục (x) được kí hiệu là $\rho(x, t)$. Gọi $j(x, t)$ là mật độ dòng hạt và D là hệ số khuếch tán của các hạt. Chứng minh rằng hàm

$$\rho(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]$$

là một nghiệm của phương trình khuếch tán mô tả sự tiến triển của một tập hợp M hạt lúc đầu ở tại $x = 0$ (giả sử rằng không có sự sản sinh cũng không có sự hấp thụ các hạt). So sánh với $\rho(x, t)$ tìm thấy trong câu hỏi 2d và thiết lập sự tương hợp giữa D , l và τ . Cho dạng của $\rho(x, t)$ với các giá trị khác nhau tăng của t và bình luận.

6** Khuếch tán của các hạt trong một chất lỏng

Xét các hạt khuếch tán trong một chất lỏng theo một quá trình một chiều dọc theo trục (Oz). Mật độ dòng hạt $j(z, t)$ liên quan với nồng độ hạt theo định luật FICK, hệ số khuếch tán là D . Không có sản sinh cũng không có hấp thụ hạt trong chất lỏng. Bỏ qua mọi hiệu ứng liên quan đến trọng trường.

1) Thiết lập phương trình ứng với sự khuếch tán nồng độ các hạt. Khi xét đến bậc của các đạo hàm trong phương trình đó, chứng minh rằng nó mô tả một cách hữu hiệu một quá trình bất thuận nghịch.

2) Với các biến số mới $z' = \alpha z$ và $t' = \beta t$ hàm $C(z, t)$ trở thành $C'(z', t')$. Chứng minh rằng luôn có khả năng tìm được α và β để cho $C(z, t)$ và $C'(z', t')$ thoả mãn cùng một phương trình vi phân. Chứng tỏ rằng phương trình khuếch tán có các lời giải chỉ phụ thuộc $u = \frac{z}{\sqrt{4Dt}}$.

3) Giả sử rằng tại thời điểm ban đầu ($t = 0$) các nồng độ là đồng nhất nhưng khác nhau ở phía bên này và bên kia của mặt phẳng "gốc" $z = 0$. Ở các thời điểm về sau và ở rất xa mặt phẳng $z = 0$, các nồng độ ở phía này và phía khác có các giá trị mà chúng đã có vào lúc đầu của quá trình. Vậy ta có:

$$\bullet t = 0 \begin{cases} C(z, 0) = C_1, \text{ với } z < 0 \\ C(z, 0) = C_2, \text{ với } z > 0; \end{cases}$$

$$\bullet t > 0 \begin{cases} C(-\infty, t) = C_1 \\ C(+\infty, t) = C_2. \end{cases}$$

Giả sử rằng $C_1 > C_2$. Hãy thể hiện các điều kiện giới hạn theo các số hạng của chỉ một biến số u của câu hỏi 2). Giả sử rằng nồng độ chỉ phụ thuộc u , hãy tích phân đầy đủ phương trình vi phân của câu hỏi 1). Bằng cách đưa vào hàm sai số erf(u):

$$\text{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-y^2} dy$$

Hàm này thoả mãn $\text{erf}(\pm\infty) = \pm 1$.

4) Vẽ dạng đường cong $C(z, t)$ theo hàm của z ở các giá trị khác nhau của t .

7 Trạng thái ổn định của khuếch tán

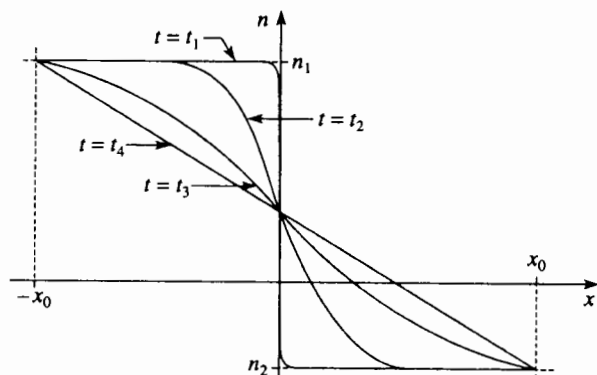
Người ta muốn nghiên cứu sự khuếch tán hạt giữa hai bình chứa các hạt. Bình thứ nhất có nồng độ n_1 ở hoành độ $-x_0$, bình thứ hai có nồng độ n_2 ở hoành độ $+x_0$.

Lúc đầu, môi trường phân cách giữa hai bình là được ngăn cách bởi một thành không thấm khuếch tán đặt tại $x = 0$. Tại thời điểm ban đầu thành đó được bỏ đi.

Các đường cong dưới đây biểu diễn các nồng độ $n(x, t)$ với x giữa $-x_0$ và $+x_0$ tại các thời điểm $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$. Sau t_4 đường cong vẽ ra hầu như không thay đổi nữa.

1) Bình luận các kết quả đó. Có tồn tại một thời gian đặc trưng τ_c gắn với quan sát không?

2) Thiết lập biểu thức của nồng độ nhận được sau khoảng thời gian $t \gg \tau_c$.



8 Một nghiệm của phương trình khuếch tán

Xét khuếch tán của các hạt trong một chất lỏng theo hướng (Ox); giả sử rằng không có sản sinh cũng không có hấp thụ các hạt trong chất lỏng. Gọi $c(x, t)$ là nồng độ thể tích của các hạt và D là hệ số khuếch tán.

Với một số điều kiện ban đầu nào đó (mà giả sử được thực hiện ở đây) sẽ có thể tìm được một nghiệm có dạng (phương pháp tách biến số):

$$c(x, t) = c_0 + f(x)g(t)$$

trong đó c_0 kí hiệu một hằng số, $f(x)$ là một hàm của x và $g(t)$ là một hàm của t .

1) Xác định các hàm $f(x)$ và $g(t)$. Tạm thời chưa tìm cách xác định các hằng số xuất hiện khi tính toán.

2) Giả sử rằng tại $t = 0$, $c(x, 0) = c_1 + c_2 \sin px$ (c_1 , c_2 và p kí hiệu các hằng số). Chứng minh rằng nghiệm tìm được trên đây là thích hợp và hãy xác định hoàn toàn nghiệm đó.

9* Khuếch tán của các hạt tích điện trong chất bán dẫn

Cho một thanh silic hình trụ trục (Ox) có tiết diện thẳng A và có chiều dài L rất lớn. Người ta

nghiên cứu dòng điện do sự *khuếch tán* của các hạt P điện tích là q . Số các hạt P trong một đơn vị thể tích là $p = p(x, t)$. Hệ số khuếch tán của các hạt P là D . Ngoài ra các hạt P có thể được tạo ra bởi một quá trình nhiệt theo định luật

$$\frac{dp}{dt} = \frac{p_0}{\tau},$$

ở đây dp biểu diễn sự thay đổi của p chỉ do quá trình nhiệt trong khoảng dt ; p_0 và τ là các hằng số. Cuối cùng các hạt P có thể bị huỷ diệt theo một quá trình chi phối bởi định luật:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{p}{\tau}.$$

1) Hãy thiết lập phương trình đạo hàm riêng mà $p(x, t)$ thỏa mãn bằng cách thực hiện một tổng kết tỉ đối cho thể tích của thanh ở giữa các tiết diện thẳng hoành độ x và $x + dx$.

2) Xét chế độ vĩnh cửu và giả sử rằng mật độ dòng điện $\vec{j}_p(x, t) = j_p(x, t) \vec{e}_x$ là chỉ do khuếch tán của các hạt.

Đặt $L_p = (D\tau)^{1/2}$ và giả sử rằng chiều dài L của thanh là hầu như vô hạn ($L \gg L_p$).

a) Hãy biểu diễn $p(x)$ theo hàm của $p(0)$, p_0 , x và L_p .

b) Biểu diễn cường độ dòng $I(x)$ tạo bởi các hạt P theo hàm của A , q , D , L_p , $p(0)$, p_0 và x .

c) Chế độ vĩnh cửu được bảo đảm bởi một nguồn phóng các hạt P vào thanh ở $x = 0$. Đầu $x = 0$ của thanh có điện thế bằng không. Khi nguồn ở điện thế $-V_0$, $p(0) = p_0$. Đưa nguồn lên điện thế $(-V_0 + V)$. Hãy biểu diễn giá trị mới của $p(0)$ theo hàm số của p_0 , V , q , của hằng số BOLTZMANN k_B và của nhiệt độ T (sử dụng định luật BOLTZMANN đưa vào trong *chương 3*).

a) Tìm biểu thức của $I(0)$ theo hàm của A , q , D , L_p , p_0 , k_B và T .

10** Khuếch tán của các neutron trong một lò phản ứng hạt nhân

Người ta nghiên cứu sự khuếch tán của các neutron trong vật liệu phân hạch của một lò phản ứng (chẳng hạn plutôni 239). Giả sử rằng môi trường trong đó neutron chuyển động là đồng chất và chứa N nguyên tử plutôni trong một đơn vị thể tích ($N = \text{const}$).

Để đơn giản giả sử rằng mọi neutron có các vận tốc cùng môđun trung bình v . kí hiệu:

- $n(M, t)$ là số neutron trong một đơn vị thể tích tại điểm M ở thời điểm t .
- $\vec{j}(M, t)$ là vectơ mật độ dòng hạt tại điểm M ở thời điểm t .
- D là hệ số khuếch tán

Lò phản ứng có dạng cầu, tâm O và bán kính a , và người ta thừa nhận rằng vectơ $\vec{j} = j\vec{e}_r$ ($\vec{e}_r$

vectơ đơn vị theo bán kính) và rằng n và j chỉ phụ thuộc vào khoảng cách $r = OM$ và vào t .

1) a) Khi khuếch tán các neutron chịu các va chạm với các hạt nhân plutôni. Trong lúc va chạm các hạt nhân plutôni rất nặng hầu như đứng yên. σ là tiết diện hiệu dụng va chạm của một neutron với một hạt nhân bia. Tính quãng đường tự do trung bình l của các neutron trong môi trường theo hàm σ của N .

b) Xác định số neutron chịu một va chạm với các hạt nhân plutôni trong một đơn vị thời gian và trong một đơn vị thể tích của vật liệu. Người ta biểu diễn số này theo hàm của v , n và l .

2) Trong quá trình va chạm, một phần α của các neutron có thể bị hấp thụ bởi các hạt nhân; ngoài ra một số neutron nào đó bị hấp thụ sẽ làm phân hạch hạt nhân plutôni và làm xuất hiện các neutron gọi là các neutron thứ cấp. Để đơn giản người ta thừa nhận rằng tính trung bình có K ($K > 1$) neutron được tạo ra khi một neutron bị hấp thụ và người ta giả sử rằng các neutron thứ

cấp có cùng vận tốc với các neutron ban đầu. Chứng minh rằng số neutron n trong một đơn vị thể tích nghiệm đúng phương trình vi phân:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right) + B^2 n,$$

và biểu diễn hệ số B^2 theo hàm của D , l , α , v và K .

3) Xét trong chế độ tĩnh

a) Chú ý rằng $\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dn}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2(nr)}{dr^2}$,

hãy xác định hàm $n(r)$. Người ta giả sử rằng với $r = 0$: $n = n_0$.

b) Trong lí thuyết khuếch tán, người ta chứng minh rằng: một điều kiện đơn giản khi kể đến tính không liên tục của môi trường tại $r = a$, là buộc n , phải bằng không ở một "khoảng cách ngoại suy" bằng $b = a + 0,7l$, trong đó l là quãng đường tự do trung bình xác định trong câu 1. Chứng minh rằng chế độ hoạt động đó chỉ tồn tại nếu a có một giá trị tới hạn a_0 mà người ta biểu diễn nó theo hàm của B và l .

c) Tính l và a_0 . Tính cả khối lượng tới hạn của plutôni tương ứng với a_0 .

Các số liệu: $D = 20 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $\sigma = 5,9 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$, $v = 2.000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $K = 2,75$, $\alpha = 0,3$, khối lượng riêng của plutôni $\rho = 19,74 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, khối lượng nguyên tử của plutôni $A = 239$ và số AVOGADRO $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

d) Dự kiến định tính việc biến đổi theo thời gian của thông lượng các neutron khi a lớn hơn hay nhỏ hơn giá trị tới hạn a_0 .

LỜI GIẢI

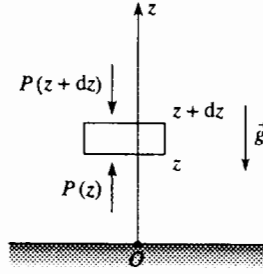
1) Chúng ta viết điều kiện cân bằng của một lớp khí tiết diện S và nằm giữa các tọa độ z và $z + dz$; lớp khí này chịu tác dụng của áp lực và trọng lượng của nó:

$$[P(z) - P(z + dz)]S = \rho g S dz,$$

$$\text{từ đó: } \frac{dP}{dz} = -\rho g.$$

Mà với khí lí tưởng (kí hiệu M khối lượng mol của nó):

$$P = \rho \frac{RT}{M} = \rho \frac{k_B T}{m}.$$



Từ đó ta suy ra $\frac{dP}{dz} = -\frac{mPg}{k_B T}$ và lấy tích phân ta

$$\text{có: } \rho(z) = \rho_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}.$$

Chúng ta cũng nhận thấy rằng ρ giảm theo độ cao z tất yếu sẽ gây ra sự khuếch tán các phân tử khí lên cao; dòng thể tích của các hạt j được cho bởi

định luật Fick: $j = -D \frac{dn}{dz}$, với kí hiệu $n(z) =$

$\frac{\rho(z)}{m}$ là số phân tử trong một đơn vị thể tích.

Từ đó người ta suy ra $j = \rho_0 \frac{Dg}{k_B T} e^{-\frac{mgz}{k_B T}} = \frac{Dg}{k_B T} \rho$.

Mà j liên hệ với số phân tử n và vận tốc khuếch tán u của các phân tử bởi:

$$j = nu = \rho \frac{u}{m}.$$

Như vậy, đồng nhất hai biểu thức trên đây của j người ta có thể suy ra vận tốc khuếch tán u của

các phân tử: $u = \frac{Dmg}{k_B T}$.

2) Khí quyển là cân bằng, dòng khuếch tán trên đây cần phải được bù trừ bởi một dòng đi xuống; chính trọng lượng của các phân tử là nguồn gốc của dòng này.

Mà ngoài trọng lượng của nó, một phân tử còn chịu các va chạm với các phân tử khác của khí (chuyển động nhiệt vì mô của các phân tử); ở mức độ vĩ mô người ta có thể thể hiện tác dụng của các va chạm đó trong việc làm chậm việc chuyển động của phân tử có liên quan, bằng một lực dạng ma

sát nhớt, tỉ lệ với môđun của vận tốc (αu) và ngược chiều với vận tốc đó.

Ở chế độ tĩnh, vận tốc của các phân tử là không phụ thuộc thời gian, do đó hệ thức cơ bản của động lực học áp dụng cho một phân tử và chiếu lên trục (Oz) dẫn đến $-mg + \alpha u = 0$.

Từ đó người ta suy ra: $\alpha = \frac{mg}{u} = \frac{k_B T}{D}$,

$u = 1,1 \text{ nm.s}^{-1}$ và $\alpha = 2,1 \cdot 10^{-16} \text{ kg.s}^{-1}$.

2 Lấy lại các lập luận tương tự lập luận của bài tập 1. Một hạt trong dung môi chịu tác dụng của trọng lượng của nó, lực ma sát nhớt và cả lực đẩy ARCHIMEDE với môđun P_a ; ở chế độ tĩnh, ta có:

$$-mg + P_a + 6\pi\eta au = 0.$$

Đưa vào khối lượng riêng μ và μ' tương ứng của các hạt và của dung môi: $P_a = mg \frac{\mu'}{\mu}$ Bằng việc

đưa vào khối lượng hiệu dụng $m^* = m \left(1 - \frac{\mu'}{\mu}\right)$

phương trình trên đây trở thành $-m^*g + 6\pi\eta au = 0$.

Tiếp đó, nếu m^* là dương, trọng lượng hiệu dụng m^*g sẽ gây ra một sự dịch chuyển các hạt xuống phía đáy bình và mật độ $\rho(z)$ của các hạt sẽ không còn đồng nhất nữa; lúc đó sẽ có khuếch tán của các hạt lên cao theo định luật:

$$j = -D \frac{d\rho}{dz}.$$

ở chế độ tĩnh, hai dịch chuyển (dịch chuyển do trọng lượng hiệu dụng và dịch chuyển do khuếch tán) bù trừ nhau và j có dạng:

$$j = \rho u = \rho \frac{m^*g}{6\pi\eta a}.$$

Vậy ρ thoả mãn phương trình vi phân $\frac{d\rho}{dz} + \frac{m^*g}{6\pi\eta a D} \rho = 0$

Lấy tích phân ta có: $\rho = \rho_0 e^{-\frac{z}{z_0}}$ với $z_0 = \frac{6\pi\eta a D}{m^*g}$.

Vậy $m^* = \mu^* \frac{4}{3} \pi a^3 = 5,24 \cdot 10^{-23} \text{ kg},$

$$z_0 = 3,49 \cdot 10^2 \text{ m}; \text{ từ đó } \frac{\Delta \rho}{\rho_0} = e^{-\frac{h}{z_0}} - 1 \approx -\frac{h}{z_0} \\ = 2,87 \cdot 10^{-4} \text{ (vì } h \ll z_0).$$

3 1) Bằng việc áp dụng các kết quả của áp dụng của tiết §4.1, với một lỗ người ta nhận được ngay (và với các đại lượng mol):

$$c(x, t) = (c_2 - c_1) \frac{x}{e} + c_1 \text{ và } j_D = -D \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{D}{e} (c_1 - c_2);$$

từ đó mật độ thông lượng với cả màng:

$$j_m = n \pi r^2 j_D = n \pi r^2 \frac{D}{e} (c_1 - c_2)$$

nó có dạng $j_m = K \Delta c$, với $K = n \pi r^2 \frac{D}{e}$.

(j_m tương ứng với thông lượng qua một đơn vị diện tích, vì rằng n là số hạt trong một đơn vị diện tích).

2) $r = 0,56 \mu\text{m}.$

3) Người ta viết sự bảo toàn các thông lượng mol ở đầu vào và ở đầu ra của màng tại thời điểm t (thông lượng là độc lập với x) với chú ý đến dấu:

$$-V_1 \frac{dc_1}{dt} = j_m S = V_2 \frac{dc_2}{dt}.$$

Kết hợp hai phương trình đó và bằng cách sử dụng $j_m = K \Delta c$, ta có:

$$\frac{d(\Delta c)}{dt} = -KS \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \Delta c = -\frac{\Delta c}{T}.$$

4) Kể đến điều kiện ban đầu $\Delta c = \Delta c_0$.

lúc $t = 0$, lời giải của phương trình đó có dạng: $\Delta c = \Delta c_0 e^{-t/T}.$

Hiệu của nồng độ là bằng một phần mười giá trị ban đầu của nó sau một thời gian $t_{10} = 10 \ln T$, nghĩa là $t_{10} = 21$ giờ 20 phút.

4 1) Ở chế độ vĩnh cửu, vận tốc của các ion là hằng số và lực tổng hợp tác dụng lên mỗi ion là bằng không:

$$\vec{0} = \pm e \vec{E} - f \vec{v}, \text{ từ đó } \vec{v} = \pm \frac{e}{f} \vec{E} = \pm \mu \vec{E};$$

• Với anion A^- : $v_A = -\mu_A \vec{E}$, với $\mu_A = \frac{e}{f_A}$;

• Với cation M^+ : $v_M = \mu_M \vec{E}$, với $\mu_M = \frac{e}{f_M}$.

2) Kể đến hiện tượng khuếch tán và hiện tượng dẫn điện, đặc biệt chú ý đến các dấu, ta có:

$$\vec{j}_{eA} = -e \left(n_A \vec{v}_A - D_A \frac{dn_A}{dx} \vec{e}_x \right) \text{ và}$$

$$\vec{j}_{eM} = +e \left(n_M \vec{v}_M - D_M \frac{dn_M}{dx} \vec{e}_x \right);$$

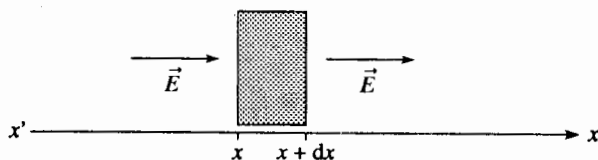
từ đó $\vec{j}_e = \vec{j}_{eA} + \vec{j}_{eM}$

$$= e \vec{E} (\mu_A n_A + \mu_M n_M) + e \left(D_A \frac{dn_A}{dx} - D_M \frac{dn_M}{dx} \right) \vec{e}_x.$$

Do $D = \frac{k_B T}{f} = \frac{\mu k_B T}{e}$ ta còn có:

$$\vec{j}_e = e \vec{E} (\mu_A n_A + \mu_M n_M) + k_B T \left(\mu_A \frac{dn_A}{dx} - \mu_M \frac{dn_M}{dx} \right) \vec{e}_x.$$

3) Áp dụng định lý GAUSS cho một hình hộp nhỏ có đáy S và bề dày dx :



$\vec{E}$ là đều, thông lượng qua mặt kín của hình hộp đó bằng không, do đó điện tích chứa trong thể tích hình hộp nhỏ đó cũng bằng không:

$$-en_A S dx + en_M S dx = 0, \text{ từ đó } n_A(x) = n_M(x) = n(x).$$

Sau đó, bằng cách khử biểu thức của $\vec{j}_e$, người ta suy ra điện trường $\vec{E}$:

$$\vec{E} = \frac{k_B T}{e} \cdot \frac{\mu_A - \mu_B}{\mu_A + \mu_B} \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} \vec{e}_x.$$

4) $\vec{E}$ đều nên $\frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = \text{const.}$

Kể đến các điều kiện giới hạn:

$$\begin{cases} n = n_1 = C_1 N_A, & \text{ở } x = 0, \\ n = n_2 = C_2 N_A, & \text{ở } x = a, \end{cases} \text{ từ đó } n(x) = N_A C_1 \left(\frac{C_2}{C_1} \right)^{\frac{x}{a}}$$

5) Hiệu điện thế giữa hai mặt của màng có giá trị:

$$\begin{aligned} V_1 - V_2 &= - \int_0^a E dx = \frac{k_B T}{e} \frac{\mu_A - \mu_M}{\mu_A + \mu_M} \ln \frac{n_2}{n_1} \\ &= \frac{k_B T}{e} \frac{\mu_A - \mu_M}{\mu_A + \mu_M} \ln \frac{C_2}{C_1}. \end{aligned}$$

6) $V_1 - V_2 = +12,6 \text{ mV}$. Ta thấy rằng hiệu điện thế là nhỏ nhưng có thể đo được.

S 1) Khi n trở nên rất lớn, tính trung bình hạt sẽ thực hiện một số bước nhảy theo chiều $x > 0$ giống số bước nhảy theo chiều $x < 0$, từ đó suy ra $x(N) \rightarrow 0$.

Hơn nữa, $x^2(N)$ được viết $x^2(N) = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + 2x_1x_2 - 2x_1x_3 + \dots$

Biết rằng $x_i^2 = l^2$ và các tích kép bù trừ nhau, ta có:

$$x^2(N) \rightarrow Nl^2.$$

a) Có tổng cộng 2^N khả năng phân bố N lần nhảy theo chiều các $x > 0$ hay theo chiều các $x < 0$, và có C_N^p khả năng phân bố p lần nhảy theo chiều các $x > 0$ trong số tổng cộng N lần nhảy. Do đó xác suất để một hạt có p lần nhảy theo chiều các $x > 0$ trong số tổng cộng N lần nhảy được viết:

$$\frac{C_N^p}{2^N} = \frac{N!}{p!(N-p)!} \frac{1}{2^N}.$$

b) Sau N lần nhảy, hạt lúc đó có vị trí:

$$x(N) = pl - (N - p)l = (2p - N)l \text{ ở thời điểm } t = N\tau.$$

c) Trong trường hợp N rất lớn, theo câu hỏi thứ nhất p và $(N - p)$ đều xấp xỉ bằng $\frac{N}{2}$. Vậy ta đặt

$$p = \frac{N}{2} + u; \quad u = \frac{x}{2l}.$$

Với $N \gg 1$, ta tính $\ln \left(\frac{C_N^p}{2^N} \right)$. Bằng cách sử dụng

công thức STIRLING:

$$\ln(N!) = (N + \frac{1}{2}) \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi)$$

sau đó bằng cách sử dụng công thức STIRLING và công thức khai triển của $\ln \left(1 + \frac{2u}{N} \right)$ ở bậc hai

$$\left(\frac{2u}{N} \ll 1 \right):$$

$$\ln(p!) = (p + \frac{1}{2}) \ln p - p + \frac{1}{2} \ln(2\pi)$$

$$\approx \left(\frac{N}{2} + u + \frac{1}{2} \right) \left(\ln \frac{N}{2} + \ln \left(1 + \frac{2u}{N} \right) \right) + \frac{1}{2} \ln(2\pi) - \frac{N}{2} - u$$

$$\approx \left(\frac{N}{2} + u + \frac{1}{2} \right) \left(\ln \frac{N}{2} \right) + \left(\frac{N}{2} + u + \frac{1}{2} \right) \times$$

$$\times \left[\frac{2u}{N} - \frac{1}{2} \left(\frac{2u}{N} \right)^2 \right] + \frac{1}{2} \ln(2\pi) - \frac{N}{2} -$$

u .

$$\text{Tương tự: } \ln[(N-p)!] = \left(\frac{N}{2} - u + \frac{1}{2} \right) \left(\ln \frac{N}{2} \right) + \left(\frac{N}{2} - u + \frac{1}{2} \right)$$

$$\left[\frac{2u}{N} - \frac{1}{2} \left(\frac{2u}{N} \right)^2 \right] + \frac{1}{2} \ln(2\pi) - \frac{N}{2} + u$$

Từ đó, sau một số đơn giản hoá:

$$\ln \left(\frac{C_N^p}{2^N} \right) \approx \frac{1}{2} \ln \frac{2}{\pi N} - \frac{2u^2}{N}, \text{ và cuối cùng } \frac{C_N^p}{2^N} \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-\frac{2u^2}{N}}.$$

Biết rằng $u = \frac{x}{2l}$ và rằng $N = \frac{t}{\tau}$, xác suất có mặt của hạt trong khoảng nhỏ $[x + dx]$ bằng:

$$P(x, t) dx = \frac{C_N^p}{2^N} dp = \frac{C_N^p}{2^N} du = \frac{C_N^p}{2^N} \frac{dx}{2l},$$

$$\text{nghĩa là } P(x, t) dx = \sqrt{\frac{\tau}{2\pi l^2 t}} e^{-\frac{tx^2}{2l^2 t}} dx$$

Mật độ xác suất $P(x, t)$ rõ ràng là được chuẩn hoá

$$\text{vì } \int_{-\infty}^{+\infty} P(x, t) dx = 1.$$

d) Sự phân bố các hạt trên trục (x') tuân theo định luật thiết lập trước đây và mật độ các hạt được viết là: $\rho(x, t) = MP(x, t)$.

3) Bằng cách tính $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ và $\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$, người ta có thể kiểm

NGHIỆM RẰNG MẬT ĐỘ CÁC HẠT $\rho(x, t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$ là nghiệm của phương trình khuếch tán:

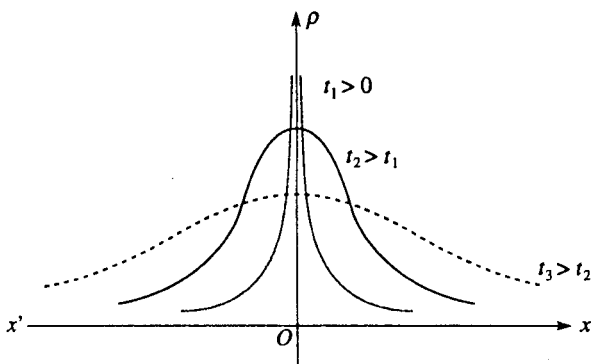
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}.$$

Ngoài ra nó cũng nghiệm đúng các điều kiện ban đầu: tại $t = 0$, ρ bằng không tại mọi chỗ trừ tại $x = 0$, ở đó ρ là "rất lớn".

Bằng cách đồng nhất hai biểu thức của $\rho(x, t)$ ở các câu hỏi 2) và 3) ta có $D = \frac{l^2}{2\tau}$.

Nếu đưa vào một vận tốc trung bình $u_m = \frac{l}{\tau}$ của các hạt ở câu hỏi 2), D còn có thể viết $D = \frac{lu_m}{2}$,

kết quả tương tự với kết quả thấy trong giáo trình, nếu ta lẫn lộn "bước nhảy" l với quãng đường tự do trung bình của các hạt (và không kể đến hệ số bằng số). Dưới đây sẽ biểu diễn sự phân bố các hạt $P(x, t)$ theo hàm của x ở các thời điểm khác nhau, đường cong hạ xuống và rộng ra khi t tăng: các hạt khuếch tán từ từ ra cả hai phía của hoành độ $x = 0$.



61) Phương trình khuếch tán nghiệm bởi $C(z, t)$ được viết là:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}.$$

Phương trình đạo hàm riêng này chứa một đạo hàm bậc nhất theo thời gian và như vậy là không bất biến khi đảo thời gian (đổi t thành $-t$); điều đó thể hiện một hướng tiến triển ưu tiên của quá trình khuếch tán và như vậy thể hiện tính không thuận nghịch của nó (xem chương 6).

2) Biết rằng $\frac{\partial C'}{\partial t'} = \beta \frac{\partial C}{\partial t}$ và $\frac{\partial^2 C'}{\partial z'^2} = \alpha^2 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$,

$C'(z', t')$ sẽ nghiệm đúng phương trình trên đây nếu $\beta = \alpha^2$. Vậy ta tìm một nghiệm của phương trình khuếch tán dưới dạng một hàm C của một

biến duy nhất $u = a \frac{z}{\sqrt{t}}$ (a kí hiệu một hằng số)

nó sẽ bất biến khi ta nhân đồng thời z với α , và t với $\beta = \alpha^2$.

Trong đề bài giả sử đặt $\alpha = \frac{l}{\sqrt{4D}}$.

3) Với hàm của u , các điều kiện ở giới hạn được viết như sau:

• Với $t = 0$, $z < 0$, $C = C_1$, $u \rightarrow -\infty$;

$z > 0$, $C = C_2$, $u \rightarrow +\infty$;

• Với $t > 0$, $z \rightarrow -\infty$, $C \rightarrow C_1$, $u \rightarrow -\infty$

$z \rightarrow +\infty$, $C \rightarrow C_2$, $u \rightarrow +\infty$

nghĩa là $C(u \rightarrow -\infty) = C_1$ và $C(u \rightarrow +\infty) = C_2$.

Tính các đạo hàm riêng phần ta được:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{du} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{dC}{du} \frac{z}{\sqrt{4D}} \left(\frac{-1}{2t^{3/2}} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{d^2 C}{du^2} \frac{1}{4Dt}.$$

Lúc đó phương trình khuếch tán có dạng:

$$\frac{d^2 C}{du^2} = -2u \frac{dC}{du}, \text{ nghĩa là; đặt } f = \frac{dC}{du}, \text{ ta có:}$$

$$\frac{df}{du} = -2uf.$$

Tích phân phương trình vi phân này dẫn đến:

$$f = A_0 e^{-u^2} = A \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2}, \text{ khi đặt } A_0 = A \frac{2}{\sqrt{\pi}},$$

$$\text{và } C(u) = A \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-y^2} dy + B = A \operatorname{erf}(u) + B.$$

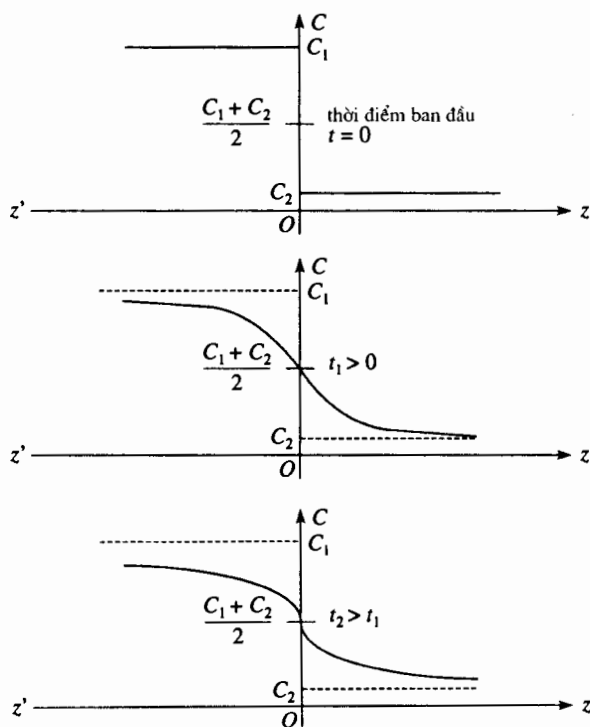
Việc còn lại là tính hai hằng số tích phân A và B bằng cách sử dụng các điều kiện giới hạn, ta có:

$$C(u) = \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf}(u) + \frac{C_1 + C_2}{2}.$$

4) Đạo hàm riêng phần của C theo z là:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{dC}{du} \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{C_1 - C_2}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}},$$

là âm tại mọi điểm; C(z, t) là một hàm giảm theo z. Các đường cong dưới đây biểu diễn C là hàm của z tại các thời điểm t khác nhau.



Nồng độ tiến đến trở nên đồng đều trong một miền ngày càng rộng quanh mặt phẳng $z = 0$, ở đó nó lấy giá trị trung bình $\frac{C_1 + C_2}{2}$.

7) 1) Lúc đầu các bình chứa hạt buộc phải có các nồng độ hạt: $n(x, 0) = n_1$ với $-x_0 < x < 0$ và n_2 với $0 < x < x_0$ (theo mô hình đó: $n_1 > n_2$).

Khi thành bị bỏ đi, sự bất liên tục của nồng độ giảm dần; các hạt di chuyển theo hướng nồng độ giảm. Ta nhận thấy sẽ xuất hiện một chế độ giới hạn lúc đó hiện tượng khuếch tán là ổn định: $n(x, t) = n_s(x)$; $n_s(x)$ là một hàm affin của x.

Độ dài đặc trưng kết hợp với bài toán này là $2x_0$, người ta có thể định nghĩa một thời gian đặc trưng

$$\tau_c = \frac{D}{4x_0^2}, \text{ vậy ta có } t_4 \gg \tau_c.$$

2) Ở chế độ tĩnh, chế độ giới hạn nhận được ở đây:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = 0 \text{ vậy } \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} = 0,$$

nghĩa là, kể đến các điều kiện giới hạn:

$$n(x, t_4 \gg \tau_c) \approx n_s(x) = \frac{(n_2 + n_1)x_0 + (n_2 - n_1)x}{2x_0}.$$

8) 1) Mang hàm $c = c_0 + f(x)g(t)$ vào trong phương trình khuếch tán:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

và bằng việc tách các hàm của x và các hàm của thời gian, ta có:

$$\frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{1}{D} \frac{1}{g} \frac{dg}{dt}.$$

x và t là hai biến số độc lập, phương trình trên đây chỉ có thể được thỏa mãn nếu mỗi một trong hai thành phần đều bằng một hằng số A.

Vậy $\frac{dg}{dt} = ADg$, điều đó dẫn đến $g = g_0 e^{ADt}$ với kí hiệu g_0 là một hằng số tích phân. Hàm số g không thể phân kỳ, nên hằng số A cần phải âm. Do đó $A = -k^2$; lúc đó:

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = Af = -k^2 f m,$$

điều đó dẫn đến $f = f_1 \sin kx + f_2 \cos kx$, với kí hiệu f_1 và f_2 là hai hằng số tích phân khác: Tiếp đó nồng độ C có dạng:

$$c(x, t) = c_0 + (f_3 \sin kx + f_4 \cos kx) e^{-Dk^2 t}$$

Nó phụ thuộc ba hằng số: $k, f_3 = g_3 f_1$ và $f_4 = g_4 f_2$.

2) Điều kiện ban đầu đòi hỏi $c_0 = c_1, f_3 = c_2, f_4 = 0, k = p$, từ đó:

$$c(x, t) = c_1 + c_2 e^{-Dp^2 t} \sin pt.$$

Nồng độ các hạt tiến đến giá trị c_1 .

9.1) Gọi j là dòng thể tích của các hạt, việc tổng kết (cân bằng) áp dụng cho một phần tử thể tích giữa các hoành độ x và $x + dx$ trong khoảng thời gian dt cho ta:

$$[j(x, t) - j(x + dx, t)]Adt + \left(\frac{p_0}{\tau} - \frac{p}{\tau} \right) Adx = dpAdx,$$

biểu thức trong đó dp tất nhiên kí hiệu độ tăng của số hạt trong một đơn vị thể tích ở hoành độ x , trong khoảng thời gian dt :

$$dp = \frac{\partial p}{\partial t} dt.$$

Đưa vào định luật FICK và sau một số đơn giản hoá:

$$D \frac{d^2 p}{dx^2} + \left(\frac{p_0}{\tau} - \frac{p}{\tau} \right) = \frac{\partial p}{\partial t}$$

a) Ở chế độ vĩnh cửu phương trình trên đây được đơn giản:

$$D \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{p}{\tau} = -\frac{p_0}{\tau}.$$

Nghiệm của phương trình vi phân này có dạng

$$p(x) = p_0 + \alpha e^{-\frac{x}{L_p}} + \beta e^{+\frac{x}{L_p}}$$

Các điều kiện giới hạn (p không thể phân kỳ và $p(0)$ được cho trước) áp đặt các giá trị của các hằng số tích phân α và β , ta có:

$$p(x) = [p(0) - p_0] e^{-\frac{x}{L_p}} + p_0.$$

b) Mật độ dòng $\vec{j}_p$ liên hệ với $\vec{j}$ bởi $\vec{j}_p = q \vec{j}$, trong đó q là điện tích của một hạt. Mà $\vec{j} = -D \nabla p$, nghĩa là $\vec{j}_p = -qD \nabla p$ và

$$j_p = -qD \frac{dp}{dx}; j_p = \frac{qD}{L_p} [p(0) - p_0] e^{-\frac{x}{L_p}}.$$

Mà $I(x) = \iint_A \vec{j}_p(x) d\vec{A}$; $\vec{j}_p$ và $d\vec{A}$ là cộng tuyến và $\vec{j}_p$ chỉ là hàm của x :

$$I(x) = j_p A \text{ nghĩa là } I(x) = \frac{qDA}{L_p} [p(0) - p_0] e^{-\frac{x}{L_p}}.$$

c) Theo định luật BOLTZMANN, số hạt p ở trạng thái năng lượng E là tỉ lệ với $e^{-\frac{E}{k_B T}}$.

Khi nguồn ở thế $-V_0$:

$$E = -qV_0 \text{ và } p(0) = p_0 = \lambda e^{+\frac{qV_0}{k_B T}}.$$

Khi nguồn ở thế $-V_0 + V$

$$E = q(-V_0 + V) \text{ và } p(0) = \lambda e^{+\frac{q(V_0 - V)}{k_B T}}.$$

Hệ số tỉ lệ λ bị khử khi ta biểu diễn $p(0)$ theo hàm của p_0 :

$$p(0) = p_0 e^{-\frac{qV}{k_B T}}$$

d) Cuối cùng giá trị của cường độ I tại O là:

$$I(0) = \frac{qDA}{L_p} p_0 \left(e^{-\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right).$$

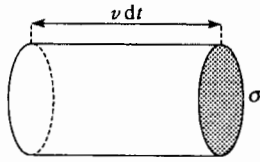
Chú ý:

Với các khai triển vừa thực hiện, người ta cũng có thể giải thích rằng hệ thức đặc trưng liên hệ giữa cường độ I qua một diốt bán dẫn và hiệu điện thế giữa hai đầu của nó có dạng:

$$I = I_o(T) \left(e^{\frac{eV}{\eta k_B T}} - 1 \right),$$

trong đó $I_o(T)$ là một hàm nào đó của nhiệt độ, e là độ lớn của điện tích của electron và η là một hệ số nào đó chưa được mang vào trước đây.

10 1) a) Theo định nghĩa σ , trong khoảng thời gian dt , một neutron sẽ va chạm với các hạt nhân plutôni nằm trong một hình trụ quét bởi neutron trong thời gian dt



và đây là σ : số hạt nhân trong hình trụ đó, nghĩa là $dN_c = N v dt \sigma$ bằng số va chạm chịu bởi neutron.

Lúc đó $\frac{dN_c}{dt} = N v \sigma$ biểu diễn số va chạm trong một đơn vị thời gian, và nghịch đảo của biểu thức đó xác định khoảng thời gian trung bình τ giữa hai va chạm. Từ đó có thể suy ra ngay quãng đường tự do trung bình:

$$l = v \tau = \frac{v}{N v \sigma}, \text{ nghĩa là } l = \frac{1}{N \sigma}.$$

b) Để nhận được số va chạm N_l mà các neutron chịu trong một đơn vị thời gian trong một đơn vị thể tích, ta chỉ cần nhân số va chạm mà một neutron chịu trong một đơn vị thời gian, nghĩa là $N v \sigma$ (được tính trong câu hỏi 1) a)) với số neutron n trong một đơn vị thể tích:

$$N_l = n N v \sigma = \frac{n v}{l}.$$

2) Ta thực hiện việc tổng kết (cân bằng) số neutron ở giữa hai mặt cầu cạnh nhau bán kính r và $r + dr$ trong khoảng thời gian dt .

Độ tăng đại số của số neutron trong thể tích giữa hai mặt cầu đó, nghĩa là $dn 4\pi r^2 dr$ là do hiệu giữa thông lượng vào và thông lượng ra:

$$[j(r, t) 4\pi r^2 - j(r + dr, t) 4\pi (r + dr)^2] dt = -4\pi \frac{\partial(r^2 j)}{\partial r} dr dt,$$

ta phụ thêm vào số đó hiệu của các neutron được tạo ra và các neutron bị hấp thụ trong thể tích giữa

hai mặt cầu: có $\alpha N_l (4\pi r^2 dr) dt$ neutron bị hấp thụ và $\alpha K N_l (4\pi r^2 dr) dt$ neutron được sinh ra. Sau một số đơn giản hoá:

$$-\frac{\partial}{\partial r}(r^2 j) + \alpha(K-1)N_l r^2 = \frac{dn}{dt} r^2.$$

Biết rằng $N_l = \frac{N v}{l}$ và với r cho trước, $\frac{dn}{dt} = \frac{\partial n}{\partial t}$, ta có:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}(r^2 j) + (K-1) \frac{\alpha v}{l} n.$$

Việc còn lại là áp dụng định luật FICK:

$$\vec{j} = -D \vec{\text{grad}} n, \text{ dẫn đến } j = -D \frac{\partial n}{\partial r}.$$

Cuối cùng ta có:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}(r^2 \frac{\partial n}{\partial r}) + (K-1) \frac{\alpha v}{l D} n$$

và hệ số dương B^2 có giá trị $B^2 = (K-1) \frac{\alpha v}{l D}$.

3) a) Ở chế độ tĩnh n chỉ phụ thuộc r và phương trình trên đây dẫn đến:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dn}{dr} \right) + B^2 n = 0,$$

sử dụng sự giúp đỡ của đề bài ta còn có:

$$\frac{d^2(rn)}{dr^2} + B^2(rn) = 0.$$

Nghiệm tổng quát của phương trình này có dạng:

$$rn = n_1 \sin Br + n_2 \cos Br,$$

và các hằng số tích phân n_1 và n_2 được xác định bởi các điều kiện giới hạn; tại $r = 0$, n phải là hữu hạn và bằng n_0 , điều đó bắt buộc:

$$n_2 = 0 \text{ và } n_1 = \frac{n_0}{B}, \text{ vì rằng } \frac{n_1 \sin Br}{r} \rightarrow n_1 B$$

khi $r \rightarrow 0$, vì $\frac{n_2 \cos Br}{r} \rightarrow \infty$, trừ khi nếu $n_2 = 0$,

$$\text{từ đó } n = \frac{n_0}{Br} \sin Br.$$

b) Ngoài ra n buộc phải bằng không với $r = b$, điều đó bắt buộc $Bb = m\pi$ (m là số nguyên). Mà n phải có giá trị dương và số nguyên m chỉ có thể bằng 1; vậy bán kính r của lò phản ứng phải có giá trị giới hạn:

$$a_o = b_o - 0,7l = \frac{\pi}{B} - 0,7l.$$

$$c) N = \frac{\rho}{A} = 4,97.10^{28} m^{-3}; l = \frac{1}{N\sigma} = 3,41.10^{-2} m;$$

$$B^2 = (K-1) \frac{\alpha v}{lD} = 1,54.10^3 m^{-2};$$

$$a_o = \frac{\pi}{B} - 0,7l = 5,62.10^{-2} m = 5,62 cm;$$

$$\text{khối lượng tới hạn của plutôni: } \rho \frac{4}{3} \pi a_o^3 = 14,7 kg.$$

d) Nếu a khác a_o các điều kiện giới hạn không thoả mãn nữa và nghiệm trên đây không thích hợp nữa: lò phản ứng không thể hoạt động ở chế độ tĩnh.

Như vậy nếu người ta tự cho một nghiệm

$$n = \frac{n_o b}{\pi r} \sin \frac{\pi r}{b} \text{ thoả mãn các điều kiện giới hạn}$$

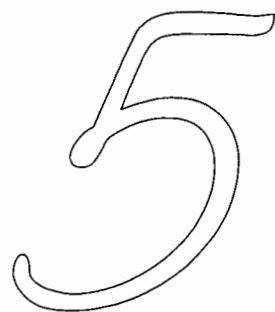
($n = n_o$ với $r = 0$, và $n = 0$ với $r = b = a + 0,7l$) tại một thời điểm cho trước, phương trình khuếch tán tại thời điểm đó có dạng:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rn)}{\partial r^2} + B^2 n = n \left[- \left(\frac{\pi}{b} \right)^2 + B^2 \right].$$

Sau đó, nếu $a > a_o$, $b > b_o$, lúc đó $\frac{\partial n}{\partial t}$ là dương, lò phản ứng có thể bị quá tải và nổ.

Ngược lại, nếu $a < a_o$ và $b < b_o$, $\frac{\partial n}{\partial t}$ là âm, n giảm và lò phản ứng ngừng hoạt động. Vậy phải có một kiểm tra nghiêm ngặt số nơtron trong các lò phản ứng hạt nhân để tránh các lò phản ứng đó bị quá tải hoặc ngừng hoạt động.

NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC CÂN BẰNG NĂNG LƯỢNG



Lịch sử

Cho đến cuối thế kỷ XVIII chuyển động của máy móc là trực tiếp do người, động vật hay các nguồn năng lượng tự nhiên như gió, thác nước. Các nhà bác học, các kỹ sư thời đó rất quan tâm đến khái niệm công với mục đích cải thiện hiệu suất của những máy này nghĩa là cải thiện tỉ lệ giữa "công hữu ích" và "công tiêu hao".

Khi những máy hơi nước đầu tiên xuất hiện, hoạt động nhờ đốt than, một vấn đề mới đặt ra cho các kỹ sư: làm thế nào tạo ra được nhiều công hơn khi dùng nhiệt năng đốt?

Khái niệm về nhiệt nhanh chóng trở thành một trong những điều quan tâm chủ yếu của khoa học: cơ học nhường chỗ cho nhiệt động học.

Nhà vật lý người Anh James Prescott JOULE (1818 - 1889) thực hiện những thí nghiệm rất chính xác cho phép định lượng các quan hệ giữa công và nhiệt. Từ 1843 ông đã công bố phát biểu đầu tiên của nguyên lý bảo toàn năng lượng. Từ năm 1847 các công trình của JOULE được William THOMSON (1824 - 1907) ủng hộ, lúc bấy giờ ông là giáo sư trẻ của đại học Glasgow. Để tri ân vì các công trình đã làm nên, vị giáo sư này được phong làm quý tộc và trở thành Lord KELVIN.

MỤC TIÊU

- Các hàm trạng thái của nội năng U và entanpi H .
- Các cân bằng năng lượng.
- Công của những lực nén.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

- Khí lý tưởng.
- Cân bằng nhiệt động của một hệ.
- Khái niệm về nội năng của chất khí.

Mở đầu - Các định nghĩa

1.1. Hệ và môi trường ngoài

Xét một hệ chất (thí dụ một lượng khí) chứa trong một mặt kín. Mặt này có thể là:

- Vật chất: đó là trường hợp khí đựng trong bình kín (hình 1a).
- Tường tượng: đó là trường hợp một đoạn không khí nào đó dịch chuyển trong ống dẫn của hệ quạt (hình 1.b)

Tất cả những gì không phải là hệ thì được gọi là *môi trường ngoài*. Hệ có thể trao đổi năng lượng hoặc vật chất với môi trường ngoài thông qua mặt tiếp xúc kín giới hạn hệ.

Điều quan trọng là phải xác định (định nghĩa) một cách *rất chính xác* hệ nghiên cứu: ví như, khi xét khí đựng trong bình, phải làm cho rõ là: hệ nghiên cứu chỉ là khí (lúc đó bình là một bộ phận của môi trường ngoài), hay hệ bao gồm cả khí và cả bình.

Ở giáo trình này, ta sẽ đề cập đến:

- hệ cô lập, khi hệ không trao đổi với môi trường ngoài, cả về vật chất, cả về năng lượng;
- hệ kín, khi hệ không trao đổi vật chất với môi trường ngoài;
- hệ hở là các trường hợp còn lại.

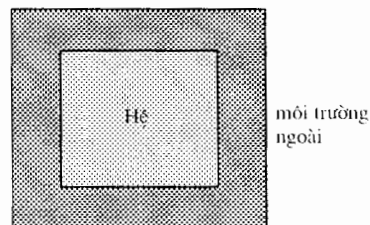
1.2. Biến đổi của một hệ: Cân bằng nhiệt động nội

Có một bình thể tích vài dm^3 chia ra làm hai phần nhờ một pittông hoàn toàn kín: một bên chứa một lượng khí nào đó (hệ), bên kia là chân không, toàn bộ (tập hợp) ở trạng thái đó đủ lâu để không còn biến đổi vĩ mô nào (hình 2).

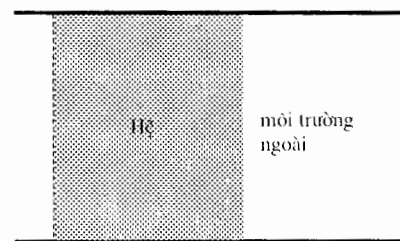
Đối với "hệ" khí, áp suất, thể tích và nhiệt độ được xác định rõ ràng:

(P_1, V_1, T_1) : được biết trước, phương trình trạng thái liên kết những đại lượng này $f(P_1, V_1, T_1) = 0$ được nghiệm đúng.

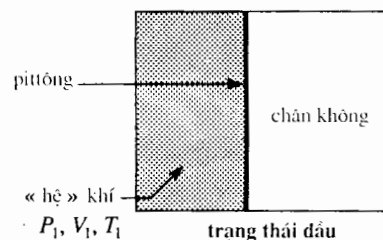
Hệ là cân bằng nhiệt động nội tại (bên trong).



Hình 1a. Khí đựng trong một bình kín.



Hình 1b. Một lượng khí dịch chuyển trong ống.



Hình 2. Trạng thái đầu.



1.2.1. Biến đổi chậm

Xuất phát từ trạng thái đầu này, ta di chuyển cực kì chậm pittông về phía phải.

Khi chúng ta thay đổi các tham số của khí (ở đây là thể tích), để cân bằng trạng thái bên trong, cần một thời gian đặc trưng τ_c để đồng nhất hoá các thông số cường tính (hình 3).

Thời gian τ_c (hàm của vận tốc các hạt, kích thước bình...) rất là nhỏ trong trường hợp chất khí: vận tốc trung bình của các hạt của một chất khí là vào cỡ $v = 100\text{m.s}^{-1}$. Nếu các hạt trong một hình lập phương thí dụ cạnh là $d = 10\text{cm}$, cỡ độ lớn của thời

gian này là $\tau_c = 10 \frac{d}{v} \approx 10 \cdot 10^{-3}\text{s} = 10\text{ ms}$.

Dịch chuyển pittông thật chậm cho đến khi nó sát vào thành bình. Ở trạng thái cuối khí chiếm toàn bộ bình (hình 4). Ta nói rằng khí đã bị biến đổi.

Trải qua sự biến đổi chậm này "hệ khí" đi từ trạng thái đầu (P_1, V_1, T_1) đến trạng thái cuối (P_2, V_2, T_2) qua một chuỗi cân bằng nhiệt động nội: các thông số cường tính ($P, T, \dots$) hầu như là giống nhau ở mọi điểm và ở mọi lúc $f(P, V, T) = 0$.

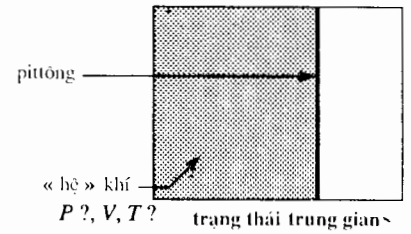
1.2.2. Biến đổi đột ngột

Bây giờ ta xét thí nghiệm sau đây: ta xuất phát từ cùng một trạng thái (hình 2). Đập vỡ pittông, khí dẫn ra chiếm cả phần thứ hai của bình. Sau một thời gian nào đó, áp suất và nhiệt độ sẽ là đồng nhất.

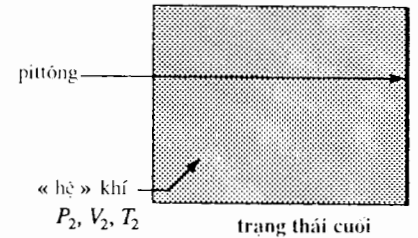
Khi chúng ta đập vỡ pittông (hình 5) khi lập tức "tìm" cách chiếm hết thể tích. Trong pha này áp suất và nhiệt độ không xác định: chúng ta chưa thấy có trạng thái cân bằng nhiệt động nội. Hệ thức $f(P, V, T) = 0$ chưa được nghiệm đúng, vì chúng ta còn chưa biết cả P và T !

Tiếp theo có tồn tại một pha làm đồng đều các thông số cường tính của khí (trong thời gian cỡ τ_c). Đến đây ta có một trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại với P'_2, V_2 , và T'_2 sao cho $f(P'_2, V_2, T'_2) = 0$.

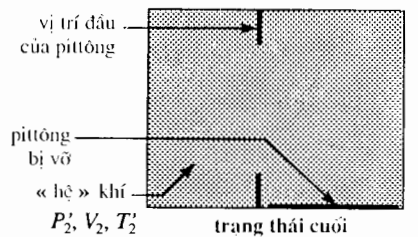
Chất khí đã chịu một biến đổi đột ngột. Giữa hai trạng thái (P_1, V_1, T_1) và (P'_2, V_2, T'_2) các thông số trạng thái của hệ không xác định, nghĩa là không có sự chuyển tiếp bằng một chuỗi các trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại.



Hình 3. Dịch chuyển rất chậm pittông.



Hình 4. Sau khi dịch chuyển chậm pittông, có được trạng thái cuối.



Hình 5. Trạng thái cuối có được sau khi đập vỡ pittông. Có thể chú ý rằng nhiệt độ cuối T'_2 và áp suất cuối P'_2 của chất khí không đúng bằng T_2 và P_2 của chất khí ở trạng thái cuối ở biến đổi trước đây.

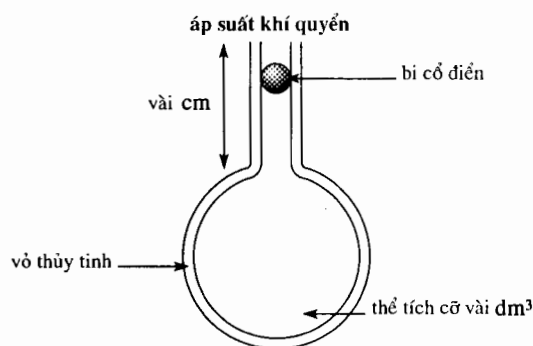
Chú ý

Trong một biến đổi đột ngột, hoặc khi xảy ra "sốc", không thể có trạng thái cân bằng nội. Trong những trường hợp khác (trừ khi người mô tả thao tác nói là ngược lại) hệ trải qua chuỗi liên tục các trạng thái cân bằng nhiệt động nội.

Áp dụng 1

Dao động của viên bi trên một chất khí

Một viên bi dao động kiểu hình sin trên một chất khí. Chu kỳ dao động T_0 vào cỡ giây; bán kính viên bi cỡ centimet. Có thể nói gì về các trạng thái kế tiếp của chất khí trong quá trình dao động đó?



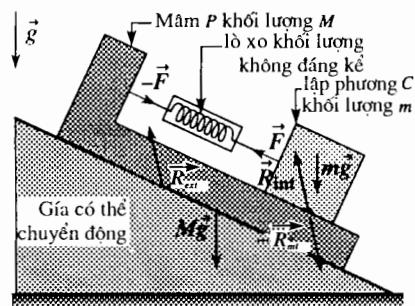
Hình 6.

► Để luyện tập bài tập 1.

2 Nguyên lí thứ nhất nhiệt động học

2.1. Nhắc lại định lí động năng ở Cơ học

Xét trong hệ quy chiếu Galilée một mâm P khối lượng M trượt không ma sát trên một mặt phẳng nghiêng. Trên mâm này lại có một hình lập phương C khối lượng m có thể trượt mà không ma sát; P và C liên kết với nhau bởi một lò xo khối lượng không đáng kể. Ta vẽ (hình 7) những lực tác dụng lên hệ, bao gồm mâm và hình lập phương (thừa nhận rằng tác dụng tiếp xúc giữa đất và mâm cũng như giữa P và C thể hiện ở các lực), có chú ý đến định luật về lực tác dụng và phản lực.



Hình 7.

Vận dụng vào giữa hai thời điểm gần nhau, định lí về động năng đối với hệ (S) gồm P và C: độ biến thiên động năng $d\mathcal{E}_k$ của hệ bằng công tổng cộng δW_{ext} của các ngoại lực và δW_{int} của các nội lực:

$$d\mathcal{E}_k = \delta W_{\text{int}} + \delta W_{\text{ext}} .$$

Trong δW_{int} , ta có thể phân biệt:

- công δW_{int} của các lực $\vec{F}$ và $-\vec{F}$ do lò xo tác dụng, dẫn xuất từ một thế năng $\mathcal{E}_{\text{Pint}}$:

$$\delta W_{\text{int}} = -d\mathcal{E}_{\text{int}} ;$$

- công δW_{int} của các lực $\vec{R}_{\text{int}}$ và $-\vec{R}_{\text{int}}$ không dẫn xuất từ thế năng, từ đó:

$$\delta W_{\text{int}} = -d\mathcal{E}_{\text{Pint}} + \delta W_{2\text{int}} .$$

Cũng theo cách đó, trong δW_{ext} , ta phân biệt:

- công δW_{ext} của các trọng lượng, dẫn xuất từ thế năng $\mathcal{E}_{\text{Pext}}$:

$$\delta W_{\text{ext}} = -d\mathcal{E}_{\text{Pext}} ;$$

- công δW_{ext} của các lực $\vec{R}_{\text{ext}}$ không dẫn xuất từ thế năng:

$$\delta W_{\text{ext}} = -d\mathcal{E}_{\text{Pext}} + \delta W_{2\text{ext}} .$$

Cuối cùng, định lí động năng cho ta:

$$d(\mathcal{E}_K + \mathcal{E}_{\text{int}} + \mathcal{E}_{\text{Pext}}) = \delta W_{2\text{int}} + \delta W_{2\text{ext}} ,$$

và, khi đưa vào cơ năng của hệ:

$$\mathcal{E}_M = \mathcal{E}_K + \mathcal{E}_{\text{Pint}} + \mathcal{E}_{\text{Pext}} , \text{ ta có :}$$

$$d\mathcal{E}_M = \delta W_{2\text{int}} + \delta W_{2\text{ext}}$$

Thí nghiệm chứng tỏ rằng cơ năng $\mathcal{E}_M$ của hệ (S) giảm trong quá trình chuyển động vì lực ma sát luôn luôn chống lại sự chuyển dời và ta có thể quan sát thấy hệ nóng lên: ta thường nói rằng nhiệt bị tiêu tán ở chỗ tiếp xúc giữa các vật rắn. Chúng ta sẽ trở lại thí dụ về tiếp xúc giữa hai vật rắn ở §2.4.

2.2. Năng lượng của một hệ trong nhiệt động học

Về mặt nhiệt động học, chúng ta đã xem xét những hệ gồm có một số lớn hạt ($6,02 \cdot 10^{23}$ hạt đối với một mol). Chúng ta luôn luôn ở hệ quy chiếu Galilé $\mathcal{R}$.

Năng lượng toàn phần $\mathcal{E}$ của một hệ như vậy là tổng động năng và thế năng (nội và ngoại) của tất cả các hạt, xem như là cá thể ở quy mô vi mô.

2.2.1. Thế năng bên trong (nội thế năng)

Ở quy mô (thang) đó, ta thừa nhận rằng không có những lực bên trong tương tự như lực tiếp xúc R_{int} và $-R_{\text{int}}$ quan sát thấy ở quy mô (thang) vĩ mô.

Tất cả các lực tương tác bên trong giữa các hạt là dẫn xuất từ một thế năng $\mathcal{E}_{\text{Pint}}$.

Như vậy thì đối với một hệ như thế $\delta W_{\text{int}} = -d\mathcal{E}_{\text{Pint}}$. Thế năng nay không phụ thuộc vào hệ quy chiếu mà ta tính toán, như vậy nó là một đặc trưng trạng thái của hệ.

2.2.2. Năng lượng toàn phần và năng lượng bên trong (nội năng)

2.2.2.1. Hệ vĩ mô đứng yên

Trước hết xét một hệ vĩ mô đứng yên trong $\mathcal{R}$ (vật rắn đứng yên, chất lưu cân bằng nhiệt động nội trong một cái bình...).

Động năng $\mathcal{E}_K$ của nó tương ứng duy nhất với năng lượng chuyển động vĩ mô $\mathcal{E}_{K_T}$ (người ta còn gọi là chuyển động nhiệt) của các hạt.

Ta gọi nội năng U của một hệ nhiệt động là đại lượng

$$U = \mathcal{E}_{K_T} = \mathcal{E}_{\text{Pint}}.$$

Chúng ta đã đưa ra định nghĩa này đối với chất khí ở chương 2.

Năng lượng toàn phần của hệ được viết là: $\mathcal{E} = U + \mathcal{E}_{\text{Pext}}$,

$\mathcal{E}_{\text{Pext}}$ được gọi là thế năng mà từ đó dẫn xuất ra các lực bên ngoài (ngoại lực) (trọng lượng chẳng hạn).

2.2.2.2. Hệ vĩ mô không đứng yên

Khi một hệ không còn là đứng yên về mặt vĩ mô trong hệ $\mathcal{R}$, động năng $\mathcal{E}_K$ của nó là tổng động năng của chuyển động nhiệt $\mathcal{E}_{K_T}$ và động năng vĩ mô $\mathcal{E}_{K_M}$

$$\mathcal{E}_K = \mathcal{E}_{K_T} + \mathcal{E}_{K_M}$$

Việc xác định $\mathcal{E}_{K_T}$ và $\mathcal{E}_{K_M}$ có thể xét ở thang trung mô: ta phân

tích hệ thành những thể tích nhỏ so với thang vĩ mô (nhưng chứa một số rất lớn hạt) khối lượng dm và tâm quán tính M .

Động năng e_K của một trong các phần tử nhỏ này được tính theo công thức KOENIG:

$$e_K = \frac{1}{2}dmv^2 + e_{K_T}.$$

Động năng quán tâm e_{K_T} tương ứng với động năng chuyển động nhiệt của các hạt có trong thể tích nhỏ đó. Lấy tổng cho cả thể tích của hệ đối với e_{K_T} , $\frac{1}{2}dmv^2$ và e_K , ta có được $\mathcal{E}_{K_T}, \mathcal{E}_{K_M}, \mathcal{E}_K$.

Trong trường hợp đặc biệt khi hệ tịnh tiến trong $\mathcal{R}$ với vận tốc v , động năng vĩ mô $\mathcal{E}_{K_M} = \frac{1}{2}mv^2$ trong đó m kí hiệu khối lượng toàn phần của hệ.

$\mathcal{E}_{K_T}$ luôn luôn được định nghĩa là động năng của hệ đo trong một hệ quy chiếu mà trong đó hệ là đứng yên về mặt vĩ mô. Chúng ta đã thấy thế năng tương tác $\mathcal{E}_{P_{int}}$ là độc lập với hệ quy chiếu mà ta tính; như vậy chúng ta luôn luôn định nghĩa nội năng U của hệ là:

$$U = \mathcal{E}_{K_T} + \mathcal{E}_{P_{int}},$$

như vậy đó là một đại lượng đặc trưng cho hệ, không phụ thuộc vào hệ quy chiếu mà ta đo.

Năng lượng toàn phần của hệ, xét một cách tổng quát là:

$$\mathcal{E} = U + \mathcal{E}_{K_M} + \mathcal{E}_{P_{ext}}.$$

2.2.3. Quảng tính của $\mathcal{E}$ và U

Theo định nghĩa $\mathcal{E}$ là một đại lượng *quảng tính*; các động năng $\mathcal{E}_{K_T}$ và $\mathcal{E}_{K_M}$ rõ ràng là quảng tính, tổng thế năng $\mathcal{E}_{P_{int}} + \mathcal{E}_{P_{ext}}$ cũng là quảng tính (khi ta hợp nhất hai hệ lại, lực và công sẽ thêm vào; tính chất này vẫn đúng nếu trong tất cả các lực ta chỉ xét đến lực dẫn xuất từ thế năng).

Ngược lại, lấy riêng ra thì $\mathcal{E}_{P_{ext}}$ và $\mathcal{E}_{P_{int}}$ không phải là các đại lượng quảng tính. Thật vậy, xét hai hệ (S_1) và (S_2) . Các lực tương tác, dẫn xuất từ một thế năng do các hạt của (S_1) tác dụng lên các hạt của (S_2) được xem như là ở bên ngoài của (S_1) và công của chúng được tính trong thế năng $\mathcal{E}_{P_{ext}}$ của (S_1) . Đối với các lực do (S_2) thực hiện lên (S_1) cũng vậy. Khi hai hệ đó hợp nhất lại thành một hệ duy nhất (S) tất cả những lực này đều là nội lực và công của chúng được tính trong năng lượng $\mathcal{E}_{P_{int}}$.

Tuy nhiên, những lực tương tác giữa các hạt là lực tầm rất ngắn, những hạt của (S_1) tương tác với các hạt của (S_2) định xứ ở một lớp mỏng trên biên giới (S_1) và (S_2) , số lượng của chúng là cực nhỏ so với toàn bộ số hạt của hệ và ta có thể bỏ qua công của chúng đóng góp vào thế năng (hoặc $\mathcal{E}_{\text{pext}}$ đối với (S_1) hay (S_2) , hoặc $\mathcal{E}_{\text{pint}}$ đối với (S)).

Nhờ sự gần đúng đó, thế năng $\mathcal{E}_{\text{pint}}$ và nội năng U có thể xem như những đại lượng *quảng tính*.

2.3. Phát biểu nguyên lí thứ nhất

Khi một hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại, nội năng U của hệ hoàn toàn xác định khi biết được trạng thái xác định vĩ mô của hệ: U là một hàm trạng thái.

Như vậy đối với khí lí tưởng, U chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ T .

Đối với khí thực, U phụ thuộc nhiệt độ T và thể tích V . Một chất khí thực khi biến đổi giữa hai trạng thái (T_1, V_1) và (T_2, V_2) có một biến thiên nội năng bằng:

$$\Delta U = U(T_2, V_2) - U(T_1, V_1)$$

Do đó, $\mathcal{E}$ cũng là hàm trạng thái. Ta nhắc lại rằng U và $\mathcal{E}$ là những đại lượng *quảng tính*.

Năng lượng toàn phần $\mathcal{E}$ của một hệ cô lập là không đổi. Điều này có nghĩa là: không thể tạo ra năng lượng hay mất mát năng lượng trong hệ: năng lượng toàn phần $\mathcal{E}$ là bảo toàn.

$$\mathcal{E} = \text{cte đối với một hệ cô lập.}$$

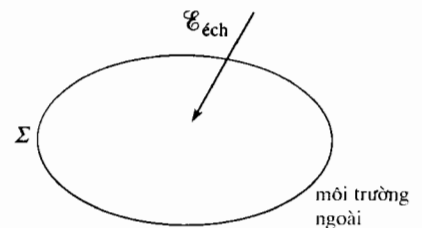
Nguyên lí thứ nhất nhiệt động học liên quan đến nguyên lí bảo toàn năng lượng.

Cần chú ý rằng $\mathcal{E}$ là bảo toàn vì ở thang vĩ mô tất cả các lực tác dụng đều dẫn xuất từ thế năng $\mathcal{E}_{\text{pint}}$.

Khi một hệ kín, trao đổi năng lượng giữa hai thời điểm t_1 và t_2 , (qua mặt Σ giới hạn hệ) với môi trường xung quanh thì độ biến thiên $\Delta \mathcal{E}$ của năng lượng toàn phần của hệ bằng năng lượng $\mathcal{E}_{e'ch}$ trao đổi giữa hệ và môi trường ngoài.

Nếu $\mathcal{E}_{e'ch}$ là dương, năng lượng $\mathcal{E}_{ech}$ là năng lượng hệ nhận được; nếu $\mathcal{E}_{e'ch}$ là âm, $\mathcal{E}_{ech}$ là năng lượng hệ cung cấp cho môi trường ngoài:

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_{e'ch}$$



Hình 8. Hệ nhận (một cách đại số) $\mathcal{E}_{e'ch}$

Sự truyền năng lượng $\mathcal{E}_{e, ch}$ qua mặt Σ giữa hệ kín và môi trường ngoài có thể thực hiện dưới hai dạng:

- **công W** của những lực xác định ở thang vĩ mô mà môi trường ngoài tác dụng lên hệ về phía mặt Σ (không được quên rằng những lực này không dẫn suất từ thế năng $\mathcal{E}_{pext}$, ví dụ công của trọng trường không được tính vào W). Công của áp lực thuộc loại truyền năng lượng này.

Việc nghiên cứu công này là rất quan trọng, nhưng sẽ tiến hành ở tiết 3).

- **sự truyền nhiệt Q , hay truyền nhiệt lượng**, tương ứng với năng lượng trao đổi không tính được trong công W .

Sự truyền này do các tương tác vi mô, làm thay đổi chuyển động nhiệt hỗn loạn của các hạt:

$\mathcal{E}_{e, ch} = W + Q$ trong đó W là công của ngoại lực không dẫn suất từ $\mathcal{E}_{pext}$ và Q là sự truyền nhiệt qua mặt Σ giới hạn hệ.

Như vậy, khi ta cho khí lí tưởng ở nhiệt độ T vào trong bình ở nhiệt độ $T' > T$ (bình là một bộ phận của môi trường ngoài), nhiệt độ T tăng lên: khí nhận năng lượng ở một bộ phận của môi trường ngoài, nhiệt độ này có tác dụng làm tăng chuyển động nhiệt hỗn loạn của những phân tử khí, và như vậy là tăng nhiệt độ (hình 9).

Trong quá trình trao đổi này, không có công vĩ mô mà là một sự truyền nhiệt qua mặt Σ phân chia khí với môi trường ngoài.

Ta có thể viết:

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta(U + \mathcal{E}_{KM} + \mathcal{E}_{pext}) = W + Q$$

với U : nội năng, $\mathcal{E}_{KM}$: động năng vĩ mô, $\mathcal{E}_{pext}$: thế năng từ đó dẫn suất của ngoại lực, W : công của các ngoại lực không dẫn suất từ $\mathcal{E}_{pext}$ và Q : truyền nhiệt.

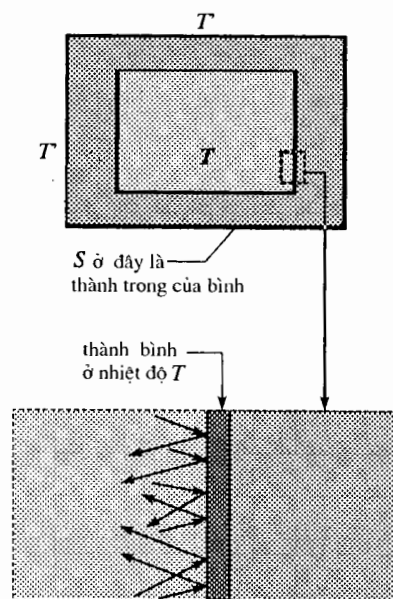
Phương trình trên diễn tả sự cân bằng năng lượng của hệ (S).

- **Các quy ước**

W và Q là dương nếu hệ nhận chúng và là âm trong trường hợp ngược lại.

- **Đơn vị**

Các loại năng lượng, công W , nhiệt Q (nhiệt truyền), đo bằng jun (ký hiệu: J).



Hình 9. Gần mặt Σ , các phân tử khí khi va chạm với các phân tử chuyển động nhiệt rất mạnh của bình ở nhiệt độ $T' > T$ có được chuyển động nhiệt hỗn loạn lớn hơn và lại truyền lần lượt cho các phân tử khí. Như vậy có sự truyền năng lượng (dưới dạng động năng vô trật tự của các phân tử) từ môi trường ngoài vào chất khí không thể tính vào dưới dạng công, đây là truyền nhiệt.

Đối với một hệ vĩ mô đứng yên ($\mathcal{E}_{\text{KM}} = 0$) và thế năng bên ngoài của hệ hoặc là không đáng kể hoặc là không đổi (đặc biệt bỏ qua, không kể đến trọng lượng các hạt của hệ) cân bằng năng lượng rút lại là $\Delta U = W + Q$.

2.4. Điều chú ý về nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

2.4.1. Sự cân bằng nhiệt động nội tại có cần thiết không?

Ta áp dụng nguyên lý thứ nhất giữa hai trạng thái ① và ②, hệ chịu một biến đổi nào đấy, do biến đổi đó mà hệ nhận từ ngoài công W và nhiệt năng Q :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q.$$

Để có thể áp dụng nguyên lý thứ nhất nhiệt động học giữa trạng thái đầu và trạng thái cuối, hai trạng thái đó phải là trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại (điều này không có nghĩa bắt buộc là hệ đứng yên về mặt vĩ mô).

Hệ không cần phải liên tiếp trải qua các trạng thái cân bằng nhiệt động nội khi đi từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối.

Chúng ta áp dụng nguyên lý thứ nhất giữa thời điểm đầu và thời điểm cuối cho sự biến đổi, ngay cả khi hệ không cân bằng nhiệt động nội giữa hai trạng thái đó.

2.4.2. W và Q không phải là những hàm trạng thái

Nội năng U và năng lượng toàn phần $\mathcal{E}$ là những hàm trạng thái. Như vậy khi một hệ chịu biến đổi làm cho hệ đi từ trạng thái ① có năng lượng toàn phần là $\mathcal{E}_1$ sang trạng thái ② có năng lượng toàn phần là $\mathcal{E}_2$, nguyên lý thứ nhất cho ta thấy rõ ràng là sự truyền năng lượng tổng cộng ($W + Q$) không phụ thuộc vào biến đổi diễn biến theo cách nào vì $\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = W + Q$. Trái lại, lấy riêng rẽ công W và nhiệt lượng truyền Q thì phụ thuộc vào biến đổi. Ví như có thể thay đổi nội năng U của chất rắn bằng cách nung nóng (công W bằng không, nhiệt lượng truyền Q khác không), hoặc là cho tiêu hao công cơ học bằng cách cọ xát (công W khác không và nhiệt truyền bằng không).

Khi có một biến đổi nguyên tố giữa hai trạng thái gần nhau của hệ, cân bằng năng lượng trong trường hợp này viết lại như sau:

$$d\mathcal{E} = dU + d\mathcal{E}_{\text{KM}} + d\mathcal{E}_{\text{Pext}} = \delta W + \delta Q,$$

hay $dU = \delta W + \delta Q$, nếu $d\mathcal{E}_{K_M}$ và $d\mathcal{E}_{P_{ext}}$ bằng không.

Chú ý kĩ sự khác nhau về kí hiệu giữa $d\mathcal{E}$, dU , $d\mathcal{E}_{K_M}$, $d\mathcal{E}_{P_{ext}}$ và δW , δQ .

$\mathcal{E}$, U , $\mathcal{E}_{K_M}$, $\mathcal{E}_{P_{ext}}$ là những **hàm trạng thái** và $d\mathcal{E}$, dU , $d\mathcal{E}_{K_M}$, $d\mathcal{E}_{P_{ext}}$ là vi phân của những hàm đó (vi phân toàn phần).

Công W , nhiệt lượng Q là **truyền năng lượng**, δW và δQ biểu diễn tương ứng công nguyên tố và nhiệt nguyên tố (W và Q không phải là hàm trạng thái, δW và δQ không phải là vi phân toàn phần!).

2.5. Áp dụng nguyên lí thứ nhất cho tiếp xúc giữa hai chất rắn

Ta lại xét mâm và hình lập phương ở §2.1. Để đơn giản cách trình bày, ta bỏ lò xo đi và giả thiết rằng mâm là cố định và gắn chặt vào đất nằm ngang: chỉ có hình lập phương trượt trên mâm. Ngoài ra giả thiết rằng mâm là cô lập nhiệt với đất.

Ta lấy lại những kí hiệu ở §2.1 (hình 10); các ngoại lực không làm việc: không có lực tiếp xúc $\vec{R}_{ext}$, không có trọng lượng $M\vec{g}$ và $m\vec{g}$ ($\mathcal{E}_{ext}$ là không đổi), không có sự truyền nhiệt nào xuống đất.

Áp dụng định lí động năng cho hệ (S) (xem § 2.1) gồm có P và C, giữa hai thời điểm gần nhau, ta có:

$$d(\mathcal{E}_K + \mathcal{E}_{P_{ext}}) = \delta W_{int} < 0.$$

Áp dụng nguyên lí thứ nhất cũng cho hệ (S) giữa cùng hai thời điểm đó, ta có:

$$d(\mathcal{E}_{K_M} + \mathcal{E}_{P_{ext}} + U) = \delta W + \delta Q,$$

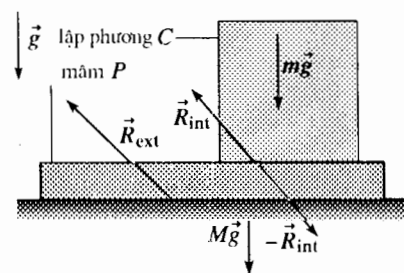
kí hiệu U là nội năng của hệ hai chất rắn P và C. δW bằng không vì không có ngoại lực nào tác dụng.

So sánh hai hệ thức, ta suy ra:

$$dU - \delta Q = -\delta W_{int} > 0.$$

Như vậy, có thể hình dung hai trường hợp cực đoan như sau:

- nếu hệ (S) giữ nội năng không đổi ($dU = 0$) thì có một sự truyền nhiệt ra môi trường ngoài, nghĩa là không khí xung quanh ($\delta Q < 0$);
- nếu không có truyền nhiệt ($\delta Q = 0$) thì nội năng của hệ tăng ($dU > 0$) và nhiệt độ hệ cũng tăng.



Hình 10. Hệ S bao gồm mâm P và hình lập phương C.

Nói chung cả hai hiện tượng đó đều xảy ra: nếu hai chất rắn là kém dẫn nhiệt (gỗ...) ở thời gian đầu, nội năng của chúng tăng rồi dần dần giảm vì có sự truyền nhiệt ra không khí xung quanh; nếu hai chất rắn là dẫn nhiệt tốt (kim loại...) cả hai hiện tượng xảy ra đồng thời.

3 Một thí dụ về công của áp lực

3.1. Trường hợp đặc biệt biến đổi chậm

Xét một chất lưu chứa trong hình trụ tiết diện S , có pittông đóng kín, pittông này có thể chạy trong xylanh (hình 11). Ta giả sử rằng khi pittông dịch chuyển chậm, chất lưu luôn luôn ở trạng thái vô cùng gần trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại. Gọi P là áp suất chất lưu, đồng nhất (đồng đều) đối với mọi điểm của chất lưu.

Chất lưu tạo nên hệ nghiên cứu; tất cả những thứ còn lại, kể cả pittông và xylanh đều là thuộc về môi trường ngoài.

3.1.1. Biểu thức của công nguyên tố

Chất lưu thực hiện lên pittông một lực nén $PS\vec{e}_x$. $\vec{e}_x$ kí hiệu vectơ đơn vị trên trục (Ox). Theo định luật tác dụng và phản lực, pittông tác dụng lên chất lưu một lực ngược lại. Môi trường ngoài (mà pittông là một bộ phận) tác dụng lên chất lưu một lực:

$$\vec{F}_{\text{ext}} = -PS\vec{e}_x.$$

Khi pittông thực hiện một dịch chuyển nguyên tố $d\vec{l} = dx \cdot \vec{e}_x$ công δW của lực $\vec{F}_{\text{ext}}$ tương ứng với công trao đổi giữa chất lưu và môi trường ngoài

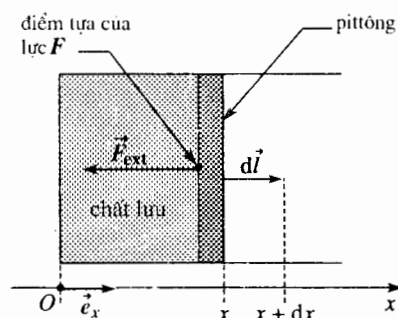
$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{l} = -PSdx.$$

Sdx chính là biến thiên dV của thể tích chất lưu khi pittông dịch chuyển.

Đối với một biến đổi nguyên tố mà "hệ chất lưu" ở một trạng thái gần với trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại, công nguyên tố δW chất lưu nhận được là:

$$\delta W = -PdV$$

ở đây P là áp suất của khí. δW là dương khi nén chất lưu ($dV < 0$) và δW là âm khi chất lưu giãn ($dV > 0$).



Hình 11. Một m nh chất lưu tạo nên hệ nghiên cứu

3.1.2. Biến đổi giữa hai trạng thái

Khi pittông thực hiện dịch chuyển từ vị trí x_1 (thể tích chất lưu là $V_1 = Sx_1$) sang vị trí x_2 (thể tích chất lưu là $V_2 = Sx_2$) công tổng cộng W là tổng của tất cả các công nguyên tố:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV \text{ đối với biến đổi chậm.}$$

Điều quan trọng cần chú ý là để tính được công này cần phải biết P là hàm của thể tích V của chất lưu mà ta nghiên cứu; điều đó có nghĩa là biết phương trình trạng thái cũng như bản chất của sự biến đổi chất lưu (xem *áp dụng 3*).

Chúng ta cũng có thể chú ý là biểu thức của công nguyên tố δW có dạng tích của một thông số cường tính P với một biến thiên nguyên tố dV của một thông số quãng tính: hai biến số P và V được gọi là *liên hợp*. Nói chung, trong quá trình *biến đổi chậm*, tất cả trao đổi nguyên tố về năng lượng công hay nhiệt đều có dạng tích của thông số cường tính với biến thiên nguyên tố của thông số quãng tính liên hợp. Ta hãy kể làm thí dụ, công của lực F tác dụng lên dây đàn hồi có chiều dài l làm dây dài ra một lượng dl (hình 12)

$$\delta W = F dl.$$

Thông số cường tính F và thông số quãng tính l là liên hợp.

3.1.3. Tổng quát hoá

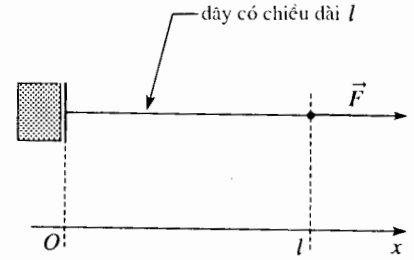
Bây giờ xét một thể tích V của chất lưu giới hạn bởi một mặt Σ có hình dạng nào đó. Chất lưu chứa trong mặt Σ tạo nên hệ nghiên cứu. Hệ này là "kín": mặt Σ luôn luôn chứa cùng các hạt đó của chất lưu, môi trường bao quanh thể tích V của chất lưu là môi trường ngoài. Chất lưu biến đổi, thể tích V của nó thay đổi và chúng ta luôn luôn giả thiết biến đổi đó là chậm; ở mỗi thời điểm chất lưu đều ở trạng thái cân bằng nhiệt động nội. Gọi P là áp suất của chất lưu, tại tất cả các điểm của chất lưu áp suất đều đồng nhất.

Khi thể tích chất lưu biến đổi một lượng dV , mỗi điểm M của mặt Σ dịch chuyển $d\vec{l}$ và lực nén $d\vec{F}_{ext}$ mà môi trường ngoài tác động lên diện tích nhỏ dS quanh điểm M , tạo ra một công:

$$dF_{ext} \cdot d\vec{l} = - P d\vec{S} \cdot d\vec{l}$$

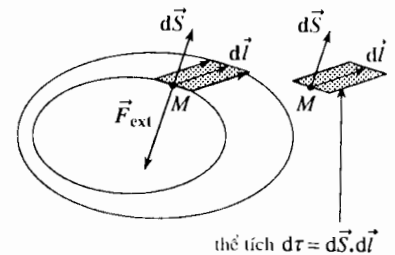
Ở đây $d\vec{S}$ kí hiệu vectơ vuông góc với Σ ở M và có độ lớn bằng diện tích dS .

$d\vec{S} \cdot d\vec{l}$ là thể tích $d\tau$ quét bởi diện tích nhỏ quanh điểm M khi M dịch chuyển (hình 13)



Hình 12. Khi biến đổi chậm, nếu dây bị kéo dài dl , hệ "dây" nhận công

$$\delta W = F dl.$$



Hình 13. Khi M dịch chuyển $d\vec{l}$ áp lực $d\vec{F}_{ext}$ mà môi trường xung quanh tác dụng lên dS thực hiện một công

$$\delta W = d\vec{F}_{ext} \cdot d\vec{l} = - P d\tau.$$

$$d\vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{l} = -Pd\tau$$

Tiếp theo, lấy tổng của tất cả các công nhỏ này, ta có công δW của các áp lực.

$\delta W = -PdV$ đối với một biến đổi nguyên tố.

Đối với một biến đổi chậm mà thể tích thay đổi từ V_1 đến V_2 :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV.$$

Chú ý:

- Điều kiện "biến đổi chậm" không phải là xét quá khắt khe vì một chất lưu rất nhanh chóng đạt được cân bằng nhiệt động nội tại khi dãn hoặc khi nén, ngay cả khi có truyền nhiệt giữa chất lưu và bên ngoài.

- dF_{ext} chỉ có ý nghĩa nếu môi trường ngoài chính nó có chứa một hệ vật chất; thật vậy nếu môi trường ngoài là chân không, $d\vec{F}_{\text{ext}}$ không tồn tại và công δW rõ ràng là bằng không. Trường hợp đặc biệt này không có trong khuôn khổ những biến đổi chậm, ở đây chúng ta đã giả thiết rằng có một trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại (xem §1.2).

3.1.4. Biểu diễn đồ thị

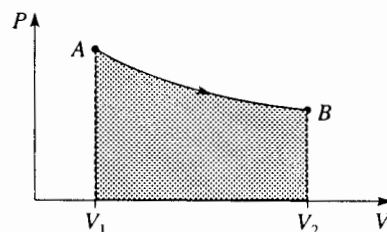
Có thể biểu diễn đồ thị của sự biến đổi nếu như chúng ta đi qua một chuỗi liên tục các trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại, tức là trường hợp biến đổi "chậm".

Ở giản đồ Clapeyron (thể tích V của chất lưu ở trục hoành, áp suất P của chất lưu ở trục tung), giá trị tuyệt đối của công W cho bởi diện tích nằm dưới đường cong $P = P(V)$ đặc trưng cho biến đổi của chất lưu khi thể tích đi từ V_1 đến V_2 (diện tích gạch gạch ở các hình 14 và 15).

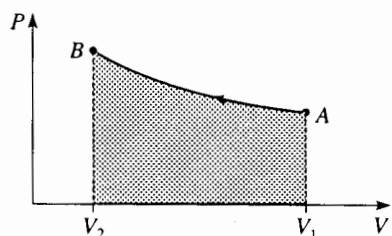
- khi thể tích tăng (dãn) công là âm (hình 14);
- trong trường hợp ngược lại (nén) công là dương (hình 15).

Khi có sự biến thiên theo vòng kín (chu trình) của chất lỏng (chất lỏng trở về trạng thái ban đầu A sau một loạt biến đổi) diện tích của chu trình ở giản đồ Clapeyron là số đo giá trị tuyệt đối của công W :

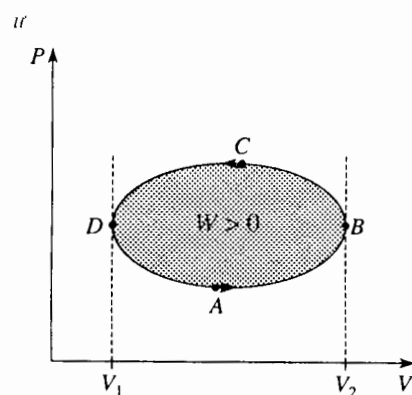
- nếu chu trình đi theo chiều thuận công là dương (hình 16);
- trong trường hợp ngược lại, công là âm.



Hình 14. Giản đồ Clapeyron ở trường hợp dãn. Thể tích tăng ($V_2 > V_1$) công là âm.



Hình 15. Giản đồ Clapeyron ở trường hợp nén. Thể tích giảm ($V_2 < V_1$) công là dương.



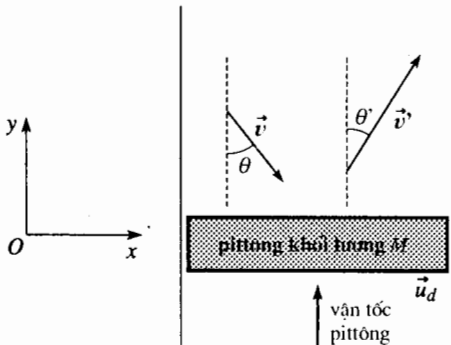
Hình 16. Giản đồ Clapeyron ở trường hợp biến thiên theo chu trình của chất lưu. Chu trình đi theo chiều thuận, công là dương.

Thật vậy, để tin vào điều nói trên, ta có thể phân tích chu trình thành hai biến đổi:

- biến đổi DAB, ở đây thể tích tăng từ V_1 đến V_2 ;
- biến đổi BCD, thể tích giảm từ V_2 đến V_1 , và áp dụng các kết quả đã nói trên.

Áp dụng 2

Công của áp lực



Hình 17.

Trong một chất khí mật độ xác suất để tìm thấy một hạt có vận tốc v có độ lớn được cho bởi $f(v)$. Ta kí hiệu n là mật độ hạt.

Một thao tác viên dịch chuyển chậm với vận tốc $\vec{u}_d$ không đổi một pittông có khối lượng M (hình 17). Va chạm của các hạt với pittông này xem như là đàn hồi, không ma sát.

So với hệ quy chiếu phòng thí nghiệm, khi một hạt khối lượng m đến pittông với vận tốc $\vec{v}$ tạo nên một góc θ với pháp tuyến bề mặt pittông, sau va chạm nó lại đi với vận tốc $\vec{v}'$ tạo nên một góc θ' với pháp tuyến bề mặt.

1) Nhắc lại định nghĩa vận tốc căn quân phương u của các hạt cũng như hệ thức liên hệ giữa áp suất và u .

2) Xác định những thành phần của vận tốc $\vec{v}'$ của hạt sau va chạm.

3) Suy ra biến thiên động năng của hạt đó trong hệ quy chiếu phòng thí nghiệm, với phép gần đúng có lí giải.

4) Tính công mà thao tác viên cung cấp trong quá trình biến đổi đó trong khoảng thời gian δt .

5) Có thể tìm lại được công thức quen biết không? Kết luận.

1) vận tốc toàn phương trung bình (căn quân phương) u được định nghĩa là:

$$u^2 = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

và áp suất: $P = \frac{1}{3} n^* m u^2$.

2) Gọi R_L hệ quy chiếu phòng thí nghiệm và R_P hệ quy chiếu của pittông.

$$v_{R_L} = \begin{pmatrix} +v \sin \theta \\ -v \cos \theta \end{pmatrix}; \quad v_{R_P} = \begin{pmatrix} +v \sin \theta \\ -v \cos \theta - u_d \end{pmatrix};$$

$$v'_{R_P} = \begin{pmatrix} +v \sin \theta \\ +v \cos \theta + u_d \end{pmatrix}; \quad v'_{R_L} = \begin{pmatrix} +v \sin \theta \\ +v \cos \theta + 2u_d \end{pmatrix}.$$

3) Biến thiên động năng của hạt có khối lượng m trong hệ quy chiếu phòng thí nghiệm bằng:

$$\Delta \mathcal{E}_K = \frac{1}{2} m [v^2 \sin^2 \theta + (v \cos \theta + 2u_d)^2] - \frac{1}{2} m v^2$$

từ đó ta có:

$$\Delta \mathcal{E}_K = 2mu_d v \cos \theta + 2mu_d^2 = 2mu_d v \cos \theta$$

với giả thiết là $v_d \ll v$, điều này hoàn toàn hiện thực.

4) Số hạt dN đi tới một phần tử diện tích dS của pittông trong thời gian δt với vận tốc có độ lớn bằng v với chênh lệch dv , và tạo nên với pháp tuyến mặt dS một góc θ với chênh lệch là $d\theta$, được tính bởi:

$$\begin{aligned} dN &= n^* f(v) dv \frac{d\Omega}{4\pi} v \delta t \cos \theta dS \\ &= n^* v f(v) dv \cos \theta \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{4\pi} dS \delta t, \end{aligned}$$

$$\text{vậy: } dN = n^* v f(v) dv \cos \theta \frac{\sin \theta d\theta}{2} dS \delta t.$$

Mỗi hạt này nhận động năng $2mu_d v \cos \theta$ vậy phải cung cấp công:

$$dN \cdot 2mu_d v \cos \theta,$$

nghĩa là:

$$\delta W = n^* v f(v) dv \cos \theta \frac{\sin \theta d\theta}{2} dS \delta t 2mu_d v \cos \theta$$

$$= n^* mu_d v^2 f(v) dv \cos^2 \theta \sin \theta d\theta dS \delta t,$$

Công tổng cộng δW ứng với tất cả các hạt đến bề mặt S của pittông:

$$\begin{aligned} \delta W &= n^* m \left(\int_0^\infty v^2 f(v) dv \right) \left(\int_0^\infty \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \right) Su_d \delta t \\ &= \frac{1}{3} n^* mu^2 Su_d \delta t = P Su_d \delta t = -P \delta V, \end{aligned}$$

Ở đây δV là biến thiên thể tích của chất khí trong thời gian δt .

5) Chúng ta tìm thấy lại công thức cổ điển $\delta W = -P \delta V$, ở đây P là áp suất trong chất khí, công thức này có giá trị đối với một biến thiên chậm ($u_d \ll v$, thực tế thì $u_d \ll u$) tương ứng với trường hợp áp suất khí luôn luôn xác định: chất khí thường xuyên ở trạng thái cân bằng nội tại.

Động năng của pittông là không đổi, công này tương ứng với công do thao tác viên cung cấp.

Chú ý rằng khối lượng M của pittông không có mặt, vì rằng vận tốc ấn định cho pittông là không đổi. Kết quả sẽ vẫn y như vậy với một pittông khối lượng bằng không và u_d biến thiên, nhưng luôn luôn với điều kiện $u_d \ll u$.

3.2. Trường hợp biến đổi đột ngột

Khi chất lưu bị biến đổi "đột ngột" phép tính công của áp lực đòi hỏi phải chú ý đặc biệt như chúng ta sẽ thấy ở hai thí nghiệm sau đây.

3.2.1. Thí dụ thứ nhất

Lại xét một chất lưu (khí) chứa trong một xylanh tiết diện S đóng kín bởi một pittông khối lượng m có thể chạy qua chạy lại có ma sát trong xylanh (hình 18).

Xylanh được đặt trong không khí chung quanh, ở đó có áp suất khí quyển P_0 . Pittông được khoá giữ ở vị trí x_1 - chất lưu ở trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại ở áp suất P_1 khác với P_0 . Phương trình trạng thái $f(P_1, V_1, T_1) = 0$ được nghiệm đúng.

Tháo khoá cho pittông:

- đầu tiên, nó dịch chuyển khá nhanh vì các áp suất P_1 và P_0 khác nhau;
- pittông dao động;
- sau một thời gian, ta có trạng thái cân bằng: toàn bộ không biến đổi nữa.

Pittông cân bằng ở vị trí x_2 .

Tại sao pittông lại ngừng không dao động nữa?

Một phần là có lực ma sát tác dụng trực tiếp lên pittông, mặt khác có nội ma sát ở chất khí.

Giả sử rằng pittông có thể dịch chuyển không ma sát; nội ma sát do chất khí (độ nhớt chẳng hạn) luôn luôn làm tắt dần những biến đổi của pittông cho đến khi có sự đồng nhất hoá của những đại lượng cường tính, áp suất P và nhiệt độ T .

Hệ nghiên cứu là chất lưu, tất cả các thứ còn lại (pittông, xylanh, không khí chung quanh) tạo nên môi trường ngoài. Pittông (là môi trường ngoài) thực hiện lên chất lưu một lực F_{ext} , mà chúng ta sẽ tính công W khi pittông dịch chuyển; W là công trao đổi giữa chất lưu và môi trường ngoài.

Chú ý:

Chất lưu, trong quá trình biến đổi đó, không phải là trải qua một chuỗi kế tiếp trạng thái cân bằng nhiệt động nội và như vậy áp suất của nó không xác định. ở đây ta không còn có thể viết $\vec{F}_{\text{ext}} = -PS\vec{e}_x$.

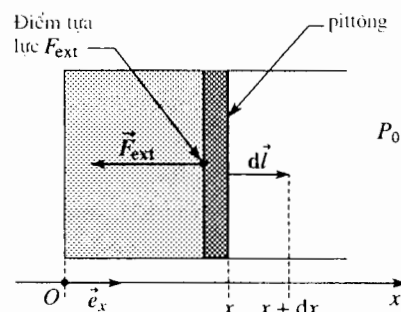
Ta áp dụng định lý động năng cho pittông trong một dịch chuyển nguyên tố của nó $d\vec{l} = dx\vec{e}_x$ (trong hệ quy chiếu phòng thí nghiệm, giả thiết là hệ Galilé).

Pittông chịu tác dụng của:

- áp lực P_0 : $\vec{F}_0 = -P_0S\vec{e}_x$
- lực do chất lưu $-\vec{F}_{\text{ext}}$ (theo định luật về tác dụng và phản lực).
- lực ma sát, tùy theo trường hợp: $\vec{R}_{\text{ma sát}}$.

Dùng các kí hiệu:

- $+\delta W_0 = \vec{F}_0 \cdot d\vec{l} = -P_0Sdx = -P_0dV$: công của áp lực P_0 ;



Hình 18. Hệ nghiên cứu chỉ có một mình chất lưu

- $+\delta W_l = -\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{l}$: công của lực mà chất lưu tác dụng lên pittông;

- $+\delta W_f = \vec{R}_{\text{ma sát}} \cdot d\vec{l}$: công của lực ma sát khi có ma sát.

Biến thiên động năng của pittông $d\mathcal{E}_k$ được viết ra như sau:

$$d\mathcal{E}_k = \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) = \delta W_o + \delta W_l + \delta W_f = \delta W_o - \delta W + \delta W_f.$$

Khi pittông thực hiện dịch chuyển từ vị trí ban đầu x_1 , tại đó pittông *đứng yên* (thể tích của chất lưu là $V_1 = Sx_1$) sang vị trí x_2 ở đây pittông cũng *đứng yên* (thể tích chất lưu $V_2 = Sx_2$), tích phân phương trình trên, ta được:

$$\Delta \mathcal{E}_k = \frac{1}{2} m v_2^2 - \frac{1}{2} m v_1^2 = 0 = W_o - W + W_f.$$

Đối với thí nghiệm trên, nếu như những lực ma sát là không đáng kể, ta có thể viết công W dưới dạng:

$$W = W_o = - \int_{V_1}^{V_2} P_o dV = -P_o(V_2 - V_1),$$

với giả thiết là áp suất khí quyển P_o không thay đổi khi pittông dịch chuyển.

Chú ý:

- Chúng ta nhận thấy rằng các công W và W_o là bằng nhau, điều này cho phép tính công W ngay cả khi chất lưu không phải là cân bằng nhiệt động nội tại khi pittông chuyển động. Chú ý rằng nếu pittông tức thời có một động năng nào đó, động năng này không xuất hiện trong cân bằng năng lượng chung với điều kiện giả thiết là ở đầu và ở cuối của sự biến đổi, pittông đứng yên.

- Nói chung chúng ta không có sự bằng nhau của các công $\delta W_o = \delta W$ trong quá trình pittông dịch chuyển; sự bằng nhau này chỉ nghiệm đúng nếu các điều kiện sau đây lúc nào cũng thoả mãn:

- ma sát không đáng kể;
- động năng của pittông không đáng kể.

Muốn vậy:

- hoặc là vận tốc pittông là nhỏ, nghĩa là biến đổi là chậm và trong những điều kiện đó, áp suất của chất lưu hoàn toàn được xác định và bằng áp suất P_o vì có thể bỏ qua ma sát; chất lưu cân bằng; thực tế không có chuyển động của pittông.

- hoặc là khối lượng pittông không đáng kể; trong trường hợp này áp suất P_o biểu diễn áp suất bên ngoài tác dụng lên chất khí qua trung gian của một pittông ảo, áp suất trong chất khí không phải là xác định trong quá trình biến đổi.

Đối với thí dụ xét trên, nếu các lực ma sát tác dụng trực tiếp lên pittông có khối lượng bằng không là không đáng kể (pittông ảo hay lí tưởng của nhiệt động học), ta có thể viết công W dưới dạng:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV ,$$

với P_{ext} là áp suất ngoài.

- Chúng ta đã giả thiết là khi có dịch chuyển đột ngột của pittông áp suất P_o vẫn giữ khá xác định ở gần pittông trong lúc đó thì áp suất P của chất lưu lại không như vậy. Đây là giả thiết ta làm, nói chung, khi giả sử rằng áp suất của không khí, với sự dẫn "không có giới hạn", được thuận nhất hoá hầu như tức thời khi pittông dịch chuyển (điều này đúng nếu vận tốc của pittông là nhỏ so với vận tốc các phân tử của không khí chung quanh) trong lúc đó sự thuận nhất hoá của chất lưu là không nhanh bằng (chứa chất lưu trong bình để tạo ra sóng áp suất và nhiệt độ giữa pittông và đáy bình).

Việc kiểm chứng bằng thực nghiệm những giả thiết này không phải là hiển nhiên ở chỗ khó, thậm chí không có thể, làm cho lực ma sát giữa pittông và xylanh là bỏ qua được (điều này phải đảm bảo khi dẫn nở là lí tưởng).

- Khi viết nguyên lí thứ nhất nhiệt động học, không bao giờ xét đến lực nội ma sát trong chất khí.

3.2.2. Thí dụ thứ hai

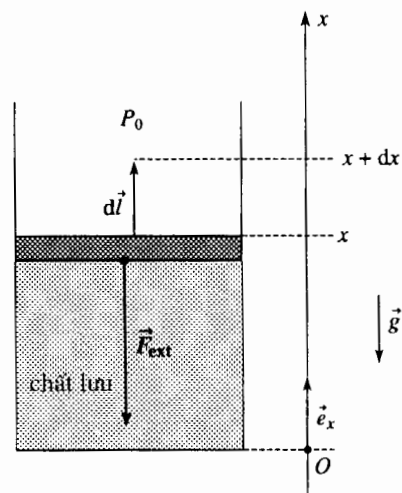
Ta lấy lại thí dụ trước, cũng dùng những kí hiệu đó, với giả thiết là xylanh thẳng đứng (hình 19).

Khi áp dụng định lí về động năng cho pittông, phải kể đến công của trọng lượng pittông:

$$\delta W_{\text{trọng lượng}} = m \vec{g} d\vec{l} = -mgdx$$

Từ đó:

$$d\mathcal{E}_K = d\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = \delta W_o + \delta W_{\text{trọng lượng}} - \delta W + \delta W_f$$



Hình 19. Chỉ một mảnh chất lưu tạo ra hệ nghiên cứu.

vậy

$$d\mathcal{E}_K = d\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = -(P_o S_o + mg)dx - \delta W + \delta W_f,$$

nó còn có thể viết dưới dạng:

$$d\mathcal{E}_K = d\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = -\left(P_o + \frac{mg}{S}\right)dV - \delta W + \delta W_f.$$

Như vậy chúng ta làm xuất hiện áp suất $P_{ext} = P_o + \frac{mg}{S}$ tác

động lên chất lưu (nhờ trung gian một pittông ảo có khối lượng không) và là do môi trường ngoài (đừng quên rằng pittông là một bộ phận của môi trường ngoài). Công của lực này là:

$$\delta W_{ext} = -\left(P_o + \frac{mg}{S}\right)dV.$$

Như vậy, khi pittông thực hiện dịch chuyển từ vị trí đầu x_1 ở đó nó *đứng yên* (thể tích chất lưu $V_1 = Sx_1$) sang vị trí x_2 , ở đó nó cũng *đứng yên* (thể tích chất lưu $V_2 = Sx_2$) và trong trường hợp mà có thể bỏ qua các lực ma sát, tích phân phương trình nói trên dẫn đến:

$$\Delta\mathcal{E}_K = \frac{1}{2}mv_2^2 - \frac{1}{2}mv_1^2 = 0 = W_{ext} - W.$$

Ta nhận xét rằng có thể viết công W dưới dạng:

$$W = W_{ext} = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = -P_{ext}(V_2 - V_1),$$

với $P_{ext} = P_o + \frac{mg}{S}$,

với giả thiết là P_o không đổi.

Đối với thí dụ hai này, nếu những lực ma sát tác dụng trực tiếp lên pittông là có thể bỏ qua, tất cả xảy ra như là một "hệ khí" bị giới hạn bởi một pittông ảo, khối lượng bằng không, chịu áp suất ngoài $P_{ext} = P_o + \frac{mg}{S}$.

Công W nhận được là:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV.$$

3.2.3. Kết luận

Đối với một biến đổi bất kì, nói chung có thể định nghĩa một áp suất P_{ext} mà môi trường ngoài tác dụng lên chất lưu ở mặt biên giới Σ ngăn cách chất lưu: áp suất "ngoài" đó P_{ext} cho phép tính được công W trao đổi giữa chất lưu và môi trường ngoài. Định nghĩa P_{ext} và tính công W đòi hỏi phân tích chính xác tất cả những gì xảy ra ở biên giới Σ ; hơn nữa, việc sử dụng các giả thiết đơn giản hoá luôn luôn là cần thiết để tiến hành tính toán. Hệ thức:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

cần được sử dụng rất thận trọng.

Chú ý:

Trước khi bắt đầu tính toán một cái gì đấy, cần thiết phải xác định rõ hệ và môi trường ngoài. Ví như ở thí dụ trước về chất lưu trong xylanh, chúng ta có thể xem hệ là toàn thể (chất lỏng, pittông, xylanh), môi trường ngoài lúc đó là không khí chung quanh, chúng tôi khuyên độc giả làm thử như vậy và so sánh những kết quả có được với những kết quả vừa tìm thấy ở trên.

Xét một thí dụ khác. Một bóng cao su, chứa đầy không khí thể tích V tiếp xúc với mặt Σ và đặt trong không khí chung quanh ở áp suất P_0 (hình 20).

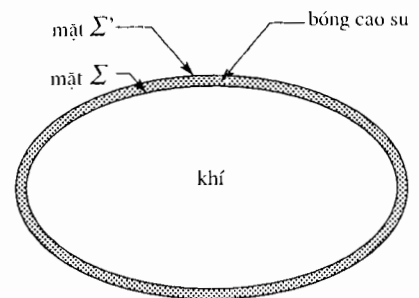
Chúng ta có thể xem hệ là:

- khí chứa trong bóng giới hạn bởi Σ , môi trường ngoài lúc đó bao gồm bóng và khí quyển chung quanh. Trong trường hợp này, đối với một biến đổi chậm, công nguyên tố mà khí nhận được bằng:

$$\delta W = -PdV ;$$

- cả tập hợp (khí chứa trong bóng + bóng) giới hạn bởi Σ' , khí quyển xung quanh bây giờ là môi trường ngoài. Trong trường hợp này đối với một biến đổi bất kỳ, công hệ nhận được (khí + bóng) là bằng:

$$\delta W = -P_0 dV.$$



Hình 20. Khi biến đổi chậm đối với hệ

- khí $\delta W = -PdV$;
- khí + bóng cao su

$$\delta W = -P_0 dV.$$

4

Áp dụng nguyên lí thứ nhất đối với một số biến đổi đặc biệt của chất lưu

Chúng ta sẽ xét hệ vĩ mô đứng yên mà thế năng $\mathcal{E}_{\text{pext}}$ là không đổi. Cân bằng năng lượng ("nguyên lí thứ nhất") trong trường hợp này viết như sau:

$$\Delta U = W + Q.$$

Hơn nữa ta giả thiết rằng không có công nào ngoài công của áp lực trong quá trình trao đổi năng lượng giữa hệ và môi trường ngoài.

4.1. Biến đổi đẳng tích

Ở biến đổi này thể tích của hệ không thay đổi, công W bằng không và do đó:

$$\Delta U = Q_v.$$

Chúng ta dùng chỉ số V cho nhiệt truyền Q , để chỉ rằng biến thiên xảy ra mà thể tích không đổi.

Thường chúng ta có thể xem một hệ cân bằng nhiệt động nội tại có nội năng U không phụ thuộc vào nhiệt độ T và thể tích V của hệ; thí dụ đó là trường hợp một chất tinh khiết, chất lưu hoặc là chất rắn:

$$U = U(T, V).$$

Vi phân của năng lượng U được viết là:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV,$$

nó cho ta định nghĩa nhiệt dung đẳng tích (hay là nhiệt dung khi thể tích không đổi) của hệ:

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

tính theo Jun trên độ Kelvin (ký hiệu: J.K^{-1}).

Ta cũng có thể định nghĩa:

- nhiệt dung mol đẳng tích:

$$C_{v,m} = \frac{C_v}{n},$$

với n là số mol của chất (hay là lượng vật chất);

- Nhiệt dung riêng đẳng tích (hay còn gọi là nhiệt dung riêng đối với thể tích riêng).

$$c_v = \frac{C_v}{m},$$

với m là khối lượng của chất.

Tiếp đó, trong một biến đổi mà thể tích V của chất không thay đổi còn nhiệt độ đi từ T_1 đến T_2 , nhiệt lượng truyền Q_v trao đổi giữa hệ với môi trường ngoài là:

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T, V) dT.$$

Nội năng của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, ta có thể viết:

$$dU = C_v(T) dT \quad \text{và} \quad U = U_0 + \int_{T_0}^T C_v(T) dT.$$

Chú ý :

C_v , một cách gần đúng, là hàm của T và V . Chúng ta sẽ thấy ở chương 6 những giả thiết nào là phải chú ý đối với những hệ thường nghiên cứu.

4.2. Biến đổi đơn áp - Entanpi H

Một hệ bị biến đổi đơn áp khi áp suất P_{ext} của môi trường ngoài là đồng chất và không đổi trong quá trình biến đổi. Trong biến đổi đó, áp suất của hệ có thể là không xác định, và ta không nên nhầm lẫn giữa biến đổi đơn áp (áp suất ngoài đồng chất và không đổi) và biến đổi đẳng áp (áp suất của chất lưu xác định và không đổi).

Ngoài ra, ta giả thiết là hệ đi từ một trạng thái cân bằng nội tại ① ở đây áp suất P_1 bằng P_{ext} đến một trạng thái cân bằng nhiệt động ② ở đây áp suất P_2 cũng bằng P_{ext} ; công W là:

$$W = -P_{ext}(V_2 - V_1) = -P_2 V_2 + P_1 V_1,$$

và áp dụng nguyên lí thứ nhất, ta được:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (-P_2 V_2 + P_1 V_1) + Q_p,$$

$$\text{vậy} \quad (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) = Q_p.$$

Biến đổi đặc biệt này đưa chúng ta đến một hàm trạng thái mới đối với hệ: hàm entanpi H

Hàm entanpi: $H = U + PV$

Ta có thể chú ý rằng giống như U , H là một đại lượng *quảng tính* đo bằng jun.

Như vậy, trong kiểu biến đổi đơn áp, ta có thể viết:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$$

(chúng ta dùng chỉ số là chữ P ở nhiệt lượng Q để nói chính xác rằng sự truyền nhiệt xảy ra ở P_{ext} không đổi với $P_{\text{ext}} = P_1 = P_2$). Nói chung, người ta biểu diễn H là hàm của các thông số T và P :

$$H = H(T, P).$$

Như vậy để có hàm $H = H(T, P)$ xuất phát từ $H = U(T, V) + PV$, chỉ cần dùng phương trình trạng thái của hệ dưới dạng $V = f(T, P)$ là đủ.

Vi phân của entanpi H :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP,$$

cho phép ta định nghĩa *nhiệt dung đẳng áp* (hay là nhiệt dung ở áp suất không đổi) của hệ:

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

tính theo đơn vị $J \cdot K^{-1}$.

Như trước đây, ta cũng dùng:

- nhiệt dung mol đẳng áp:

$$C_{P,m} = \frac{C_P}{n};$$

- nhiệt dung riêng đẳng áp (còn gọi là nhiệt lượng riêng đẳng áp).

$$c_P = \frac{C_P}{m}.$$

Như vậy, trong kiểu biến đổi mà nhiệt độ T của hệ đi từ T_1 đến T_2 , sự truyền nhiệt Q_p trao đổi giữa hệ và môi trường ngoài được viết là:

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T, P) dT.$$

Đối với khí lí tưởng, $PV = nRT$, nội năng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, vậy H chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ. Ta có:

$$dH = C_P(T) dT \quad \text{và} \quad H = H_0 + \int_{T_0}^T C_P(T) dT.$$

Chú ý :

Cũng như C_V , C_P là hàm của các biến số trạng thái, thí dụ P và T .

Cuối cùng chúng tôi xin thông báo rằng trong thực tế rất nhiều hệ biến đổi dưới áp suất ngoài không đổi (đặc biệt là ở hoá học), điều này ta thấy rằng hàm entanpi H là rất quan trọng.

Áp dụng 4

Khí lí tưởng: Hệ thức de MAYER

Ta hãy, tính đối với một chất khí lí tưởng, quan hệ giữa các nhiệt dung mol $C_{P,m}$ và $C_{V,m}$ và hằng số R , đây là hệ thức de Mayer.

Đặt $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$, hãy suy ra các biểu thức

của $C_{P,m}$ và $C_{V,m}$ phụ thuộc R và γ .

Chúng ta biết rằng đối với khí lí tưởng (chương 1) nội năng chỉ phụ thuộc T .

Entanpi cũng vậy $H = U + PV = U + nRT$.

Đạo hàm $H = U + PV = U + nRT$ theo T và chia cho lượng vật chất n , ta có hệ thức de MAYER

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R.$$

Đưa vào $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ ta có:

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma-1} \quad \text{và} \quad C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}.$$

4.3. Biến đổi đoạn nhiệt

Biến đổi là *đoạn nhiệt* nếu không có truyền nhiệt giữa hệ và môi trường ngoài; người ta cũng nói rằng hệ là *cô lập nhiệt*. Áp dụng nguyên lí thứ nhất, ta được:

$$\Delta U = W.$$

Thông thường trao đổi nhiệt là chậm. Ví như một hệ cách ly với môi trường ngoài bằng những chất trao đổi nhiệt rất kém (các "chất cách nhiệt": sợi thủy tinh, polystyren dạng xốp...) có thể xem như là cách nhiệt trong khi biến đổi. Thời gian thao tác phải nhỏ so với thời gian đặc trưng liên quan đến trao đổi nhiệt.

Các thành bình gọi là *không thấm nhiệt* nếu chúng ngăn cản được tất cả trao đổi nhiệt giữa trong và ngoài bình. Ngược lại nếu nhiệt trao đổi dễ dàng thì chúng được gọi là thành bình *thấu nhiệt*.

Áp dụng 5

Một chất khí lí tưởng đi từ trạng thái (P_1, V_1, T_1) sang trạng thái (P_2, V_2, T_2) theo cách biến đổi đoạn nhiệt. Giả thiết rằng trong miền nhiệt độ (T_1, T_2) nhiệt dung là

không đổi và ta đặt $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$.

1) Chứng tỏ rằng, có một chuỗi liên tục trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại trong quá trình biến đổi, áp suất P và thể tích V của khí liên hệ với nhau bởi:

$$pV^\gamma = \text{cte}.$$

2) Chất khí bị nén và đi từ áp suất P_1 đến áp suất $P_2 = 2P_1$.

Tính công W trao đổi bởi chất khí với môi trường ngoài phụ thuộc P_1, V_1 và γ .

Cho biết: $P_1 = 1 \text{ bar}$; $V_1 = 1 \text{ dm}^3$, $\gamma = 1,4$.

1) Áp dụng nguyên lí thứ nhất cho một biến đổi nguyên tố:

$$dU = \delta W = -PdV.$$

Đối với khí lí tưởng $dU = C_V dT$, vậy

$$dU = \frac{C_V}{nR} (PdV + VdP), \text{ vì } T = \frac{PV}{nR}.$$

Hệ thức de Mayer cho ta $\frac{C_V}{nR} = \frac{1}{\gamma-1}$.

Ta suy ra $\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$, tích phân ta được:

$$PV^\gamma = \text{cte} = P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma.$$

Ta có thể nhận xét là biến đổi đoạn nhiệt đó tương ứng với biến đổi polytropic (xem áp dụng 3) đặc biệt ở đây $k = \gamma$.

2) Công W tính ra là:

$$\begin{aligned} W = \Delta U &= C_V(T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma-1}(T_2 - T_1) = \\ &= \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1}, \end{aligned}$$

$$\text{vậy ở đây } W = \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left(2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right)$$

Thay số: $W = 54,45 \text{ J}$.

5 Áp dụng nguyên lí thứ nhất cho sự dẫn khí

5.1. Sự dẫn JOULE - GAY - LUSSAC

Hai bình có thành cứng và hoàn toàn cách nhiệt có thể thông với nhau qua lỗ của một cái van.

Đầu tiên khí (cân bằng ở áp suất P_1 và nhiệt độ T_1) ở một trong hai bình, bình kia là chân không (hình 21). Người ta mở van: khí dẫn và chiếm cả hai bình, sau một thời gian vào đó, khí lại cân bằng ở áp suất P_2 và nhiệt độ T_2 ($P_2 < P_1$).

Sự dẫn JOULE - GAY - LUSSAC là *dẫn đoạn nhiệt trong chân không*. Trong khi biến đổi, khí không cân bằng nhiệt động nội tại.

Xét hệ bao gồm khí bên trong mặt tiếp xúc với các thành trong của bình (hình 22).

Qua mặt này, không có truyền nhiệt (thành bình đoạn nhiệt), không có truyền công (thành bình cứng):

$$W = 0 \text{ và } Q = 0$$

Nội năng của chất khí không thay đổi trong quá trình dẫn JOULE - GAY - LUSSAC (dẫn đoạn nhiệt trong chân không).

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0.$$

Bằng thực nghiệm ta nhận thấy rằng đối với phần lớn các chất khí, nhiệt độ có hơi giảm một chút.

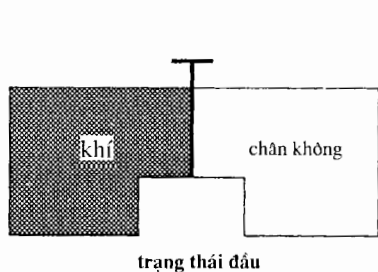
Sự giảm này càng nhỏ khi áp suất ban đầu càng nhỏ.

Ngoại suy kết quả này, ta có thể nói rằng khí lí tưởng không thay đổi nhiệt độ: $T_2 = T_1$.

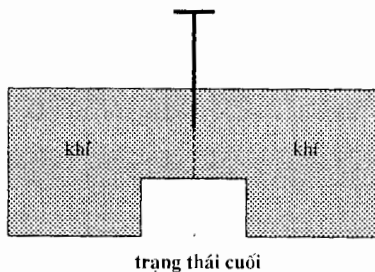
Vậy ta có lại kết quả đã đưa ra ở *chương 1*: nội năng của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của nó:

$$dU_{GP} = nC_{V,m}dT.$$

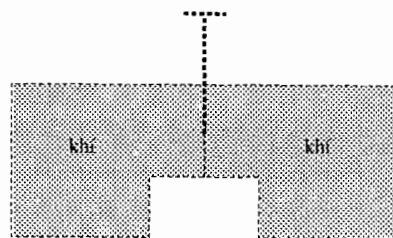
Khí thực khi dẫn như vậy có một nhiệt độ ở trạng thái cuối khác với nhiệt độ ban đầu: $T_1 \neq T_2$.



Hình 21a.



Hình 21b.



Hình 22.

thái cân bằng nhiệt động nội tại tương ứng ở các thời điểm t_1 và t_2 . Hơn nữa, ở chế độ dừng, những đại lượng này là độc lập với thời gian.

Để tính biến thiên nội năng $\Delta U = U_2 - U_1$ của khối khí này, chúng ta sẽ xét hệ gồm có thành xốp (hoặc van) và ở thời điểm t_1 chất khí chiếm đoạn: AA'DD' (hình 24).

Gọi U_o là nội năng của thành xốp và của đoạn khí BA'D'C và M là khối lượng của đoạn khí ấy, năng lượng của hệ định nghĩa như vậy là $U_o + U_1$ và khối lượng khí của hệ này là bằng $M + m$.

Ta chú ý rằng đoạn khí giữa hai mặt cắt BC và A'D' không phải là cân bằng nhiệt động nội tại về phía thành xốp (hay là van), nhưng nội năng U_o của nó là hoàn toàn xác định và không đổi ở chế độ dừng (các mặt cắt BC và A'D' là đứng yên). Cũng vậy, khối lượng M của chất khí ở đoạn này cũng không thay đổi.

Chất khí dịch chuyển và ở thời điểm t_3 , nó chiếm đoạn BB''C''C (hình 24).

Vì khối lượng $M + m$ của chất khí là không đổi (hệ kín), M cũng không đổi khối lượng của đoạn khí A'B''C''D' bằng m . Thế mà chất khí này ở áp suất P_2 và ở nhiệt độ T_2 ; vậy nó cần chiếm thể tích V_2 ; mặt cắt B''C'' trùng với mặt cắt B'C'. Ngoài ra nội năng của đoạn khí A'D'B''C'' bằng U_2 (chế độ dừng).

Bây giờ ta ứng dụng nguyên lí thứ nhất cho hệ đang xét giữa các thời điểm t_1 và t_3 không quên rằng lưu thông là rất chậm (động năng của chất khí không đáng kể), ống dẫn nằm ngang (ta không cần đưa vào năng lượng $\mathcal{E}_{\text{Pext}}$ của trọng trường) và các thành ống cũng hoàn toàn cách nhiệt (sự dẫn Joule - Thomson là đoạn nhiệt):

$$(U_2 + U_o) - (U_1 + U_o) = W.$$

Ta còn phải tính công của áp lực tác động lên hệ :

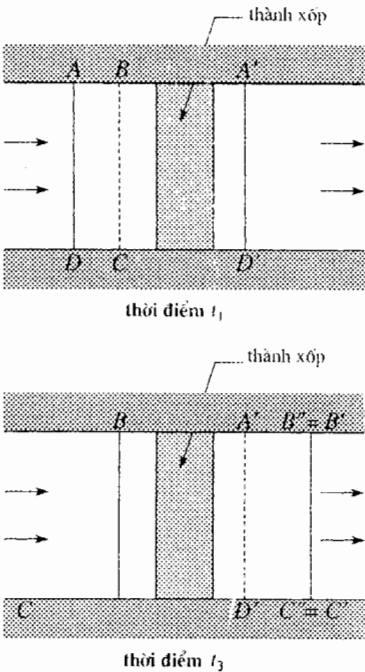
- khi đẩy tới, thể tích của hệ giảm đi V_1 ở áp suất không đổi P_1 , công tương ứng là $-P_1(-V_1) = P_1V_1$;
- khi đẩy lùi thể tích của hệ tăng lên V_2 áp suất không đổi P_2 công tương ứng là: $-P_2V_2$;

từ đó:
$$W = P_1V_1 - P_2V_2 .$$

Ta suy ra:

$$U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2, \text{ vậy } U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2 ,$$

hay là: $H_2 = H_1$ và $\Delta H = 0$.



Hình 24. Giữa các thời điểm t_1 và t_3 chất lưu đi từ AA'D'D sang BB''C''C.

Sự dẫn JOULE - THOMSON (dẫn đoạn nhiệt) theo chế độ dừng của một chất lưu ở một ống ngang, qua một thành xốp cho ta suy ra được:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 0.$$

Sự dẫn JOULE - THOMSON là *đẳng entanpi*: chất khí giữ nguyên entanpi. Cần nhấn mạnh một điều là chất khí không cân bằng nhiệt động nội tại khi đi qua thành xốp hoặc van.

Thí nghiệm cho phép ta nhận định rằng khí thực thường hay bị giảm nhiệt độ, đôi khi lại tăng nhiệt độ tùy theo các áp suất P_1 và P_2 . P_1 càng yếu, biến thiên nhiệt độ càng ít. Như vậy, ngoại suy ra, ta nói rằng khi dẫn JOULE - THOMSON chất khí lí tưởng không bị thay đổi nhiệt độ: $T_1 = T_2$.

Entanpi của khí lí tưởng như vậy chỉ là hàm của nhiệt độ:

$$dH_{GP} = nC_{P,m}(T)dT.$$

5.3. Ích lợi của sự dẫn

Sự dẫn JOULE - GAY - LUSSAC và JOULE - THOMSON rất có ích để nghiên cứu các tính chất năng lượng của khí thực: chúng cho phép ta biết nội năng hay entanpi của một chất khí phụ thuộc vào thể tích hay áp suất như thế nào. Sự dẫn JOULE - THOMSON hay được dùng hơn vì dễ thực hiện.

Người ta cũng dùng sự dẫn đó để có được nhiệt độ thấp (xem *chương 6*).

- Người ta gọi một chất lưu mà nội năng của nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ là chất lưu tuân theo định luật JOULE thứ nhất.
- Người ta gọi chất lưu mà entanpi của nó chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ là chất lưu tuân theo định luật JOULE thứ hai.
- Khí lí tưởng là hệ duy nhất tuân theo cả hai định luật JOULE.

6 Trao đổi nhiệt: đo nhiệt dung riêng

Các phép đo này nói chung được thực hiện ở áp suất khí quyển (mà ta giả thiết là không đổi) trong những bình hoàn toàn cách nhiệt gọi là nhiệt lượng kế. Một bình DEWAR (nghĩa là bình tecmôt) là một bình nhiệt lượng kế tốt ở nhiệt độ thông thường: đó là bình thủy tinh (hay kim loại) tráng bạc giữa hai lớp và được hút chân không, nhờ vậy hạn chế được mất nhiệt ra bên ngoài bình do dẫn nhiệt và do bức xạ.

6.1. Phương pháp trộn lẫn

Một nhiệt lượng kế chứa một khối lượng nước m_1 có nhiệt dung riêng c_1 biết nước ở nhiệt độ T_1 . Ta cho vào nhiệt lượng kế vật nghiền cứu (ở đây xem là vật rắn, nhưng cũng có thể xem là chất lỏng) có khối lượng m_2 và có nhiệt dung riêng c_2 chưa biết. Vật này đã được đưa lên nhiệt độ T_2 nhờ một cái lò (hình 25).

Toàn bộ hệ biến đổi sang một trạng thái cân bằng nhiệt động ở nhiệt độ đồng nhất T_f , ở áp suất khí quyển không đổi, không đem nhiệt từ ngoài, không đem công nào vào, ngoài công của áp lực. Cân bằng năng lượng giữa thời điểm thả vật nghiền cứu vào nhiệt lượng kế và thời điểm cuối khi nhiệt độ đồng nhất, ta được (xem §4.2)

$$\Delta H = Q_p = 0.$$

Ký hiệu C_o là nhiệt dung các phụ tùng (đầu đo nhiệt độ, cái khuấy làm đồng đều nhiệt độ) và phần bên trong của bình, ta được:

$$(m_1 c_1 + C_o)(T_f - T_1) + m_2 c_2(T_f - T_2) = 0,$$

nếu ta giả thiết là các nhiệt dung là không đổi trong các khoảng nhiệt độ mà ta xét.

Vậy ta suy ra được nhiệt dung chưa biết c_2 bằng cách đo các nhiệt độ (và khối lượng).

Khi C_o là chưa biết, ta có thể xác định bằng cách thực hiện trước đó một thí nghiệm tương tự như thí nghiệm vừa làm ở đây thay cho vật nghiền cứu, ta đổ vào một khối lượng nước biết trước.

6.2. Phương pháp điện

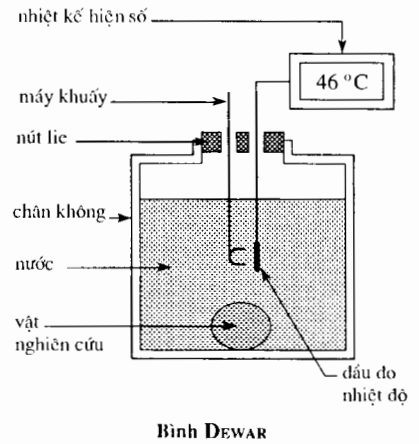
Phương pháp này được dùng để đo nhiệt dung của các chất lỏng. Nhiệt lượng kế chứa khối lượng m của chất nghiền cứu, có nhiệt dung riêng c ở nhiệt độ T_1 và một dây điện trở R (hình 26).

Cho dòng điện I không đổi chạy qua điện trở trong thời gian t , do hiệu ứng JOULE, điện trở chuyển nhiệt cho chất lỏng và nhiệt độ tăng lên đến giá trị T_2 .

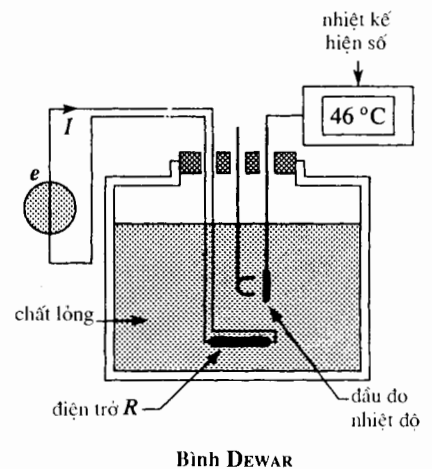
Cân bằng năng lượng áp dụng cho chất lỏng, nhiệt lượng kế và các phụ tùng (mà nhiệt dung luôn được kí hiệu là C_o) ta có:

$$\Delta H = Q_p = RI^2 t \text{ vậy } (mc + C_o)(T_2 - T_1) = RI^2 t.$$

Bằng cách đo I và thời gian t có thể tìm được nhiệt dung mc của chất lỏng sau khi, như lần trước, đã xác định được C_o bằng một thí nghiệm trước đó.



Hình 25.



Hình 26. Đo nhiệt dung nhờ hiệu ứng JOULE.

6.3. Phương pháp điện theo chế độ dừng

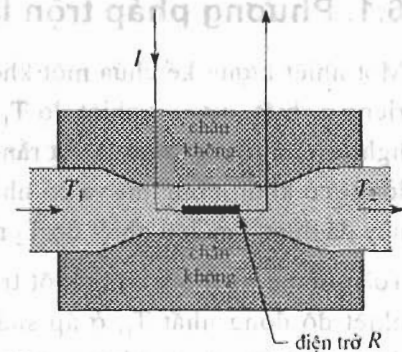
Một chất lưu (lỏng hoặc khí) có nhiệt dung c lưu thông trong một ống cách nhiệt với bên ngoài (thường là trong một bình được hút chân không) và chứa một vật dẫn có điện trở R , dòng điện chạy qua là I (hình 27).

Khi thiết lập được chế độ dừng, ta đo nhiệt độ chất lưu, nhiệt độ T_1 ở lối vào, nhiệt độ T_2 ở lối ra của ống (ở chế độ dừng hai nhiệt độ ấy không thay đổi).

Gọi D_m là lưu lượng riêng (không đổi) của chất lưu trong ống (nghĩa là khối lượng chất lưu đi qua ống trong một đơn vị thời gian), cân bằng năng lượng cho một đơn vị thời gian là:

$$D_m c (T_2 - T_1) = RI^2.$$

Chế độ dừng cho phép không tính đến nhiệt dung C_0 của máy vì entanpi của nó không đổi.



Hình 27. Phương pháp đo ở chế độ dừng.

6.4. Một vài kết quả

6.4.1. Các pha ngưng tụ

Chúng ta tập hợp lại (hình 28) các giá trị nhiệt dung riêng của một số chất lỏng và chất rắn ở nhiệt độ thông thường.

Ta có thể chú ý ở bảng này, giá trị cao của nhiệt dung nước, là chất được dùng trong nhiều thiết bị như lò sưởi trung tâm, làm nguội động cơ v. v....

Các phép xác định vừa trình bày trên là thực hiện ở $P_{ext} = cte$.

Cân bằng năng lượng đều tính theo entanpi H và nhiệt dung xác định là C_p .

Tuy nhiên, các chất rắn và lỏng là ít nhạy với biến thiên thể tích ở áp suất không đổi và biến thiên áp suất với thể tích không đổi.

Như vậy ta thừa nhận trong toàn bộ giáo trình này:

Đối với một pha ngưng tụ:

- $C_p = C_v = C$ là nhiệt dung của hệ lỏng hay hệ rắn mà ta nghiên cứu;
- $dU \approx dH \approx CdT$, ở đây C trước hết là hàm của nhiệt độ.

6.4.2. Pha khí

Nhiệt dung của chất khí thường có giá trị gần bằng giá trị của mô hình khí lí tưởng trong những điều kiện thông thường của áp suất và nhiệt độ.

		$c(kJ.K^{-1}.kg^{-1})$
	sắt	0,46
rắn	đồng	0,39
	silic	0,75
lỏng	nước	4,18
	các chất khác	giữa 1,5 và 2,5

Hình 28. Nhiệt dung của các pha ngưng tụ.

Như vậy, nhiệt dung mol của khí lí tưởng thoả mãn hệ thức MAYER và thường có giá trị như sau trong điều kiện thông thường của áp suất và nhiệt độ:

- đối với khí đơn nguyên tử:

$$C_{P,m} = \frac{5}{2}R \quad \text{và} \quad C_{V,m} = C_{P,m} - R = \frac{3}{2}R;$$

- đối với khí lưỡng nguyên tử:

$$C_{P,m} = \frac{7}{2}R \quad \text{và} \quad C_{V,m} = C_{P,m} - R = \frac{5}{2}R.$$

Rõ ràng là nhiệt dung chất rắn, chất lỏng và chất khí có thay đổi theo nhiệt độ.

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ HỆ VÀ MÔI TRƯỜNG NGOÀI

- Một hệ là cô lập khi nó không trao đổi cả về vật chất, cả về năng lượng với môi trường ngoài.
- Một hệ là kín khi nó không trao đổi vật chất với môi trường ngoài.
- Một hệ là mở, đối với những trường hợp khác còn lại.

■ NĂNG LƯỢNG CỦA MỘT HỆ

- Nội năng U của một hệ nhiệt động là đại lượng:

$$U = \mathcal{E}_{KT} + \mathcal{E}_{Pint}.$$

. Năng lượng toàn phần của hệ là:

$$\mathcal{E} = U + \mathcal{E}_{Pext} + \mathcal{E}_{KM}.$$

■ NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT

- Khi hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại, nội năng của nó là hoàn toàn xác định khi biết được trạng thái vĩ mô của nó: U là một hàm trạng thái.
- Năng lượng toàn phần $\mathcal{E}$ của một hệ cô lập là không đổi. Điều này có nghĩa là năng lượng không thể tạo ra hay là mất đi trong hệ; năng lượng toàn phần $\mathcal{E}$ được bảo toàn: $\mathcal{E} = \text{cte}$ đối với hệ cô lập.
- Khi một hệ kín trao đổi năng lượng giữa hai thời điểm t_1 và t_2 (qua mặt Σ giới hạn hệ) với môi trường ngoài, biến thiên $\Delta\mathcal{E}$ của năng lượng toàn phần của hệ bằng năng lượng trao đổi $\mathcal{E}_{e'ch}$ giữa hệ với môi trường ngoài.

Nếu $\mathcal{E}_{e'ch}$ là dương, năng lượng $\mathcal{E}_{e'ch}$ là do hệ nhận được; nếu $\mathcal{E}_{e'ch}$ là âm, $\mathcal{E}_{e'ch}$ là năng lượng hệ cung cấp cho môi trường ngoài:

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_{e'ch}.$$

- $\mathcal{E}_{e'ch} = W + Q$, với W là công của các ngoại lực không phải dẫn suất từ $\mathcal{E}_{Pext}$ và Q là nhiệt truyền qua mặt Σ giới hạn hệ.

- Phương trình cân bằng năng lượng

$\Delta \mathcal{E} = \Delta(U + \mathcal{E}_{K_M} + \mathcal{E}_{\text{pext}}) = W + Q$, với U : nội năng, $\mathcal{E}_{K_M}$: động năng vĩ mô; $\mathcal{E}_{\text{pext}}$: thế năng từ đó dẫn suất ngoại lực; W : công của ngoại lực không phải dẫn suất từ $\mathcal{E}_{\text{pext}}$; và Q : nhiệt truyền.

- Đối với một hệ vĩ mô đứng yên ($\mathcal{E}_{K_M} = 0$) và sao cho thế năng bên ngoài là không đáng kể hoặc không đổi (đặc biệt, bỏ qua trọng lượng của các hạt của hệ) cân bằng năng lượng dẫn đến:

$$\Delta U = W + Q.$$

- Các quy ước

W và Q là dương nếu chúng là được hệ nhận và là âm nếu ngược lại.

- Các đơn vị

Các loại năng lượng, công W , nhiệt Q (nhiệt truyền) đo bằng jun.

■ CÔNG CỦA ÁP LỰC

- Khi có một biến đổi nguyên tố mà theo đó "hệ chất lưu" được giữ ở một trạng thái gần với trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại công nguyên tố δW mà chất lưu nhận được là:

$$\delta W = -PdV,$$

Ở đây P là áp suất của khí.

δW là dương khi nén chất lưu ($dV < 0$) và là âm khi giãn chất lưu ($dV > 0$).

- Công toàn phần

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV \text{ đối với một biến đổi chậm.}$$

- Biến đổi đột ngột

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV.$$

■ NHIỆT DUNG

- đẳng tích $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

- đẳng áp $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

- Nội năng của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, ta có thể viết:

$$dU = C_V(T)dT \quad \text{và} \quad U = U_0 + \int_{T_0}^T C_V(T)dT.$$

- Đối với khí lí tưởng, $PV = nRT$, nội năng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, vậy H chỉ phụ thuộc nhiệt độ. Ta có:

$$dH = C_P(T)dT \quad \text{và} \quad H = H_0 + \int_{T_0}^T C_P(T)dT.$$

■ HÀM ENTANPI

$$H = U + PV$$

■ SỰ DẪN

• JOULE - GAY - LUSSAC

Nội năng của khí giữ không đổi trong quá trình dẫn JOULE-GAY-LUSSAC (dãn đoạn nhiệt trong chân không).

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0.$$

• JOULE-THOMSON

Sự dẫn JOULE-THOMSON (dãn đoạn nhiệt) ở chế độ dừng của một chất lưu trong một ống nằm ngang, qua một thành xốp, cho phép suy ra:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 0.$$

• Định luật JOULE.

- Người ta gọi chất lưu có nội năng chỉ phụ thuộc nhiệt độ là chất lưu tuân theo định luật JOULE thứ nhất.
- Người ta gọi chất lưu có entanpi chỉ phụ thuộc nhiệt độ là chất lưu tuân theo định luật JOULE thứ hai.
- Khí lí tưởng là hệ duy nhất đồng thời tuân theo hai định luật JOULE .

■ PHA NGƯNG TỤ

- $C_p = C_v = C$ là nhiệt dung của hệ chất lỏng hay rắn được xét đến.
- $dU = dH = CdT$ ở đây C , trước hết là hàm của nhiệt độ.

CÁC BÀI TẬP

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP GIÁO TRÌNH

1 Thí nghiệm CLÉMENT - DÉSORMES

Cho một chất khí (không khí) được nén nhẹ trong một chai thủy tinh (thể tích V vài dm^3) có một vòi và một áp kế nước. Khí quyển có áp suất 1 bar.

Người ta thực hiện các thao tác sau:

thao tác 1: đọc mức h_1 của áp kế nước (vài cm) ;

thao tác 2: để chai trong buồng nhiều giờ ;

thao tác 3: mở vòi ;

thao tác 4: đóng vòi ngay ;

thao tác 5: chờ một hay hai giờ ;

thao tác 6: đọc mức h_2 của áp kế nước (vài cm).

Phân tích và bàn luận về các giai đoạn của thao tác.

2 Sự nóng lên của viên bi khi chuyển động trong không khí

Một viên bi kim loại nhiệt dung riêng là c được ném lên cao với vận tốc v_0 trong trọng trường g giả thiết là đều. Viên bi lên độ cao h rồi rơi xuống.

1) Xác định độ cao tối đa h_0 mà viên bi có thể đạt được nếu ta bỏ qua lực ma sát nhớt giữa không khí và viên bi. Biểu diễn h theo hàm của v_0 và g .

2) Ta nhận thấy rằng độ cao h nhỏ hơn h_0 vì lí do lực ma sát. Tính biến thiên nhiệt độ ΔT của viên bi này giữa thời điểm nó được ném lên và thời điểm nó đạt độ cao nhất với giả thiết là:

- bỏ qua tất cả thay đổi thể tích của viên bi;
- không khí chung quanh về mặt vĩ mô là đứng yên;
- công của lực ma sát phân tán một nửa ra không khí xung quanh, một nửa vào viên bi.

Biểu diễn ΔT phụ thuộc h_0 , h , g và c .

3) Tính h_0 , rồi tính ΔT .

Cho biết: $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$; $c = 0,4 \text{ kJ.kg}^{-1}$; $v_0 = 10 \text{ m.s}^{-1}$; $h = 5 \text{ m}$.

3 Dẫn polytropic của một khí lí tưởng

Ta xét sự dẫn polytropic (biến đổi mà thể tích V và áp suất P nghiệm đúng $PV^k = \text{cte}$ với k là hằng số dương) của một khí lí tưởng đi từ trạng thái P_1, V_1, T_1 sang trạng thái P_2, V_2, T_2 ($V_2 > V_1$).

Giả thiết rằng hệ số $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ của khí này là

không phụ thuộc nhiệt độ trong vùng nhiệt độ ta xét.

Với những giá trị nào của k thì sự dẫn khí có kèm theo:

a) sự hấp thụ nhiệt và khí bị nóng lên?

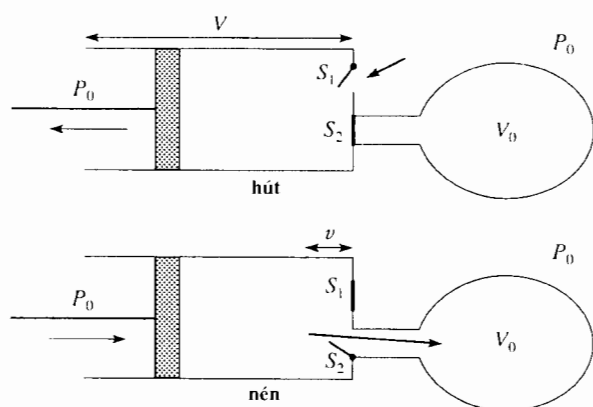
b) Sự hấp thụ nhiệt và khí bị lạnh đi?

c) sự toả nhiệt?

4* Sử dụng một cái bơm

Một cái bình thể tích V_0 ban đầu chứa không khí (xem như là khí lí tưởng) ở áp suất P_0 . Có thể tăng áp suất đó bằng cách dùng một cái bơm để đưa thêm không khí vào bình. Bơm gồm một xy lanh trong đó có một pittông chạy qua lại không ma sát, do một động cơ điều kiện.

Thể tích cực đại của xy lanh là V (từ đầu hành trình pittông ở bên trái) thể tích cực tiểu là v (cuối hành trình, pittông ở bên phải). Khi pittông dịch chuyển về bên trái, các xupap S_1 và S_2 ban đầu thì đóng, rồi S_1 mở ra khi áp suất khí còn lại chứa trong xy lanh trở nên bằng áp suất khí quyển P_0 : không khí bên ngoài lúc đó bị hút vào bơm. Khi pittông dịch chuyển sang bên phải, S_1 đóng lại khí chứa trong xy lanh bị nén: rồi S_2 mở ra cho đến khi áp suất không khí trong xy lanh bằng áp suất không khí chứa trong bình, khí của xy lanh bị đẩy lùi vào trong bình.



Chúng ta giả thiết rằng trong quá trình với nhiều biến đổi khác nhau không khí chịu một chuỗi liên tục các trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại ở nhiệt độ không đổi (biến đổi đẳng nhiệt).

1) a) Tính áp suất P_k của không khí chứa trong bình sau k lần pittông chạy tới chạy lui.

b) Giá trị giới hạn P của P_k là bao nhiêu khi k trở nên rất lớn? Tìm giá trị đó không qua các phép tính áp suất trung gian.

2) Giả thiết từ đây về sau rằng $v = 0$.

a) Biểu diễn P_k theo hàm của P_0 , V , V_0 và k .

b) Tính công W_k mà động cơ cung cấp để thực hiện k lần đi và về của pittông.

5 Nghiên cứu máy nén hai tầng

Sau nhiều biến đổi khác nhau, ta giả thiết là khí đã qua một chuỗi liên tục các trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại.

1) Một máy nén đưa một mol khí lí tưởng đi từ trạng thái đầu (P_1 , T_1) sang trạng thái (P_2 , T_2) nhờ nén đoạn nhiệt. Tiếp theo đó khí được làm lạnh đẳng áp từ nhiệt độ T_2 đến nhiệt độ T_1 .

a) Tính T_2 . Để tiếp tục, đặt $T_2 = aT_1$.

b) Tìm biểu thức của công toàn phần W_T mà một mol khí nhận được phụ thuộc vào R (hằng

số của các khí lí tưởng) γ (tỉ số giữa nhiệt dung đẳng áp và nhiệt dung đẳng tích) T_1 và a .

2) Việc nén như trước được duy trì thực hiện theo hai tầng.

Ở tầng một, người ta nén đoạn nhiệt chất khí từ áp suất P_1 đến áp suất $P'_1 = bP_1$, với b là hằng số có giá trị giữa 1 và $\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$.

Sau khi ra khỏi tầng một, khí được làm lạnh đẳng áp đến nhiệt độ T_1 , sau đó được đưa vào nén đoạn nhiệt từ áp suất P'_1 đến P_2 . Khí cuối cùng được đưa về nhiệt độ ban đầu T_1 bằng cách làm lạnh đẳng áp.

a) Tìm biểu thức của công toàn phần W'_T mà một mol khí nhận được khi nén hai tầng. Biểu diễn W'_T thành hàm của R , γ , T_1 , a và $x = b^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$.

b) So sánh công W'_T với công W_T nhận được khi nén một tầng.

c) Giá trị b phải là bao nhiêu để W'_T cực tiểu? Giá trị W'_m tương ứng với W'_T ?

d) Tính tỉ số $\frac{W'_m}{W_T}$ đối với $\gamma = 1,4$, $P_1 = 10^5 \text{ Pa}$ và $P_2 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

6 Nghiên cứu chu trình LENOIR

Một trong những động cơ đốt trong hai kì đầu tiên làm việc như sau:

- Không khí và nhiên liệu cho vào xylanh; ở cuối pha nạp không khí ở trạng thái A (P_1 , V_1 , T_1);
- Nhiên liệu bị đốt cháy (pha nổ) làm áp suất tăng đột ngột trong thể tích không đổi và tạo ra sự truyền nhiệt Q_1 : cuối của pha này khí còn lại ở trạng thái B (P_2 , V_1 , T_2);
- Tiếp theo khí được giãn đoạn nhiệt đến trạng

thái C (P_1, V_2, T_3) các thông số là ổn định, biết trước (trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại).

• Cuối cùng khí trong xylanh được thoát ra ở áp suất không đổi P_1 và chu trình mới bắt đầu.

Bỏ qua lượng nhiên liệu lỏng, xem không khí và khí cháy như là khí lí tưởng và như vậy hệ số γ (tỉ số giữa nhiệt dung đẳng áp và nhiệt dung đẳng tích) là $\gamma = 1,4$.

1) Biến đổi ở giản đồ CLAPEYRON chu trình biến đổi ABCA của các khí (không khí hay là khí bị cháy) trong xylanh.

2) Tính công W trao đổi bởi một mol khí sau một chu trình phụ thuộc vào R (hằng số khí lí tưởng) γ và các nhiệt độ T_1, T_2 và T_3 .

3) Định nghĩa rồi tính hiệu suất r của động cơ này, trước hết tính theo hàm của γ, T_1, T_2 và T_3 , sau đó tính theo hàm của γ và tỉ số các thể tích

$$a = \frac{V_2}{V_1}.$$

4) Tính r cho $a = 4$.

7 Thí nghiệm của CLÉMENT và DÉSORMES

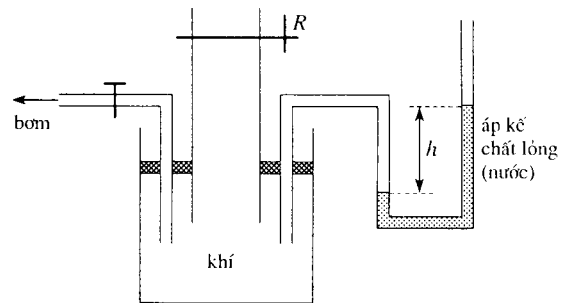
Thí nghiệm này cho phép đo hệ số $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ của chất khí.

Một bình (dung tích lớn, có cái vòi R) chứa một lượng khí nào đó (mà ta xem như là khí lí tưởng) ở áp suất P_0 nhiệt độ T_0 của khí quyển. Bình này được nối với một áp kế chất lỏng (nước) cho phép đo áp suất khí bên trong.

Nhờ một cái bơm, người ta nén nhẹ chất khí; khi nhiệt độ ổn định ở T_0 áp suất khí là $P_1 = P_0 + p_1$ (với $p_1 \ll P_0$) áp kế chỉ mức h_1 . Người ta mở rồi đóng ngay vòi. Người ta nhận thấy rằng ở áp kế, lúc đầu mức nước tụt xuống không, sau lại có giá trị h_2 khi khí trở về nhiệt độ ban đầu T_0 .

1) Phân tích những biến đổi của chất khí khi mở và khi đóng vòi. Vẽ giản đồ tương ứng ở giản đồ CLAPEYRON (P, V) - Bài tập 1 sẽ giúp đỡ cho việc vẽ.

2) Tính hệ số γ theo các mức h_1 và h_2 . Đối với không khí, người ta đo được $h_1 = 18,2\text{cm}$ và $h_2 = 5,0\text{cm}$. Từ đó suy ra giá trị γ .



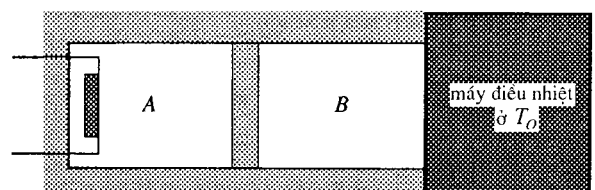
8 Nhiệt do điện trở đem đến

Một xylanh kín, nằm ngang chia làm hai phần A và B cùng thể tích V_0 bởi một pittông chạy trơn tru không ma sát. A và B, mỗi phần đều chứa một mol khí lí tưởng ở áp suất P_0 và nhiệt độ T_0 . Người ta cho biết đối với khí lí tưởng, hệ số

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}.$$

Pittông, mặt nằm ngang của xylanh và mặt đáy S_A của phần A là không thấm nhiệt. Mặt đáy S_B của phần B là thấm nhiệt.

Phần A được đưa lên nhiệt độ T_1 rất chậm nhờ một điện trở đốt nóng, phần B vẫn giữ ở T_0 nhờ tiếp xúc nhiệt với một máy điều nhiệt ở nhiệt độ T_0 .



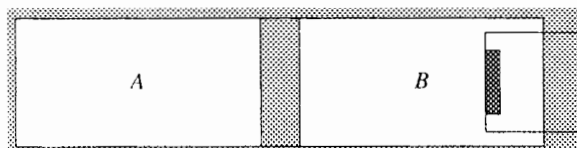
1) a) Viết biểu thức của V_A , V_B và áp suất cuối cùng P_f theo hàm của T_1 , T_0 và V_0 tương ứng với vị trí cân bằng của pittông.

b) Biến đổi nội năng của chất khí bên trong A và B? Từ đó suy ra biến thiên nội năng của hệ (A + B) (chú ý rằng điện trở đốt và pittông không phụ thuộc về hệ).

c) Bản chất của biến đổi của chất khí ở B là gì? Công W do B trao đổi với A là bao nhiêu? Từ đó suy ra nhiệt truyền Q_1 . Biểu diễn W và Q_1 theo hàm của T_0 , T_1 và hằng số khí lí tưởng R.

d) Xét hệ A, tìm nhiệt truyền Q_2 cho điện trở cung cấp theo hàm của T_0 , T_1 , R và γ .

2) Hệ đang ở trạng thái cuối, bây giờ giả sử rằng mặt đáy S_B của phần B là không thấm nhiệt và một điện trở đốt nóng đặt ở B đưa đến một nhiệt lượng truyền Q_3 sao cho pittông lấy lại được một cách chậm chạp vị trí cân bằng ban đầu của nó.



a) Bản chất của biến đổi ở chất khí ở phần A là gì? áp suất cân bằng P_f cuối cùng là bao nhiêu? Biểu diễn P_f theo hàm của T_0 , T_1 , V_0 , R và γ .

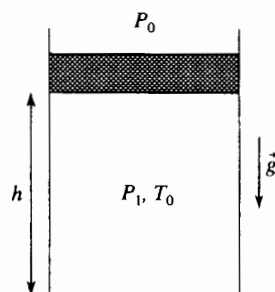
b) Tìm các nhiệt độ T_A và T_B ở mỗi phần, theo hàm của T_0 , T_1 và γ .

c) Biến thiên nội năng ở A, ở B và của tập hợp (A + B) phụ thuộc vào R, γ , T_A , T_0 và T_1 như thế nào?

d) Tìm nhiệt truyền Q_3 do điện trở đốt nóng thứ hai cung cấp? Biểu diễn Q_3 theo hàm của R, T_0 và T_1 .

9* Dao động của pittông trong xylanh

Một pittông khối lượng M_0 có thể chạy không ma sát trong một xylanh có tiết diện S đặt trong không khí ở áp suất P_0 . Thành bình và pittông là không thấm nhiệt.



Xylanh chứa không khí được xem là khí lí tưởng ở nhiệt độ T_0 , khi cân bằng pittông cách đáy một khoảng là h.

1) Tính áp suất P_1 của không khí bên trong bình lúc cân bằng.

2) Đặt lên pittông một khối lượng $m \ll M_0$. Xác định chuyển động của pittông? Pittông có dừng lại không?

Xem không khí có tỉ số nhiệt dung đẳng áp và nhiệt dung đẳng tích là γ .

10 Dẫn nở JOULE THOMSON của khí thực

Một chất khí có phương trình trạng thái là $P(V - nb) = nRT$ (b là cộng tích của chất khí) và nội năng của khí chỉ phụ thuộc nhiệt độ (khí tuân theo định luật Joule thứ nhất).

1) Xác định hệ thức giữa nhiệt dung mol đẳng áp $C_{P,m}$ và đẳng tích $C_{V,m}$ và R.

Giả thiết từ đây rằng tỉ số γ giữa nhiệt dung mol đẳng áp và đẳng tích là không phụ thuộc vào T.

2) Một mol khí này bị dẫn JOULE-THOMSON và áp suất từ P_1 chuyển sang P_2 . Tính biến thiên ΔT tương ứng.

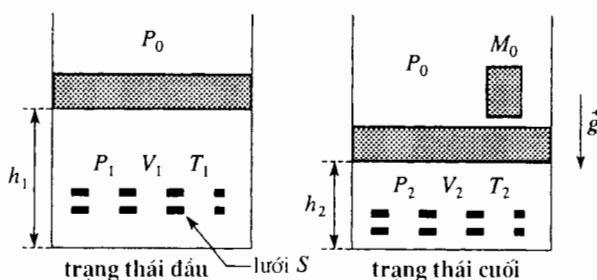
3) Tính ΔT với $P_1 = 10^6 \text{ Pa}$, $P_2 = 10^5 \text{ Pa}$.

Cho biết: $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\gamma = 1,4$; $b = 38.10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

SỬ DỤNG VỐN KIẾN THỨC

11* Nén đoạn nhiệt một chất khí lí tưởng

Không khí ở nhiệt độ T chứa trong một xylanh có thành không thấu nhiệt, xylanh được đóng kín bằng một pittông cũng không thấu nhiệt, có tiết diện S và khối lượng M . Toàn thể được đặt trong không khí áp suất P_0 . Khi cân bằng, pittông ở cách đáy một khoảng h_1 .



1) Người ta đặt lên pittông một khối lượng M_0 . Pittông đột ngột tụt xuống, dao động và do những hiện tượng tiêu hao bên trong chất khí, pittông dừng lại cách đáy một khoảng h_2 . Người ta tăng cường hiện tượng tiêu hao này bằng cách đặt trong xylanh những cái lưới tạo ra dòng xoáy cho không khí ở gần, nó có hiệu ứng tăng cường độ nhớt của không khí. Mặc dầu không khí giả thiết là nhớt, ta vẫn xem nó là khí lí tưởng.

Tính công W trao đổi giữa không khí chứa trong bình và môi trường ngoài, cũng như trạng thái cuối cùng (P_2, T_2, h_2) của khí chứa trong xylanh.

Tính các giá trị bằng số của T_2, h_2 và W .

Cho biết: $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$, $g \approx 10 \text{ m.s}^{-2}$; $S = 0,1 \text{ m}^2$,

$M = 100 \text{ kg}$; $h_1 = 1 \text{ m}$; $T_0 = 300 \text{ K}$; $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = 1,4$

2) Trở lại trạng thái ban đầu, người ta đặt lần lượt lên pittông những khối lượng m rất nhỏ ($m \ll M_0$) mỗi lần đặt vào đợi cho pittông ổn

định mới đặt khối lượng tiếp theo. Khi nào những khối lượng đặt thêm này tổng cộng lại bằng khối lượng M_0 thì ngừng, không đặt nữa.

Đưa ra các giả thiết cần, tính công W' trao đổi cũng như trạng thái mới cuối cùng P_2, T'_0, h'_2 .

Cho áp dụng bằng số và so sánh kết quả này với kết quả ở câu hỏi 1) Kết luận.

12* Nén một nguồn nhiệt một chất khí lí tưởng

Lấy lại bài tập 11 (kể cả các giá trị số) với giả thiết rằng các thành xylanh là thấu nhiệt. Không khí của xylanh chịu biến đổi đơn nhiệt vì nó chỉ trao đổi nhiệt với không khí bên ngoài mà nhiệt độ T_0 xem như không đổi. ở trạng thái ban đầu, không khí bị đóng kín trong xylanh ở trạng thái (P_1, T_0, h_1).

1) Đặt lên pittông khối lượng M_0 . Sau một thời gian khí trong bình ở nhiệt độ T_0 và pittông ổn định ở độ cao h_3 kể từ đáy bình.

Tính công W_T trao đổi giữa không khí bên trong và môi trường bên ngoài cũng như trạng thái cuối (P_2, T_0, h_3). Thực hiện áp dụng số.

2) Người ta lần lượt đặt lên pittông các khối lượng m ($m \ll M_0$) và mỗi lần đặt, chờ cho nhiệt độ bên trong ổn định (ở giá trị T_0) và chờ cho pittông đứng yên: thao tác như vậy cứ lặp lại cho đến khi tải tổng cộng bằng M_0 . Tính công W'_T trao đổi cũng như trạng thái cuối (P_2, T_0, h'_3).

Thực hiện áp dụng số và so sánh những kết quả có được với kết quả ở câu hỏi 1) Kết luận.

13* Nạp đầy một bình ban đầu là chân không

Một bình thể tích V_1 đóng kín bởi một cái van mà thành bình (cũng như cái van) được giả thiết là không thấu nhiệt và ban đầu là chân không.

Bình được đặt trong không khí chung quanh (xem như là khí lí tưởng) ở nhiệt độ T_0 và áp suất P_0 .

Mở van ra, không khí nhanh chóng vào bình, đóng van lại khi cân bằng áp suất được thực hiện. Sau một thời gian, khí trong bình đạt được trạng thái cân bằng ở nhiệt độ T_1 .

Tính T_1 cũng như biến thiên nội năng ΔU của không khí vào bình theo các hàm của các dữ liệu cho biết và tỉ số γ của nhiệt dung đẳng áp và nhiệt dung đẳng tích.

Cho biết: $P_0 = 10^5 \text{Pa}$; $V_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{m}^3$, $T = 293 \text{K}$ và $\gamma = 1,4$

14* Áp suất trong một bong bóng xà phòng

Một bong bóng xà phòng hình cầu bán kính r chứa không khí áp suất P . Không khí chung quanh ở áp suất P_e .

Người ta thừa nhận rằng sức căng mặt ngoài cần thiết để tăng mặt cầu S của lớp nước xà phòng một lượng dS có thể viết dưới dạng:

$$\delta W = 2AdS,$$

A là một hệ số đặc trưng của nước xà phòng mà ta xem là không đổi trong bài toán này.

Biểu diễn theo hai cách khác nhau công δW trao đổi giữa bong bóng (nghĩa là hệ gồm có không khí bên trong và lớp nước xà phòng) và môi trường ngoài (nghĩa là không khí chung quanh) khi bán kính r của bong bóng thay đổi dr . Rút ra hệ thức giữa các áp suất P và P_e và các tham số r và A . So sánh sự khác nhau giữa áp suất $(P - P_e)$ và ở áp suất khí quyển $P_e = 10^5 \text{Pa}$ đối với $A = 2 \cdot 10^{-2} \text{Nm}^{-1}$ và $r = 1 \text{cm}$. Kết luận.

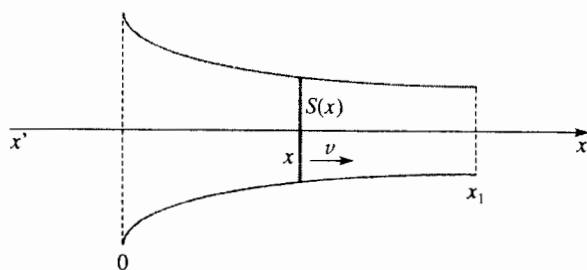
15** Sự lưu thông của chất khí qua một ống gió (tuye)

Ta nghiên cứu sự lưu thông ổn định của chất khí trong một ống gió (tuye) nằm ngang tròn xoay

quanh trục ($x'x$). Diện tích tiết diện thẳng của tuye $S(x)$ thay đổi dọc theo ($x'x$). Sự lưu thông xảy ra không có ma sát lên thành bình. Tất cả các hạt của chất khí nằm ở lát cắt dày dx toạ độ x đều cùng vận tốc $v(x)$.

$U(x)$, $H(x)$, $P(x)$, $T(x)$ và $u(x)$

tương ứng là nội năng, entanpi, áp suất, nhiệt độ và thế tích riêng. $U(x)$ và $H(x)$ là ứng với một mol khí có khối lượng mol M . U_0 , H_0 , P_0 , T_0 và u_0 là những biến trạng thái của chất khí ở đầu vào tuye (hoành độ $x = 0$) diện tích là S_0 ; U_1 , H_1 , P_1 , T_1 và u_1 là ứng với ở đầu ra tuye toạ độ x_1 và diện tích S_1 .



1) Chứng tỏ rằng khi áp dụng nguyên lí thứ nhất nhiệt động học đối với một mol khí đang lưu thông giữa hoành độ 0 và hoành độ x có thể viết là:

$$\left| H(x) + \frac{1}{2} Mv^2(x) \right| - \left| H_0 + \frac{1}{2} Mv^2(0) \right| = Q(x),$$

ở đây $Q(x)$ là lượng nhiệt nhận bởi mol khí giữa các toạ độ 0 và x .

2) Sự lưu thông là khá nhanh, không có trao đổi nhiệt nào xảy ra $Q(x) = 0$. Biến đổi mà mỗi mol khí phải chịu được xem là đoạn nhiệt và chậm. Chứng tỏ rằng trong trường hợp này:

$$\frac{1}{2} v^2(x) - \frac{1}{2} v^2(0) = - \int_0^x \frac{P(x)}{P_0} dx.$$

3) Chất khí dùng là khí tưởng.

Ta kí hiệu $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ và $v_0 = v(0)$.

Xác định tốc độ thổi ra v_1 của khí của tuý theo hàm của v_0 , γ , T_0 , M hằng số khí lí tưởng R và tỉ số $a = \frac{P_1}{P_0}$.

4) Tính v_1 , u_1 và T_1 .

Cho biết: $\gamma = 1,3$; $P_0 = 1,25 \cdot 10^5 \text{Pa}$; $P_1 = 10^5 \text{Pa}$; $T_0 = 300 \text{K}$; $M = 44 \text{g mol}^{-1}$; $R = 8,32 \text{JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $v_0 = 0$

5) Để đơn giản cách viết, ta kí hiệu S là diện tích, P là áp suất, u là thể tích riêng, v là vận tốc và T là nhiệt độ ở hoành độ x . Ở hoành độ $x + dx$, các giá trị đó trở thành $S + dS$, $P + dP$, $u + du$, $v + dv$ và $T + dT$.

a) Dòng chảy là dừng: lưu lượng riêng (nghĩa là khối lượng khí đi qua một tiết diện của ống trong một đơn vị thời gian) là không đổi với mọi x . Từ đó suy ra:

$$\frac{dS}{S} = \frac{du}{u} - \frac{dv}{v}.$$

b) Dòng chảy luôn luôn là đoạn nhiệt và chất khí là lí tưởng. Vận tốc âm trong chất khí bằng:

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

và ta gọi số MACH là tỉ số $m = \frac{v}{c}$.

Sử dụng hệ thức đã chứng minh ở 2), hãy chứng tỏ:

$$\frac{dS}{S} + (1-m^2) \frac{dv}{v} = 0.$$

c) Từ đó hãy suy ra dạng hình học (ở hoành độ x) của ống nếu ta muốn vận tốc khí tăng theo x trong hai trường hợp sau: $v < c$ và $v > c$.

16 * Đo nhiệt dung riêng của một chất khí ở áp suất không đổi

Ở áp suất không đổi, người ta thiết lập một dòng khí trong một ống xoắn bằng kim loại, có lưu lượng riêng D (D biểu thị khối lượng khí đi qua một tiết diện của ống trong một đơn vị thời gian). Ống xoắn được nhúng trong một bình nhiệt lượng kế chứa đầy nước, có nhiệt dung toàn phần C (nhiệt dung này bao gồm cả nước, bình nhiệt lượng kế và các phụ tùng kèm theo). Chất khí, lúc đầu được nung nóng trong một cái lò, đi vào bình nhiệt lượng kế ở nhiệt độ T_1 . Ở chế độ chảy dừng, chất khí ra khỏi bình nhiệt lượng kế ở nhiệt độ T_2 .

1) Khi ngắt dòng khí, ta thấy nhiệt độ T của bình nhiệt lượng kế giảm, điều này chỉ rõ có "sự dãn nhiệt"; ta thừa nhận rằng độ mất mát nhiệt trong một đơn vị thời gian tỉ lệ với độ chênh lệch nhiệt độ ($T - T_0$) giữa nhiệt độ T của bình nhiệt lượng kế với nhiệt độ T_0 (giả sử không đổi) của môi trường bên ngoài (gọi k là hệ số tỉ lệ), hãy xác định quy luật biến thiên của nhiệt độ T của bình nhiệt lượng kế theo thời gian t , theo C , k , T_0 và T_2 .

2) Tính giá trị của nhiệt dung riêng đẳng áp C_p của chất khí theo k , D , T_0 , T_1 và T_2 .

3) Áp dụng bằng số

Cho $C = 4 \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ và $D = 0,47 \text{g} \cdot \text{s}^{-1}$.

Người ta đo được các nhiệt độ $T_0 = 293 \text{K}$, $T_1 = 273 \text{K}$ và $T_2 = 310 \text{K}$. Hãy xác định giá trị bằng số của hệ số k biết rằng 10 phút sau khi cắt dòng khí, nhiệt độ T của bình nhiệt lượng kế đã giảm đi 2K .

Từ đó suy ra nhiệt dung c_p của chất khí (cacbon dioxyt)

LỜI GIẢI

1

Các thao tác	Các kết luận
Thao tác 1	Độ chênh độ cao h_1 của áp kế nước là vài centimet, vậy áp suất dư trong bình là nhỏ: một áp suất 1000 milibar tương ứng với 10m nước, áp suất dư là vào khoảng vài milibar ($1 \text{ milibar} = 10^{-3} P_0$)
Thao tác 2	Các trao đổi nhiệt qua thủy tinh là khá chậm, ta có thể ước tính trong khoảng vài giờ, toàn bộ có nhiệt độ T của khoang (đặc biệt là chất khí trong bình)
Thao tác 3	Khí mở vòi, vì lúc đầu đã có sự nén nhẹ, nên khí thoát ra khỏi bình. Ta hãy để ý tới khí còn lại trong bình: khí này đã bị dãn. Trong quá trình dãn nhanh này, không có một sự vận chuyển nhiệt nào xảy ra. áp suất dư là nhỏ, chất khí trong bình dãn đoạn nhiệt, trong quá trình này trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại vẫn tồn tại. Trong quá trình dãn này, nhiệt độ của chất khí giảm. Trong quá trình của thao tác này, chỉ số h của áp kế nước triệt tiêu.
Thao tác 4	Sự đóng khóa tức thời cho phép giữ lại khối lượng khí trong bình. Chỉ số của áp kế vẫn luôn luôn bằng không. Nhiệt độ của chất khí là không đổi.
Thao tác 5	Khí còn lại trong bình sẽ nóng lên. Sự trao đổi nhiệt qua thủy tinh là chậm, có thể ước lượng khoảng vài giờ, toàn bộ lại trở về nhiệt độ T của khoang (đặc biệt là chất khí trong bình). Sự biến đổi này được thực hiện ở áp suất không đổi.
Thao tác 6	Áp suất dư của khí sẽ nhỏ hơn là trong trường hợp đầu: thực vậy, trong cùng một thể tích, vật chất ít hơn và nhiệt độ giống nhau, áp suất nhất thiết phải nhỏ hơn.
Kết luận: chất khí (ở nhiệt độ T) còn lại ở trong bình đã chịu một sự dãn đoạn nhiệt, rồi đến quá trình nung nóng đẳng tích tới nhiệt độ T. Trong quá trình biến đổi này, ta đã qua một dãy liên tục các trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại.	

2) 1) Nếu bỏ qua mọi ma sát, và áp dụng định lý động năng (cơ năng) cho hòn bi giữa thời điểm ném hòn bi và thời điểm hòn bi đạt độ cao cực đại, ta có:

$$h_o = \frac{v_o^2}{2g}$$

2) Nếu có tính đến các lực ma sát, thì định lý động năng (cơ năng) áp dụng cho hòn bi cũng giữa các thời điểm như trên, được viết là:

$$\Delta(\mathcal{E}_K + \mathcal{E}_{P_{ext}}) = W_{ma \text{ sát}},$$

$$\text{hay} \quad -\frac{1}{2}mv_o^2 + mgh = W_{ma \text{ sát}}.$$

Vẫn giữa các thời điểm trên, ta hãy áp dụng nguyên lý thứ nhất (nhiệt động học) cho hệ cô lập tạo bởi hòn bi và bầu không khí xung quanh:

$$-\frac{1}{2}mv_o^2 + mgh + \Delta U_{h\grave{a}} + \Delta U_{kh\grave{o}ng \text{ khí}} = 0 \text{ với } \Delta U_{h\grave{a}} = mc\Delta T.$$

Đồng nhất hai hệ thức thu được, ta có:

$$mc\Delta T + \Delta U_{kh\grave{o}ng \text{ khí}} = -W_{ma \text{ sát}};$$

biết rằng $mc\Delta T = \Delta U_{kh\grave{o}ng \text{ khí}} = -\frac{1}{2}W_{ma \text{ sát}}$, ta được:

$$\Delta T = \frac{1}{2c} \left(\frac{v_o^2}{2} - gh \right) = \frac{g}{2c} (h_o - h)$$

3) Hãy cẩn thận với đơn vị! $h_o = 5,097m$; $\Delta T = 1,2.10^{-3}K$.

Độ biến thiên nhiệt độ của hòn bi là không đáng kể.

3) Áp dụng nguyên lý thứ nhất cho hệ khí giữa trạng thái đầu và trạng thái cuối:

$$U_2 - U_1 = W + Q.$$

Gọi n là lượng vật chất của chất khí, thì nhiệt dung $nC_{V,m}$ của khí lý tưởng bằng:

$$nC_{V,m} = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

và độ biến thiên nội năng

$$U_2 - U_1 = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1).$$

Ta đã tính trong tiết 3.3. của chương này, công do một chất khí trao đổi với môi trường bên ngoài trong quá trình biến đổi polytropic

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{k-1}, \text{ hay } W = \frac{nR}{k-1} (T_2 - T_1).$$

Từ đó ta suy ra nhiệt lượng trao đổi Q :

$$Q = (U_2 - U_1) - W = nR \frac{k-\gamma}{(\gamma-1)(k-1)} (T_2 - T_1).$$

Biết rằng $\gamma > 1$, ta nhận thấy:

• Độ biến thiên nhiệt độ $\Delta T = T_2 - T_1$ của chất khí và Q là ngược dấu khi $1 < k < \gamma$;

• ΔT và Q là cùng dấu nếu $k < 1$ hoặc nếu $k > \gamma$.

Ngoài ra, ta hãy xác định dấu của ΔT theo k , ta có:

$$nRT_2 = P_2 V_2 = P_2 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{k}} V_1 = P_1 V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-k}{k}} = nRT_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-k}{k}}.$$

Trong một sự giãn khí, áp suất giảm $P_2 < P_1$, từ đó ta suy ra:

• Với $k > 1$, $\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-k}{k}} < 1$ và $T_1 > T_2$: $\Delta T < 0$;

• Với $k < 1$, $\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-k}{k}} > 1$ và $T_1 < T_2$: $\Delta T > 0$.

Cuối cùng, sắp xếp lại các kết quả, ta có:

a) Với $k < 1$, nhiệt trao đổi Q là dương (chất khí thu nhiệt) và ΔT là dương (chất khí nóng lên).

b) Với $1 < k < \gamma$, nhiệt trao đổi Q là dương và ΔT là âm (chất khí lạnh đi).

c) Với $k > \gamma$, nhiệt trao đổi Q là âm (chất khí tỏa nhiệt ra môi trường bên ngoài) và ΔT là âm.

Ta đã biểu diễn các kết quả này trên hình vẽ (toạ độ CLAPEYRON); ta nhớ lại rằng:

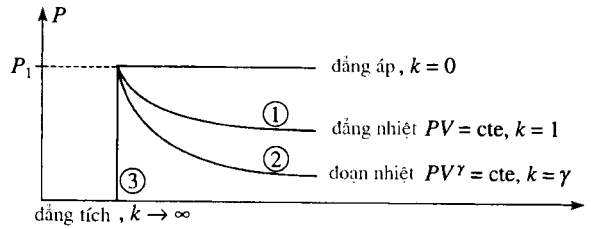
• $k = 1$ tương ứng với một phép biến đổi đẳng nhiệt, biểu thức $W = \frac{\Delta(P\gamma)}{k-1}$ không áp dụng được,

vì $\Delta U = 0$ (định luật thứ nhất của JOULE); ta phải trở lại công thức $\delta W = -PdV$ để tính W và Q ;

• $k = \gamma$ tương ứng với một sự biến đổi đoạn nhiệt;

• $k = 0$ tương ứng với quá trình biến đổi đẳng áp;

• $k \rightarrow \infty$ tương ứng với quá trình biến đổi đẳng tích;



4 1) a) ở đầu chu trình thứ k của pittông, pittông ở phía phải; van S_2 sẽ đóng.

Bình chứa n_{k-1} mol không khí ở áp suất P_{k-1} và nhiệt độ T :

$$P_{k-1} V_o = n_{k-1} RT.$$

Xylanh chứa một thể tích không khí v , ở áp suất P_{k-1} và nhiệt độ T , số mol n_o tương ứng cho bởi:

$$P_{k-1} v = n_o RT.$$

Khi đó pittông dịch chuyển về phía trái, hai van đang đóng; S_1 mở khi áp suất trong xylanh đạt tới giá trị P_o . ở thời điểm này, thể tích V_1 chiếm bởi không khí được xác định bởi $P_o V_1 = n_o RT$, hay là:

$$P_{k-1} v = P_o V_1.$$

Trong pha hút khí, áp suất P_o giữ không đổi và số mol không khí n đi vào xylanh cho bởi:

$$nRT = P_o(V - V_1); \text{ hay: } nRT = P_o V - P_{k-1} v.$$

S_1 đóng; pittông dịch chuyển về phía phải, không khí bị nén trong xylanh.

Khi áp suất đạt tới giá trị P_{k-1} , S_2 mở, ở thời điểm đó thể tích V_2 của không khí trong xylanh được xác định bởi:

$$P_{k-1} V_2 = (n + n_o) RT = P_o V (1)$$

Sau đó, không khí bị nén lại ở trong bình cho tới khi pittông ở cuối hành trình: áp suất trong bình và xylanh khi đó bằng P_k với:

$$(n - n_o) RT + n_{k-1} RT = P_k (V_o + v),$$

từ đó: $P_o V - P_{k-1} V_o = P_k (V_o + v)$ và

$$P_k = P_o \frac{V}{V_o + v} + P_{k-1} \frac{V_o}{V_o + v}.$$

Ta lần lượt thu được các áp suất:

$$P_o$$

$$P_1 = P_o \frac{V}{V_o+v} + P_o \frac{V_o}{V_o+v}$$

$$P_2 = P_o \frac{V}{V_o+v} + P_1 \frac{V_o}{V_o+v}$$

.....

$$P_k = P_o \frac{V}{V_o+v} + P_{k-1} \frac{V_o}{V_o+v}$$

Lần lượt khử $P_{k-1}, P_{k-2}, \dots, P_1$, ta thu được:

$$P_k = P_o \frac{V}{V_o+v} \left[1 + \frac{V_o}{V_o+v} + \left(\frac{V_o}{V_o+v} \right)^2 + \dots + \left(\frac{V_o}{V_o+v} \right)^{k-1} \right] + P_o \left(\frac{V_o}{V_o+v} \right)^k$$

mà ta có thể viết dưới dạng:

$$P_k = P_o \frac{V}{V_o+v} \left[\frac{1 - \left(\frac{V_o}{V_o+v} \right)^k}{1 - \frac{V_o}{V_o+v}} \right] + P_o \left(\frac{V_o}{V_o+v} \right)^k$$

$$\text{hay } P_k = P_o \frac{V}{v} \left[1 - \left(\frac{V_o}{V_o+v} \right)^k \right] + P_o \left(\frac{V_o}{V_o+v} \right)^k$$

b) Khi k trở nên rất lớn, P_k tiến tới giới hạn:

$$P = P_o \frac{V}{v}$$

Áp suất này được đạt tới khi van S_2 không mở nữa, ngay cả khi pittông ở cuối hành trình bên phải; để tìm lại hệ thức trên, ta chỉ cần viết lại hệ thức (1) (nó cho điều kiện mở của van S_2) với $V_2 = v$ và $P_{k-1} = P$, nghĩa là $Pv = P_o V$.

2) Ta giả thiết $v = 0$.

a) Lấy lại kết quả của câu hỏi 1a).

Biết rằng $\left(\frac{V_o}{V_o+v} \right)^k \approx 1 - k \frac{v}{V_o}$ khi v rất nhỏ, ta có:

$$P_k = P_o \left(1 - k \frac{v}{V_o} \right)$$

(hệ thức mà ta cũng có thể tìm lại được bằng một phép tính trực tiếp)

b) Ta hãy tính công của các áp lực trong chu trình thứ m của pittông. Công của áp lực khí quyển P_o bằng không vì trong một lần đi lại thể tích quét bởi pittông bằng không: $-P_o \Delta V - P_o(-\Delta V) = 0$. Trong xylanh, không khí chịu một sự biến đổi đẳng nhiệt:

• khi pittông dịch chuyển về phía trái, van S_1 luôn luôn mở (vì $v = 0$): không khí ulla vào trong xylanh ở áp suất không đổi P_o , thể tích của nó tăng lên V , từ đó:

$$W_{m1} = -P_o V = -nRT;$$

• khi pittông dịch chuyển về phía phải, không khí trong xylanh bị nén từ thể tích V đến thể tích V_2 (S_2 đóng), từ đó (vì $n_o = 0$):

$$W_{m2} = -RT \ln \frac{V_2}{V} = -P_o V \ln \frac{P_o}{P_{m-1}}$$

Tiếp sau đó (S_2 mở), không khí của xylanh và của bình chứa được nén lại từ thể tích $(V_o + V_2)$ tới thể tích V_o :

$$W_{m3} = -(n + n_{m-1})RT \ln \frac{V_o}{V_o + V_2} = -P_m V_o \ln \frac{P_{m-1}}{P_m}$$

Vậy tổng cộng lại, công của các áp lực đối với chu trình thứ m bằng:

$$W_m = W_{m1} + W_{m2} + W_{m3} = -P_o V \left(1 + \ln \frac{P_o}{P_{m-1}} \right) - P_m V_o \ln \frac{P_{m-1}}{P_m}$$

mà ta có thể viết dưới dạng:

$$W_m = V_o [P_m \ln P_m - P_{m-1} \ln P_{m-1} - (P_m - P_{m-1})(1 + \ln P_o)],$$

vì ta có:

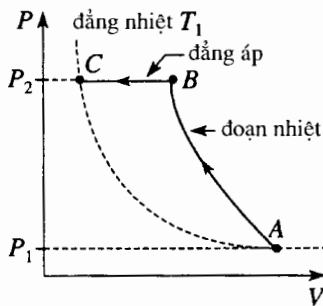
$$(n + n_{m-1})RT = P_o V + P_{m-1} V_o = P_m V_o.$$

Ta cũng có thể suy ra công W_k của các áp lực cho k lần đi và về của pittông:

$$W_k = \sum_{m=1}^k W_m = P_k V_o \ln \frac{P_k}{P_o} - (P_k - P_o) V_o.$$

Công W_k này tương ứng với công do động cơ của bơm cung cấp.

5) 1) Đường cong sau đây biểu thị sự biến đổi của một khí lí tưởng trong quá trình nén một tầng.



a) Đối với phép biến đổi đoạn nhiệt AB, bằng cách khử V giữa phương trình khí lí tưởng $\frac{PV}{T} = cte$ và

hệ thức $PV^\gamma = cte$, ta có thể suy ra một hệ thức giữa các thông số P và T :

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^\gamma} = cte, \text{ điều này dẫn tới}$$

$$T_2 = aT_1 \text{ với: } a = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

b) Ta hãy thử tính công W_T theo hai cách khác nhau:

• bằng một phép tính trực tiếp

Trong quá trình nén đoạn nhiệt AB, công W_1 trao đổi giữa khí lí tưởng và môi trường bên ngoài bằng (§4.3):

$$W_1 = U_B - U_A = C_{v,m}(T_2 - T_1) = \frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1).$$

Đối với phép biến đổi đẳng áp BC, công W_2 bằng:

$$W_2 = -P_2(V_C - V_B) = -R(T_1 - T_2),$$

từ đó, ta suy ra

$$W_T = W_1 + W_2 = \frac{R\gamma}{\gamma-1}(T_2 - T_1) = \frac{R\gamma}{\gamma-1}T_1(a-1).$$

• Từ một phép cân bằng năng lượng hoặc entanpi.

Đối với phép biến đổi đoạn nhiệt AB:

$$U_B - U_A = W_1.$$

Đối với phép biến đổi đẳng áp BC:

$$U_C - U_B = W_2 + Q_{P_2},$$

$$\text{với } H_C - H_B = Q_{P_2} = C_{p,m}(T_1 - T_2) = \frac{R\gamma}{\gamma-1}(T_1 - T_2).$$

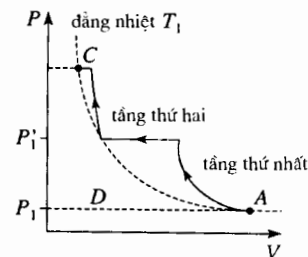
Mà đối với khí lí tưởng, ta có thể sử dụng định luật thứ nhất của JOULE:

$$U_C - U_A = 0$$

và ta tìm lại được:

$$W_T = W_1 + W_2 = -Q_{P_2} = -(H_C - H_B) = \frac{R\gamma}{\gamma-1}(T_2 - T_1).$$

2) a) Đường cong dưới đây biểu diễn sự biến đổi của khí lí tưởng trong quá trình nén hai tầng.



Sử dụng kết quả của câu hỏi thứ nhất cho:

• đối với tầng thứ nhất AD:

$$W'_{1T} = \frac{R\gamma}{\gamma-1}(T'_1 - T_1) = \frac{R\gamma}{\gamma-1}T_1(x-1),$$

$$\text{với } T'_1 = xT_1 \text{ và } x = b^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{P'_1}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

• Cho tầng thứ hai DC:

$$W'_{2T} = \frac{R\gamma}{\gamma-1}(T'_2 - T_1) = \frac{R\gamma}{\gamma-1}T_1(x'-1),$$

với $T'_2 = x'T_1$ và $x' = \left(\frac{P_2}{P'_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \frac{a}{x}$, từ đó tổng cộng lại, ta có:

$$W_T = W'_{1T} + W'_{2T} = \frac{R\gamma}{\gamma-1}T_1\left(x + \frac{a}{x} - 2\right).$$

b) Để so sánh các công W_T và W'_T , chỉ cần so sánh các giá trị của hàm số $f(x) = x + \frac{a}{x}$ với hằng số $(a+1)$ đối với x bao hàm giữa 1 và a . Ta có thể nghiệm thấy rằng $f(x)$ luôn luôn nhỏ hơn hoặc bằng $(a+1)$ trong miền xác định của x .

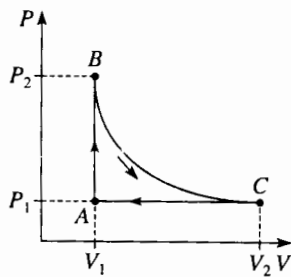
Quan sát các đường cong cũng cho phép ta trả lời câu hỏi này, nhưng đừng quên rằng công trao đổi trong một quá trình nén được biểu diễn bởi diện tích nằm dưới đường cong $P(V)$ biểu diễn sự biến đổi đang nghiên cứu.

c) Công W'_T là cực tiểu nếu hàm số $f(x)$ bản thân nó cũng cực tiểu, đó là trường hợp $x = \sqrt{a}$, khi đó công bằng:

$$W'_m = 2 \frac{R\gamma}{\gamma-1} T_1 (\sqrt{a}-1).$$

d) $\frac{W'_m}{W_T} = \frac{2(\sqrt{a}-1)}{a-1}$ hay $\frac{W'_m}{W_T} = 0,951$ đối với $a = 2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 1,219$.

61) Chu trình LENOIR được biểu diễn dưới đây:



2) Tính công trong quá trình của mỗi pha.

Pha đẳng tích AB: $W_{AB} = 0$

Pha đoạn nhiệt BC: $W_{BC} = U_C - U_B = C_{V,m}(T_3 - T_2) = \frac{R}{\gamma-1}(T_3 - T_2)$

Pha đẳng áp CA: $W_{CA} = -P_1(V_1 - V_2) = -R(T_1 - T_3)$, từ đó tổng cộng lại:

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = \frac{R}{\gamma-1} [(T_3 - T_2) + (\gamma-1)(T_3 - T_1)].$$

Công này là âm vì chu trình ABCA được vẽ theo chiều thuận: vậy hệ nghiên cứu rõ ràng tạo nên một động cơ cung cấp công cho bên ngoài.

3) Hiệu suất r của động cơ được xác định bởi:

$$r = \frac{\text{Công do động cơ cung cấp}}{\text{nhiệt do chất khí nhận được trong khi đốt cháy nhiên liệu}}$$

$$\text{nghĩa là: } r = \frac{-W}{Q_{AB}}.$$

Biết rằng $Q_{AB} = U_B - U_A = C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$, ta suy ra:

$$r = \frac{-(T_3 - T_2) - (\gamma-1)(T_3 - T_1)}{T_2 - T_1},$$

$$\text{hay } r = 1 - \gamma \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1} = 1 - \gamma \frac{\frac{T_3}{T_1} - 1}{\frac{T_2}{T_1} - 1}.$$

Thế mà đối với phép biến đổi đẳng áp CA, ta có thể viết:

$$\frac{T_3}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} = a$$

và đối với phép biến đổi đoạn nhiệt BC:

$$\frac{P_2 V_1}{T_2} = \frac{P_1 V_2}{T_3} \quad \text{và} \quad P_2 V_1^\gamma = P_1 V_2^\gamma$$

$$\text{dẫn tới: } \frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = a^{\gamma-1}, \text{ từ đó } r = 1 - \gamma \frac{a-1}{a^\gamma - 1}$$

Chú ý:

Trong một chu trình biến đổi, độ biến thiên nội năng của chất khí bằng không (tất nhiên, ta bỏ qua mọi động năng vĩ mô và mọi thế năng bên ngoài): khi đó, nguyên lý thứ nhất viết:

$$\Delta U = 0 = W + Q_{AB} + Q_{CA} \quad (\text{vì } Q_{BC} \text{ bằng không}).$$

Từ đó suy ra:

$$r = -\frac{W}{Q_{AB}} = 1 + \frac{Q_{CA}}{Q_{AB}},$$

dẫn ngay tới:

$$r = 1 + \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} \frac{T_1 - T_3}{T_2 - T_1} = 1 - \gamma \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}$$

$$\text{vì: } Q_{CA} = H_A - H_C = C_{P,m}(T_1 - T_3)$$

$$\text{và: } Q_{AB} = U_B - U_A = C_{V,m}(T_2 - T_1).$$

4) áp dụng bằng số: $r = 0,30$.

7) 1) Một chất khí đang bị nén nhẹ, khi mở vòi, một lượng khí nhỏ thoát ra khỏi bình cho tới khi áp suất trong bình bằng áp suất khí quyển P_o . Pha này được tiến hành rất nhanh và ta có thể coi những sự trao đổi nhiệt không có thời gian để xảy ra; vì vậy ta giả thiết chất khí còn lại ở trong bình chịu một quá trình giãn đoạn nhiệt. Ngoài ra, lại có $p_1 \ll P_o$. Chất khí trong bình thường xuyên ở trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại. Trước khi mở khoá, bình chứa n_o mol khí trong trạng thái

$$A(P_o + p_1, T_o, V_1).$$

Sau khi mở khoá, bình chứa $(n_o - n)$ mol khí trong trạng thái:

$$B(P_o, T_o - \theta, V_o)$$

với $n \ll n_o$ và $\theta \ll T_o$.

Sau khi đóng khoá, chất

khí ở trong bình chịu một sự nung nóng đẳng tích (có sự trao đổi nhiệt qua thành bình), trạng thái cuối cùng của nó C được đặc trưng bởi $(P_o + p_2, T_o, V_o)$ với $p_2 \ll P_o$.

Sự biến đổi này được biểu diễn trên hình vẽ, V_1 biểu thị thể tích ban đầu do $(n_o - n)$ mol khí còn lại trong bình khi mở khoá R chiếm và chịu một quá trình biến đổi đoạn nhiệt.

2) Hãy xét hệ kín tạo bởi $(n_o - n)$ mol khí còn lại ở trong bình. Ta có thể viết:

• đối với quá trình biến đổi đoạn nhiệt AB:

$$(P_o + p_1) V_1^\gamma = P_o V_o^\gamma.$$

$$\text{Biết rằng: } n_o - n = \frac{(P_o + p_1) V_1}{T_o} = \frac{P_o V_o}{T_o - \theta},$$

ta có thể khử V_1 và V_o và thu được:

$$(P_o + p_1)^{1-\gamma} T_o^\gamma = P_o^{1-\gamma} (T_o - \theta)^\gamma$$

Ngoài ra, vì $p_1 \ll P_o$ và $\theta \ll T_o$, hệ thức trên dẫn tới:

$$(1-\gamma) \frac{p_1}{P_o} = -\gamma \frac{\theta}{T_o};$$

• đối với quá trình nung nóng đẳng tích BC:

$$P_o V_o = (n_o - n) R (T_o - \theta),$$

$$(P_o + p_2) V_o = (n_o - n) R T_o,$$

$$\text{từ đó } \frac{P_o}{T_o - \theta} = \frac{P_o + p_2}{T_o}, \text{ và vì}$$

$$p_2 \ll P_o, \theta \ll T_o; \frac{\theta}{T_o} = \frac{p_2}{P_o}$$

• như vậy, bằng cách khử $\frac{\theta}{T_o}$ ở hai phương trình

thu được, ta suy ra:

$$(1-\gamma) \frac{p_1}{P_o} = -d\gamma \frac{p_2}{P_o},$$

$$\text{từ đó: } \gamma = \frac{p_1}{p_1 - p_2} = \frac{h_1}{h_1 - h_2} \text{ hay } \gamma = 1.36.$$

Chú ý:

Thí nghiệm của CLÉMENT và DÉSORMES cho những kết quả ít chính xác. Hiện nay các sự xác định γ được tiến hành từ phép đo vận tốc âm trong chất khí đang xét.

8) 1) a) Ta giả thiết trong mỗi khoang, chất khí biến đổi chậm chạp, ở mọi thời điểm, các áp suất ở mỗi phía của pittông đều giống nhau. Trong trạng thái cuối:

$$P_f = \frac{RT_1}{V_A} = \frac{RT_o}{V_B}.$$

Biết rằng $V_A + V_B = 2V_o$, từ trên ta suy ra:

$$V_A = V_o \frac{2T_1}{T_o + T_1} \text{ và } V_B = V_o \frac{2T_o}{T_o + T_1},$$

$$\text{và do đó: } P_f = \frac{R(T_o + T_1)}{2V_o}$$

b) Ta hãy xác định các độ biến thiên nội năng của chất khí:

$$\bullet \text{ chứa trong khoang A: } \Delta U_A = C_{V,m}(T_1 - T_o) = \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_o);$$

$$\bullet \text{ chứa trong khoang B: } \Delta U_B = 0$$

$$\bullet \text{ chứa trong cả hai khoang: } \Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_o).$$

c) Ta có thể coi chất khí B chịu một sự biến đổi chậm đẳng nhiệt ở nhiệt độ T_o , từ đó:

$$W = RT_o \ln \frac{P_f}{P_o} = RT_o \ln \left(\frac{T_o + T_l}{2T_o} \right).$$

Áp dụng nguyên lí thứ nhất cho khí B:

$$\Delta U_B = W - Q_1$$

(cẩn thận về dấu: Q_1 do bình điều nhiệt nhận được).

Từ đó, ta suy ra:

$$Q_1 = -\Delta U_B + W = +W = RT_o \ln \left(\frac{T_o + T_l}{2T_o} \right)$$

d) Bây giờ ta áp dụng nguyên lí thứ nhất cho khí A (vẫn luôn luôn cẩn thận với dấu của các sự trao đổi)

$$\Delta U_A = -W + Q_2,$$

từ đó:
$$Q_2 = \frac{R}{\gamma - 1} (T_l - T_o) + RT_o \ln \left(\frac{T_o + T_l}{2T_o} \right).$$

2) a) Ta có thể giả thiết khí A chịu sự biến đổi đoạn nhiệt chậm (cân bằng nội tại); ta đã thấy ở tiết 4.3 của bài giảng là khi đó P và V được liên hệ với nhau bởi:

$$PV^\gamma = cte = P_f V_A^\gamma = P'_f V_o^\gamma,$$

vì trong trạng thái cuối, khí A chiếm thể tích V_o ở áp suất P'_f .

Từ đó, ta suy ra:

$$P'_f = P_f \left(\frac{V_A}{V_o} \right)^\gamma = \frac{R(T_o + T_l)}{2V_o} \left(\frac{2T_l}{T_o + T_l} \right)^\gamma.$$

b) Các khí A và B mỗi khí chiếm cùng một thể tích V_o , dưới cùng một áp suất P'_f , vì vậy chúng có cùng một nhiệt độ:

$$T_A = T_B = \frac{P'_f V_o}{R} = \frac{T_o + T_l}{2} \left(\frac{2T_l}{T_o + T_l} \right)^\gamma.$$

c) Các độ biến thiên năng lượng của các khí A và B cho bởi định luật JOULE:

$$\Delta U'_A = \frac{R}{\gamma - 1} (T_A - T_l),$$

$$\Delta U'_B = \frac{R}{\gamma - 1} (T_A - T_o)$$

từ đó
$$\Delta U' = \Delta U'_A + \Delta U'_B = \frac{R}{\gamma - 1} (2T_A - T_o - T_l)$$

d) Toàn bộ hệ hai khí, có thể tích không đổi, không trao đổi một công nào với ngoại vi. Nó nhận được sự chuyển nhiệt Q_3 từ điện trở đốt nóng thứ hai, từ đó:

$$Q_3 = \Delta U' = \frac{R}{\gamma - 1} (T_o + T_l) \left[\left(\frac{2T_l}{T_o + T_l} \right)^\gamma - 1 \right].$$

9) 1) Khi pittông cân bằng, ta có:

$$P_l = P_o + \frac{M_o g}{S}.$$

2) Gọi x là độ dịch chuyển của pittông đối với vị trí cân bằng ban đầu (khi còn chưa đặt khối lượng m). Ta có thể giả thiết:

- áp suất của không khí bên ngoài là không đổi và bằng P_o ;

- Không khí ở bên trong luôn luôn ở trạng thái (chuẩn) cân bằng nhiệt động nội tại ở áp suất P , thoả mãn $PV^\gamma = cte$ (biến đổi chậm đoạn nhiệt, vì $m \ll M$); dẫn đến:

$$P = \frac{P_l h^\gamma}{(h+x)^\gamma} = P_l \left(1 - \gamma \frac{x}{h} \right).$$

Áp dụng hệ thức cơ bản của động lực học cho toàn bộ hệ (khối lượng $m + \text{pittông}$):

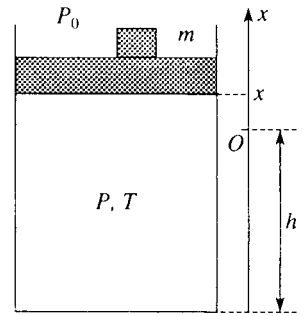
$$(M_o + m) \ddot{x} = -P_o S - (M_o + m)g + PS,$$

từ đó:

$$(M_o + m) \ddot{x} = -mg - \gamma P_l S \frac{x}{h}$$

và dựa vào các điều kiện ban đầu ($x = 0, \dot{x} = 0$):

$$x = -\frac{hmg}{\gamma P_l S} (1 - \cos \omega t).$$



Pittông thực hiện các dao động hình sin có mạch số:

$$\omega = \sqrt{\frac{\gamma P_1 S}{h(M_o + m)}} \quad \text{và có chu kỳ} \quad T = \frac{2\pi}{\omega}.$$

Trong mô hình tính toán này, ta thấy pittông dao động không ngừng. Thực tế, các ma sát, không thể tránh khỏi, sẽ làm cho chuyển động của pittông tắt dần rồi ngừng hẳn.

10 1) Chất khí tuân theo định luật thứ nhất của JOULE: vì phân của nội năng bằng:

$$dU = nC_{V,m}dT.$$

Ta hãy tính entanpi của chất khí này:

$$H = U + PV = U + n(RT + bP),$$

từ đó, lấy vi phân:

$$dH = n(C_{V,m} - R)dT + nb dP.$$

$$\text{Suy ra: } C_{P,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_{V,m} + R.$$

Như vậy, ta thấy $C_{P,m}$ và $C_{V,m}$ thỏa mãn hệ thức MAYER (giống như các nhiệt dung của khí lí tưởng).

2) Sự dẫn khí của JOULE - THOMSON là sự dẫn đẳng entanpi. Với một mol khí, ta có:

$$\Delta H = C_{P,m}dT - b(P_2 - P_1) = 0$$

(vì hệ thức MAYER kéo theo $C_{P,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ không phụ thuộc nhiệt độ), từ đó:

$$\Delta T = \frac{b}{C_{P,m}}(P_2 - P_1).$$

3) Áp dụng bằng số: $\Delta T = 1,2K$.

11 1) Trạng thái cân bằng ban đầu:

$$P_1 = P_o - \frac{M_o g}{S}, V_1 = Sh_1, T_1.$$

Trạng thái cân bằng cuối: $P_2 = P_o - 2 \frac{M_o g}{S}$, từ đó

$$V_2 = Sh_2, T_2.$$

Đọc giả nên đọc lại tiết 3.2 của chương này. Trong quá trình biến đổi này, áp suất là không xác định: môi trường bên ngoài (nghĩa là không

khí bên ngoài + pittông + gia trọng) tác dụng lên không khí chứa trong xylanh một áp suất P_2 (mà ta có thể giả thiết không đổi).

$$W = -P_2(V_2 - V_1).$$

Áp dụng nguyên lí thứ nhất cho chất khí ở bên trong giữa trạng thái đầu và trạng thái cuối:

$$U_2 - U_1 = W, \text{ vì } Q = 0.$$

Biết rằng không khí được coi như một chất khí lí tưởng, nên ta có thể viết:

$$U_2 - U_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$$

từ đó, ta suy ra:

$$\frac{nR}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - \frac{P_2}{P_1}T_1).$$

$$\text{và: } T_2 = T_1 \frac{\left(1 - (\gamma - 1) \frac{P_2}{P_1}\right)}{\gamma},$$

$$\text{rồi: } h_2 = h_1 \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} = h_1 \frac{\left[\frac{P_1}{P_2} + (\gamma - 1)\right]}{\gamma}.$$

$$P_1 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}; P_2 = 1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}; T_2 = 307,8K; h_2 \approx 0,9405m; W = +7,14 \cdot 10^2 J$$

2) Trong quá trình biến đổi của không khí, pittông ở trong trạng thái cân bằng (không khí ở áp suất P), ta thêm vào trên pittông một gia trọng nhỏ m ($m \ll M_o$). Pittông đi xuống, dao động rồi đi đến ổn định (do tính nhớt nội tại của không khí) ở một vị trí cân bằng mới, gần với vị trí trước. Mặc dầu có hiện tượng tiêu tán, ta vẫn giả thiết áp suất P của không khí trong mỗi giai đoạn của quá trình biến đổi vẫn hoàn toàn xác định, và vì vậy không khí chịu một phép biến đổi đoạn nhiệt chậm.

Ta đã thu được ở §4.3 của bài giảng

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2'^\gamma \quad \text{và} \quad W' = \frac{P_2 V_2' - P_1 V_1}{\gamma - 1},$$

$$h'_2 = h_1 \frac{P_1}{P_2} = 0,9397m;$$

$$T'_2 = T_1 \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{h'_2}{h_1} = 307,6K.$$

$$W' = 6,91 \cdot 10^2 J.$$

Như vậy ta thấy các giá trị này rất gần với các giá trị của câu hỏi thứ nhất (sự khác biệt tương đối là dưới 1/1000 đối với nhiệt độ T và độ sâu h ; vào cỡ 3% đối với công W). Một lần nữa ta nhấn mạnh vào điều mà ta đã lấy nhiều giả thiết vô cùng đơn giản hoá để giải bài toán: không có mặt của ma sát ở chỗ tiếp xúc pittông - xylanh, coi không khí là khí lí tưởng... Các kết quả này rất khó có thể xác minh bằng thí nghiệm vì hầu như không thể chế tạo được một cái bình có lắp pittông hoàn toàn không bị rò rỉ lại có thể trượt không ma sát.

12 Ta luôn luôn có: $P_1 = P_o + \frac{M_{os}}{S}$ và $P_2 = P_o + 2\frac{M_{os}}{S}$.

1) Đối với phép biến đổi đột ngột mạnh:

$$W = -P_2(V_3 - V_1),$$

và với khí lí tưởng $P_1V_1 = P_2V_3 = nRT_o$.

Từ đó ta suy ra $W_T = -P_1Sh_1\left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right)$ và $h_3 = h_1\frac{P_1}{P_2}$.

$P_1 = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $P_2 = 1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $h_3 = 0,917 \text{ m}$; $W_T = 10^3 \text{ J}$.

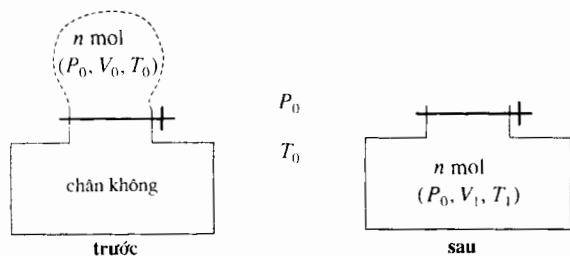
2) Đối với phép biến đổi chậm, vậy là đẳng nhiệt ở nhiệt độ T_o , phép tính công đã được thực hiện ở tiết 3.3. của chương này:

$$W_T = nRT_o \ln \frac{P_2}{P_1} = P_1Sh_1 \ln \frac{P_2}{P_1},$$

h_3 không đổi: $h'_3 = h_3$

$W'_T = 957 \text{ J}$. Ở đây cũng thế W_T và W'_T gần bằng nhau, sự khác biệt tương đối nhỏ hơn 5%.

13



Trong khi mở van, không khí tràn rất nhanh vào trong bình cho tới khi áp suất bằng P_o ; khi đó trong bình có $n \text{ mol}$.

Trước khi mở van, lượng không khí này chiếm thể tích V_o , ở nhiệt độ T_o và ở áp suất P_o với:

$$P_oV_o = nRT_o.$$

Lúc đóng van, lượng không khí này chiếm thể tích V_1 của bình chứa ở nhiệt độ T_o và ở áp suất P_o với:

$$P_oV_1 = nRT_1.$$

Sự biến đổi của lượng không khí này là đoạn nhiệt (không khí đi vào bình rất nhanh, không một sự trao đổi nhiệt nào có thời gian để thực hiện), nguyên lí thứ nhất dẫn tới:

$$\Delta U = W.$$

Nhẽ ra xác định trực tiếp công của các áp lực tác dụng lên không khí đi vào bình, thì đơn giản hơn ta xét công $(-W)$ của các áp lực tác dụng lên phần còn lại của khí quyển (lực và phản lực); phần còn lại của khí quyển có một thể tích tăng thêm V_o ở áp suất không đổi P_o , lúc thí nghiệm, từ đó:

$$-W = -P_oV_o.$$

Suy ra: $\Delta U = nC_{V,m}(T_1 - T_o) = P_oV_o$,

hay là: $n\frac{R}{\gamma-1}(T_1 - T_o) = nRT_o$, từ đó $T_1 = \gamma T_o$.

Khi đó, độ biến thiên năng lượng ΔU bằng:

$$\Delta U = P_oV_o = nRT_o = P_oV_1\frac{T_o}{T_1}, \text{ hay } \Delta U = \frac{P_oV_1}{\gamma}.$$

Áp dụng số: $T_1 = 410,2 \text{ K}$; $\Delta U = 0,36 \text{ kJ}$.

Chú ý:

Mặc dầu sự biến đổi của $n \text{ mol}$ là đoạn nhiệt, trong bất kỳ trường hợp nào, ta cũng không thể viết $PV^\gamma = cte$, thực vậy, sự biến đổi của hệ không phải là một dãy trạng thái cân bằng nội tại (P không xác định trong quá trình biến đổi).

14 Xét riêng rẽ:

- không khí ở bên trong:

$$\delta W_i = -PdV = -P4\pi r^2 dr$$

$$\text{vì } V = \frac{4}{3}\pi r^3;$$

- lớp nước xà phòng:

$$\delta W_s = 2AdS = 2A8\pi r dr; \text{ vì } S = 4\pi r^2;$$

ta thu được:

$$\delta W = \delta W_i + \delta W_s = -\left(P - \frac{4A}{r}\right)4\pi r^2 dr.$$

Xét toàn bộ bong bóng (không khí ở bên trong + lớp vỏ nước xà phòng), ta có:

$$\delta W = -P_e dV = -P_e 4\pi r^2 dr.$$

Sau đó, đồng nhất hai hệ thức, ta thu được:

$$P = P_e + \frac{4A}{r}.$$

$P - P_e = 8Pa$. Ta nhận thấy hiệu áp suất $P - P_e$ cực nhỏ so với áp suất khí quyển $P_e = 10^5 Pa$.

15 1) Lấy lại lập luận tương tự như ở tiết 5.2 của bài giảng (dẫn khí JOULE-THOMSON), đối với một khối lượng $dm = Mdn$ chất khí đi qua từ hoành độ O đến hoành độ x (chờ quên động năng), nguyên lý thứ nhất dẫn đến:

$$dn[U(x) + \frac{1}{2}Mv^2(x)] - dn[U(0) + \frac{1}{2}Mv^2(0)] = \delta W + \delta Q,$$

$$\text{với: } \delta W = -P(0)[-dnMu(0)] - P(x)[dnMu(x)].$$

Bằng cách đưa entanpi mol vào:

$$H = U + MPu$$

ta thu được, đối với một mol ($dn = 1$):

$$[H(x) + \frac{1}{2}Mv^2(x)] - [H(0) + \frac{1}{2}Mv^2(0)] = Q(x).$$

2) Khi một mol khí chịu một sự biến đổi chậm đoạn nhiệt nguyên tố, ta có:

$$dH = d(U + MPu) = (\delta Q - MPdu) + M(Pdu + u dP),$$

hay, vì $\delta Q = 0$: $dH = Mu dP$.

Và ta thấy lại đúng hệ thức đã nêu ra cho một đơn vị khối lượng khí:

$$\frac{1}{2}v^2(x) - \frac{1}{2}v^2(0) = - \int_{P_0}^{P(x)} u dP.$$

3) Đối với khí lí tưởng chịu một biến đổi chậm đoạn nhiệt, các thông số của khí đã biết ở mỗi thời điểm:

$$Pu^\gamma = cte = P_o u_o^\gamma,$$

Từ đó:

$$\int_{P_o}^{P_l} u dP = u_o (P_o)^\gamma \int_{P_o}^{P_l} P^{-\frac{1}{\gamma}} dP = \frac{\gamma}{\gamma-1} P_o u_o \left(a^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} - 1 \right)$$

$$\text{Biết rằng: } P_{H_2} = \frac{RT_o}{M}, \text{ ta suy ra: } v_l^2 = v_o^2 \frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{RT_o}{M} \left(a^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} - 1 \right).$$

4) Áp dụng hằng số: $v_l = 157 m.s^{-1}$

Từ $P_l u_l^\gamma = P_o u_o^\gamma$, ta rút ra $u_l = 0.54 m^3 kg^{-1}$ và

$$P_l u_l^\gamma = \frac{RT_l}{M} \quad \text{dẫn tới: } T_l = 285 K.$$

5) a) Khối lượng D đi qua một tiết diện S trong một đơn vị thời gian, trước khi đi qua nó nằm trong một hình trụ tiết diện S và dài v . Biết rằng khối lượng riêng của chất khí bằng

$$\frac{1}{u}, \text{ ta suy ra:}$$

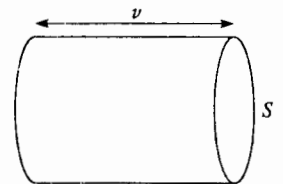
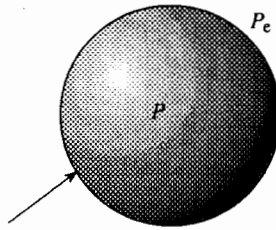
$$D = \frac{1}{u} v S.$$

Biết rằng ở chế độ ổn định, D là không đổi, không phụ thuộc x (nếu đây không phải là trường hợp có sự tích tụ khí tại một điểm): lấy vi phân lôgarít của lưu lượng D , ta thu được:

$$\frac{dS}{S} + \frac{dv}{v} - \frac{du}{u} = 0.$$

b) Tương tự, ta hãy tính:

• vi phân của $Pu^\gamma = cte$, cho $\frac{dP}{P} + \gamma \frac{du}{u} = 0$ (vi phân lôgarít);



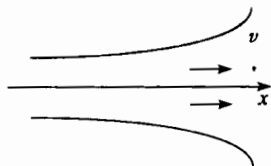
- vì phân của biểu thức thu được ở câu hỏi 2).
cho $v dv = -u dP$.

Từ đó, ta suy ra:

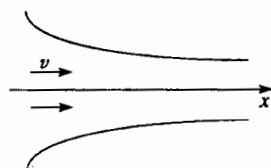
$$\frac{du}{u} = -\frac{1}{\gamma} \frac{dP}{P} = +v dv \frac{1}{\gamma P u} = +v dv \frac{M}{\gamma R T} = \frac{v dv}{c^2}$$

từ đó:
$$\frac{dS}{S} + (1-m^2) \frac{dv}{v} = 0.$$

c) Sau đó, nếu muốn vận tốc khí tăng theo x trong ống gió (tuye) ($dv > 0$), ta phải lấy:



- một ống gió phân kỳ đối với một dòng chảy siêu thanh $v > c$, $m > 1$, $dS > 0$, S phải tăng.



- một ống gió hội tụ đối với một dòng chảy khí động học hạ thanh: $v < c$, $m < 1$, $dS < 0$, S phải giảm.

16 1) Khi không có dòng khí, ta hãy thực hiện một phép cân bằng năng lượng giữa hai thời điểm gần nhau t và $t + dt$.

$$dH = \delta Q_P = C dT = -k(T - T_o) dt.$$

Dựa vào các điều kiện ban đầu lúc cắt dòng khí ($T = T_2$ ở $t = 0$) và lấy tích phân hệ thức trên ta thu được:

$$T = T_o + (T_2 - T_o) e^{-\frac{k}{C} t}$$

2) Khi có dòng khí, phép cân bằng năng lượng bây giờ viết (giả thiết khí đi ra ở nhiệt độ T của bình nhiệt lượng kế).

$$\Delta H = Q_P = C dT + D c_p (T - T_l) dt = -k(T - T_o) dt.$$

Ở chế độ dừng, nhiệt độ của bình nhiệt lượng kế ổn định ở nhiệt độ T_2 ($dT = 0$), từ đó :

$$D c_p (T_2 - T_l) dt = -k(T_2 - T_o) dt.$$

Từ đó, ta suy ra:

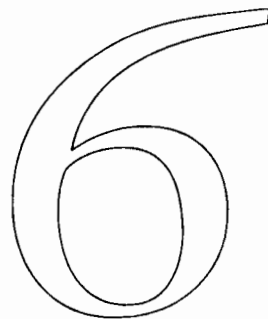
$$c_p = \frac{k(T_2 - T_o)}{D(T_l - T_2)}.$$

3) Áp dụng bằng số (cẩn thận về đơn vị)

$$k = \frac{C}{t} \ln \left(\frac{T_2 - T_o}{T_2 - \Delta T - T_o} \right) = 0,83 W.K^{-1}.$$

từ đó $c_p = 0,479 J.g^{-1}.K^{-1}$, hay $479 J.kg^{-1}.K^{-1}$.

NGUYÊN LÝ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC



Mở đầu

Nguyên lý thứ nhất đã cho phép thiết lập sự so sánh năng lượng giữa những trạng thái khác nhau của cùng một hệ; tuy nhiên vẫn không chỉ rõ được sự tiến hoá giữa hai trạng thái đã cho có thực sự xảy ra hay không.

Vậy nên, có một vài biến đổi không có một khả năng nào có thể xảy ra trong thực tế, vẫn có một sự cân bằng năng lượng phù hợp với nguyên lý thứ nhất. Vì vậy, ta buộc phải đưa ra, dưới dạng nguyên lý, một tiêu chuẩn cho sự tiến hoá của các hệ thực.

Ta sẽ chỉ giới hạn ở những hệ kín, không có phản ứng hoá học.

MỤC TIÊU

- Chỉ rõ sự cần thiết một tiêu chuẩn cho sự tiến hoá.
- Nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học. Entropi.
- Định nghĩa entropi.
- Ứng dụng của nguyên lý thứ hai.
- Định nghĩa thống kê của entropi.
- Nguyên lý thứ ba của nhiệt động lực học.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

- Khí lí tưởng.
- Nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học.

Sự tiến hoá của một hệ cô lập.

Tính không thuận nghịch

Trước hết ta cần nhớ: một hệ cô lập là một hệ kín (không trao đổi vật chất với bên ngoài) không trao đổi năng lượng (cơ năng, nhiệt...) với ngoại vi. Qua một vài ví dụ đơn giản, ta hãy làm rõ sự tiến hoá của một hệ cô lập và điều không thể xảy ra của một vài sự biến đổi.

1.1. Sự truyền nhiệt

Xét một hệ cô lập cấu tạo bởi hai vật (hệ toàn bộ là cô lập với môi trường bên ngoài). Gọi T_{1i} và T_{2i} là các nhiệt độ ban đầu tương ứng với những vật đó (h.1a). Qua thí nghiệm, ta quan sát thấy một sự truyền nhiệt giữa hai vật. Trạng thái cân bằng cuối cùng tương ứng với sự cân bằng nhiệt độ của hai vật (có sự đồng đều hoá chuyển động nhiệt) (h.1b).

Nội năng toàn phần không thay đổi, vì hệ toàn bộ là cô lập với môi trường bên ngoài.

Thế mà nguyên lý thứ nhất viết:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = Q_1 + Q_2 = 0$$

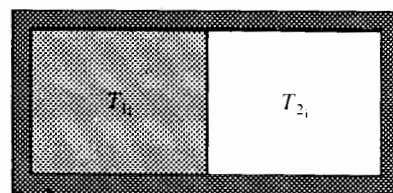
Hệ thức này không chỉ rõ được dấu của Q_1 và Q_2 ; ta biết rằng đã có sự trao đổi nhiệt ở trong hệ, nhưng chỉ có thí nghiệm mới chỉ rõ chiều của sự trao đổi này. Như vậy nguyên lý thứ nhất không ngăn cấm hệ lạnh hơn lại đạt được một nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ ban đầu của nó.

1.2. Sự chuyển thể tích

Xét một hệ cô lập gồm hai chất khí có bản chất giống nhau, ngăn cách nhau bởi một thành chuyển động, trong trạng thái ban đầu, bị chặn lại (h.2a) (thể tích toàn phần của hệ là không đổi).

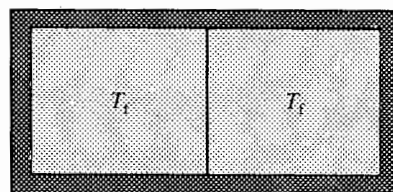
- Lượng vật chất của hai chất khí là giống nhau;
- Hai khí có cùng nhiệt độ;
- Trong trạng thái ban đầu, các chất khí chiếm những thể tích khác nhau dưới những áp suất khác nhau.

Khi thôi chặn và để thành tự do, thành dịch chuyển về phía ngăn có thể tích lớn. Như vậy sự tiến hoá của hệ được thực hiện

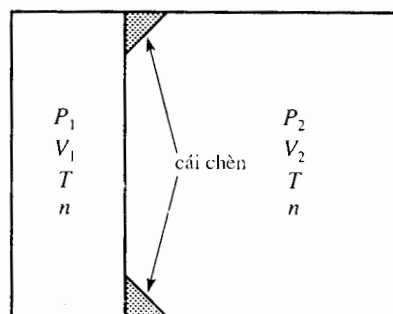


hệ toàn bộ cô lập với ngoại vi
(thông lượng nhiệt bằng không
và không có một công nào)

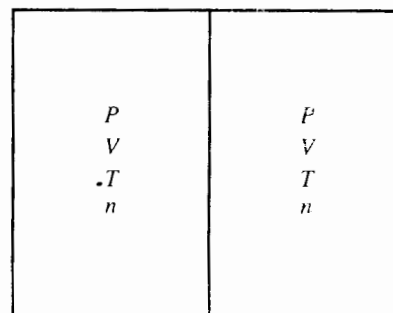
Hình 1a. Các hệ có tiếp xúc nhiệt, hệ toàn bộ cô lập $T_{1i} > T_{2i}$.



Hình 1b. Nhiệt độ cuối cùng T_f của hai hệ là giống nhau.



Hình 2a. Chỉ có nhiệt độ và lượng vật chất là giống nhau



Hình 2b. Những thể tích và áp suất giống nhau.

với thể tích toàn phần không đổi, nhưng với sự chuyển thể tích từ ngăn này sang ngăn khác. Thành ngăn sẽ dao động với một biên độ ngày càng nhỏ đi do có ma sát (ví dụ, các chất lưu ở bên trong hệ) cho tới khi dừng lại (h.2b). Một trạng thái cân bằng tương ứng với những áp suất giống nhau ở hai phía của vách ngăn, do đó tương ứng với các thể tích giống nhau.

Nếu không có sự can thiệp ở bên ngoài, một sự biến đổi đi từ trạng thái cuối có kèm theo sự tăng biên độ, về phương diện vật lí, là hoàn toàn không thể chấp nhận được.

1.3. Sự chuyển các hạt

Cho một hệ cô lập, cấu tạo bởi hai bình chứa ngăn cách nhau bởi một thành ngăn tháo lắp được. Bình thứ nhất chứa 10cm^3 nước và bình thứ hai chứa 10cm^3 dung dịch kali pemanganat (h.3a).

Bỏ thành ngăn ra. Trạng thái cân bằng cuối cùng tương ứng với sự đồng tính hoá hoàn toàn của hỗn hợp.

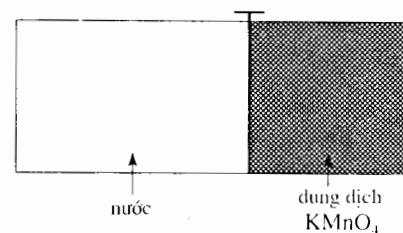
Trong sự tiến hoá này, sự phân bố hạt loại K^+ và MnO_4^- đã thay đổi: các hạt này đã khuếch tán từ những miền có mật độ lớn hơn vào phía có mật độ nhỏ hơn (X. chương 4). Màu sắc của iôn pemanganat cho phép nhìn thấy rất rõ hiện tượng này (h.3b và 3c).

Sự tiến hoá quan sát thấy là do tính không đồng nhất của các hạt quyết định nhưng nó được tiến hành với lượng vật chất toàn phần không đổi. Ta có thể tưởng tượng một sự tiến hoá luôn luôn được thực hiện với lượng vật chất không đổi nhưng trong đó nước và pemanganat tự tách ra và trở lại trạng thái ban đầu của chúng trước đây. Điều này tương ứng với sự tiến hoá từ hình 3c về hình 3a và không bao giờ quan sát được bằng thực nghiệm. Không thể "trở lại phía sau" được. Ba thí dụ trên minh hoạ cho sự kiện là khi một hệ cô lập được giải phóng khỏi một sự cưỡng bức, nó lập tức tiến hoá mà không bao giờ qua trở lại trạng thái ban đầu của nó.

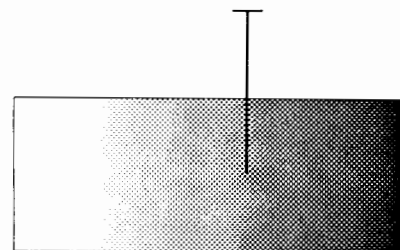
Ta sẽ khẳng định ý tưởng này bằng cách liên hệ chiều tiến hoá với chiều trôi chảy của thời gian.

1.4. Thời gian đặc trưng và tính không thuận nghịch

Lưu ý rằng có một điểm chung ở ba thí nghiệm trên: ta có thể gán cho chúng một thời gian đặc trưng, một thời gian gắn với sự trao đổi nhiệt (nói chung nhiệt độ biến đổi theo e^{-t/τ_c}) và một đặc trưng của sự khuếch tán. Trong ba trường hợp, đặc tính



Hình 3a. Nước và dung dịch KMnO_4 trước khi trộn.



Hình 3b. Tính không đồng nhất của mật độ hạt quyết định chiều của sự tiến hóa.

không thuận nghịch của sự biến đổi được thí nghiệm làm rõ nếu thời gian quan sát t lớn hơn hoặc cùng cỡ với các thời gian đặc trưng τ_c đó.

1.5. Sự đảo ngược của thời gian: tính thuận nghịch và không thuận nghịch

Ta hãy quay phim thí nghiệm cuối cùng và chiếu phim ngược lại: ta thấy nước và dung dịch kali permanganat mỗi thứ lại lui về một miền không gian. Thí nghiệm "được quay phim" này tóm lại là đảo ngược chiều thời gian và, như ta đã nói, kết thúc ở một tình huống vô lí.

Phương trình khuếch tán viết:

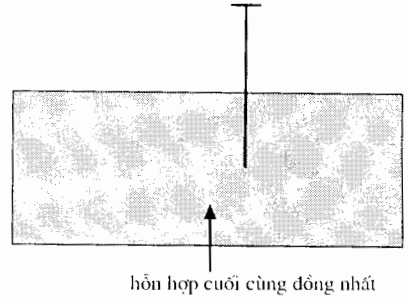
$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial n}{\partial t};$$

trong phương trình trên, ta đổi t thành $-t$:

$$D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = - \frac{\partial n}{\partial t}.$$

Biểu thức sau này cho thấy các hạt khuếch tán từ những miền có mật độ nhỏ hơn sang những miền có mật độ lớn hơn, điều này không bao giờ quan sát được bằng thực nghiệm.

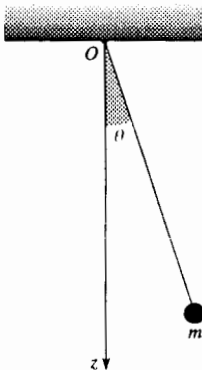
Như vậy, chiều trôi chảy của thời gian có mặt trong phương trình này không có tính "t - đối xứng". Ta hãy xem trong áp dụng 1 sự phân tích một hiện tượng dao động.



Hình 3c. Hỗn hợp nước và $KMnO_4$ trở thành đồng nhất.

Áp dụng 1

Nghiên cứu một con lắc đơn



Hình 4a. Sự tiến hóa của một con lắc đơn.

Ta hãy xét ví dụ về con lắc đơn dao động nhỏ (h.4a). Gọi θ_0 là giá trị ban đầu của góc θ .

1) Hãy nhắc lại phương trình vi phân chi phối sự chuyển động (tiến hoá) của hệ:

- a) đối với một con lắc không tắt dần;
- b) đối với một con lắc tắt dần dưới tác dụng của một lực ma sát nhớt có hệ số α .

2) Cho biểu thức của lượng $\frac{d\mathcal{E}_M}{dt}$, trong đó $\mathcal{E}_M$ là cơ năng toàn phần của hệ. Phương trình này sẽ ra sao nếu đổi t thành $-t$? Tương tự, xem sự chuyển động theo chiều t tăng, rồi theo chiều t giảm. Hãy kết luận:

- a) đối với một con lắc không tắt dần;
b) đối với một con lắc tắt dần.

3) Hãy cho hình dáng của quỹ đạo pha trong mặt phẳng $\left(\frac{d\theta}{dt}, \theta\right)$. Hãy chỉ rõ quỹ đạo này sẽ ra sao khi đổi t thành $-t$:

- a) đối với một con lắc không tắt dần;
b) đối với một con lắc tắt dần.

1) a) Với những dao động nhỏ, phương trình vi phân chi phối sự chuyển động của hệ này là:

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{g}{l}\theta = 0, \quad (1)$$

nếu không xét tới các hiện tượng tắt dần.

b) Đối với một con lắc tắt dần:

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + \alpha \frac{d\theta}{dt} + \frac{g}{l}\theta = 0. \quad (2)$$

2) a) **Phân tích về mặt năng lượng.**

Phương trình thứ nhất tương ứng với một dao động điều hoà. Năng lượng toàn phần của hệ được bảo toàn:

$$\frac{d\mathcal{E}_M}{dt} = 0, \text{ với: } \mathcal{E}_M = \frac{1}{2} \left[ml^2 \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 + mgl\theta^2 \right].$$

Con lắc dao động mãi mãi. Sự việc thay t thành $-t$ trong phương trình (1) không làm thay đổi kết quả. Phương trình (1) đúng là có tính "t - đối xứng".

b) Xét phương trình (2), hãy nhân bên trái và bên phải với $ml^2 \frac{d\theta}{dt}$, ta thu được sự cân bằng năng lượng

$$\frac{d\mathcal{E}_M}{dt} = -ml^2 \alpha \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2,$$

cơ năng giảm trong khi hệ dao động (tiến hoá). Nếu ta đổi t thành $-t$ trong phương trình trên, ta có:

$$\frac{d\mathcal{E}_M}{dt} = +ml^2 \alpha \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2.$$

Điều đó có nghĩa là cơ năng tăng lên trong khi con lắc dao động tắt dần! Phương trình (2) không có tính "t - đối xứng".

3) a) **Phân tích quỹ đạo pha.**

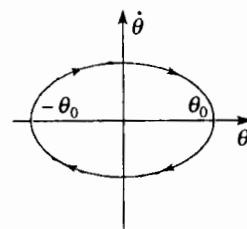
Đối với con lắc lí tưởng, quỹ đạo trong mặt phẳng pha được biểu diễn trên hình 4b; đổi t sang $-t$ tương ứng với việc lấy đường cong đối xứng đối với trục không gian (θ), ta thu được hình 4c giống hệt với hình 4b.

b) Đối với một con lắc thực, hai quỹ đạo được biểu diễn trên các hình 4d và 4e, và chúng không giống nhau.

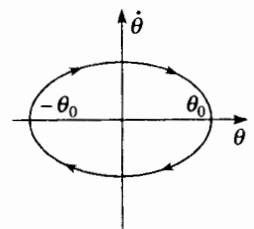
Sự tiến hoá trong không gian pha cũng chứng tỏ sự khác nhau giữa sự tiến hoá lí tưởng và sự tiến hoá thực.

Qua ví dụ này, ta cần chú ý rằng, để có thể kết luận về sự tồn tại của sự tắt dần, thì thời gian t quan sát các dao động của con lắc phải lớn hơn hoặc cùng cỡ lớn với thời gian đặc trưng τ_c gắn với sự tắt dần đó ($\tau_c \approx \frac{1}{\alpha}$). Nếu $t \ll \tau_c$, thì không thể làm

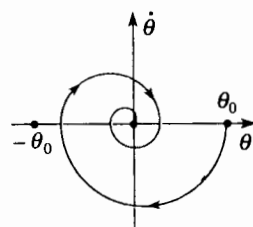
rõ được sự tồn tại của sự tắt dần đó, mặc dầu sự tắt dần này thực tế tồn tại.



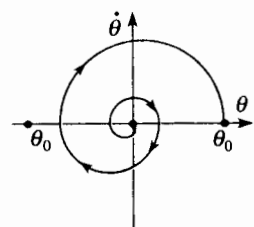
Hình 4b.



Hình 4c.



Hình 4d.



Hình 4e.

- Những biến đổi thực tức thời của một hệ cô lập có một chiều tiến hoá tương ứng với chiều trôi chảy của thời gian. Các phương trình tiến hoá của chúng là không bất biến bởi sự thay đổi chiều trôi chảy này.

Những sự tiến hoá như thế được gọi là không thuận nghịch.

- Khi các phương trình là bất biến với sự thay đổi chiều trôi chảy của thời gian, thì những sự tiến hoá tương ứng được gọi là thuận nghịch.

Ta hãy định rõ hơn khái niệm thuận nghịch. Sự tiến hoá, ở mỗi thời điểm, phải có thể tiến hành như nhau trong cả hai chiều. Những sự tiến hoá thuận nghịch dĩ nhiên là lí tưởng và không thể biểu thị bằng thực tế quan sát được; chúng sẽ chỉ cho ta dùng làm các mẫu nghiên cứu.

- Con lắc đơn không tắt dần (không ma sát) là một minh chứng cho điều đó: nó dao động mãi mãi giữa các giá trị $-\theta_0$ và $+\theta_0$; phim chiếu "theo chiều phải" giống hệt như phim chiếu "theo chiều trái". Ta cũng chú ý rằng nếu con lắc tắt dần yếu, nhưng thời gian quan sát t là nhỏ so với thời gian đặc trưng τ_c gắn với sự tắt dần ($\tau_c = \frac{1}{\alpha}$ của áp dụng 1) thì hai phim chiếu lên sẽ giống nhau! Khi đó sự tiến hoá có thể được coi là lí tưởng.

1.6. Ví dụ về việc tìm một tiêu chuẩn cho sự tiến hoá đối với một hệ cô lập

Ta phải đưa ra được một tiêu chuẩn cho sự tiến hoá đối với một hệ cô lập trong một trạng thái ban đầu đã cho. Ta sẽ tìm cách liên kết sự tiến hoá của một hàm số của các thông số trạng thái của hệ với chiều trôi chảy của thời gian và với tính không thuận nghịch.

Ta lấy lại ví dụ liên quan đến sự tiếp xúc nhiệt giữa hai vật lúc đầu có nhiệt độ khác nhau. Giả sử hai vật được cấu tạo bởi cùng một kim loại, có cùng một khối lượng và có nhiệt dung riêng c . Ta gọi hệ, là tập hợp hai vật tiếp xúc với nhau.

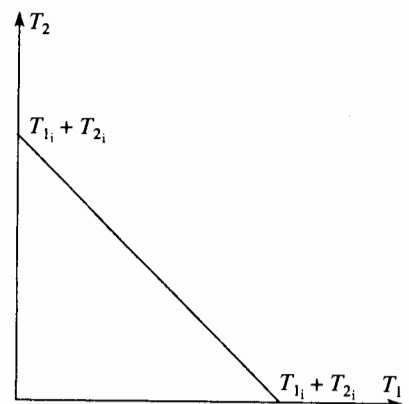
Tại một thời điểm bất kì, ta hãy áp dụng nguyên lí thứ nhất cho sự biến đổi:

$$\Delta H_{\text{toàn phần}} = mc(T_1 - T_{1i}) + mc(T_2 - T_{2i}) = 0,$$

vì áp suất bên ngoài là không đổi và $P_i = P_f$. Hai nhiệt độ được liên kết với nhau bởi hệ thức (h.5a):

$$T_1 + T_2 = T_{1i} + T_{2i} = \text{cte} . \quad (1)$$

Giả sử với sự tiến hoá này, có một trạng thái cuối. Gọi T_{1f} và T_{2f} là nhiệt độ cuối của hai hệ (mà ta giả thiết bây giờ là khác nhau).



Hình 5a. $T_1 + T_2 = T_{1i} = T_{2i} = \text{cte}$

Ta hãy quan tâm đến hàm số $f(T_{1f}, T_{2f}) = T_{1f} T_{2f}$. Để biểu diễn mọi cặp (T_{1f}, T_{2f}) , ta có thể vẽ những đường cong $f = \text{cte}$ (2), nghĩa là họ hypecbol của hình 5b.

Trong số tất cả những đường cong này, chỉ những đường cong nào cắt đường thẳng của hình 5a mới được xét tới vì các nhiệt độ cuối phải thoả mãn đồng thời hai hệ thức (1) và (2). Ta đã biểu diễn trên hình 5c những họ nghiệm. Đường cong duy nhất cho một nghiệm duy nhất $T_{2f} = T_{1f}$ là hypecbol tiếp tuyến với đường thẳng $T_1 + T_2 = \text{cte}$.

Sự tiến hoá quan sát bằng thực nghiệm cũng dẫn tới $T_{2f} = T_{1f}$. Mà tích $T_1 T_2$ là cực đại khi $T_1 = T_2$ nếu $T_1 + T_2 = \text{cte}$:

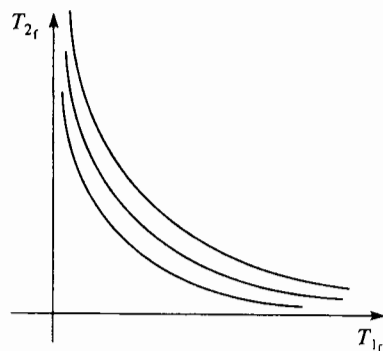
$$d(T_1 T_2) = T_1 dT_2 + T_2 dT_1 = dT_2 (T_2 - T_1) = 0 \text{ nếu } T_1 = T_2.$$

Vậy, từ một điểm bất kì của đường thẳng $T_1 + T_2 = \text{cte}$, hệ luôn luôn tiến hoá theo thực nghiệm về phía điểm chung của đường thẳng và của hypecbol tiếp tuyến, và sao cho $T_1 T_2$ là cực đại khi cân bằng (h.5d). Đối với hệ đang xét, ta đã tìm được một hàm số trạng thái:

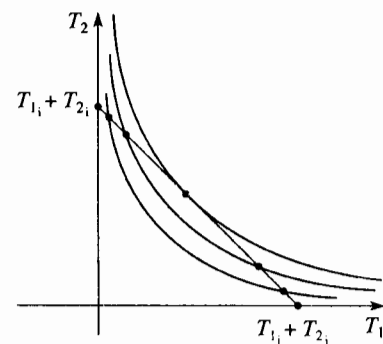
$$f(T_1, T_2) = T_1 T_2,$$

hàm này tăng theo thời gian khi hệ tiến hoá theo cách không thuận nghịch về trạng thái cân bằng cuối cùng $T_{1f} = T_{2f}$.

Ta sẽ tổng quát hoá kết quả này cho một hệ nhiệt động bất kỳ, cô lập, bằng cách gán cho nó một hàm số trạng thái mà sự đồng biến sẽ được dùng làm tiêu chuẩn cho sự tiến hoá.



Hình 5b. Các hypecbol $T_{1f} T_{2f} = \text{cte}$.



Hình 5c. Các nghiệm tương ứng với những giao điểm của đường thẳng $T_1 + T_2 = \text{cte}$ và những hypecbol $T_1 T_2 = \text{cte}$.

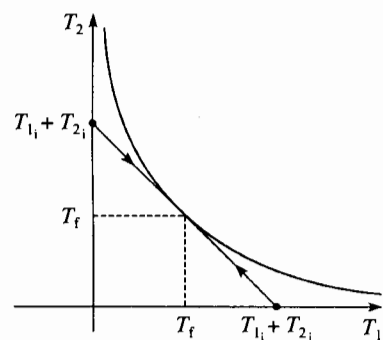
2 Nguyên lý thứ hai của nhiệt động học

2.1. Phát biểu

- Mọi hệ nhiệt động được liên kết với một hàm trạng thái, ký hiệu là S , gọi entropi.
- Entropi của một hệ cô lập, tiến hoá theo cách không thuận nghịch, tăng cho tới khi một trạng thái cân bằng được thiết lập. Nếu sự tiến hoá này là thuận nghịch, entropi của hệ này là không đổi.
- Entropi của hệ là một đại lượng quảng tính.

2.2. Những lời bình chú

Phát biểu trên đòi hỏi nhiều lời bình chú rất quan trọng.



Hình 5d. Chỉ có nghiệm $T_{1f} = T_{2f}$ mới được thực nghiệm chấp nhận.

- Trái với năng lượng toàn phần, entropi không phải là một đại lượng bảo toàn. Thực vậy, entropi của một hệ cô lập chỉ không đổi trong trường hợp lí tưởng của một sự tiến hoá thuận nghịch. Trong thực tế, một hệ như thế luôn luôn là trung tâm của những sự tiến hoá không thuận nghịch tạo ra entropi.

$$\Delta S_{\text{hệ cô lập}} = \mathcal{S}_{\text{tạo ra}} > 0$$

Sự tạo ra entropi này thể hiện chiều tiến hoá nhất thời của hệ.

- Entropi là một hàm trạng thái: sự biến thiên của nó, do vậy, không phụ thuộc vào đường đi trong khi tiến hoá:

$$\Delta S_{\text{hệ}} = S_f - S_i.$$

- Cũng như nội năng và entanpi, entropi là một đại lượng quảng tính, vậy đối với hai hệ Σ_1 và Σ_2 tách rời nhau:

$$S(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = S(\Sigma_1) + S(\Sigma_2).$$

3 Hàm entropi

3.1. Entropi và các biến số trạng thái

Xét một hệ kín, một pha, mô tả bởi phương trình trạng thái $f(P, V, T) = 0$. Ta sẽ chứng tỏ rằng U và V giống như là "các biến số tự nhiên" mà từ đó ta có thể biểu thị S .

3.1.1. Nhiệt độ nhiệt động học

Cho hai hệ kín (Σ_1) và (Σ_2). Cho hai hệ này tiếp xúc nhiệt với nhau. Thể tích của mỗi hệ giả sử không đổi, hệ toàn bộ là cô lập về nhiệt. Gọi T_{1i} và T_{2i} là các nhiệt độ ban đầu của hai hệ, với $T_{1i} > T_{2i}$ (h.6).

Áp dụng hai nguyên lí cho toàn bộ hệ đối với một biến đổi nguyên tố. Vì hệ toàn bộ là cô lập và sự tiến hóa là không thuận nghịch ;

$$dU_{\text{toàn phần}} = 0 \quad \text{và} \quad dS_{\text{toàn phần}} = \delta \mathcal{S}_{\text{tạo ra}} > 0$$

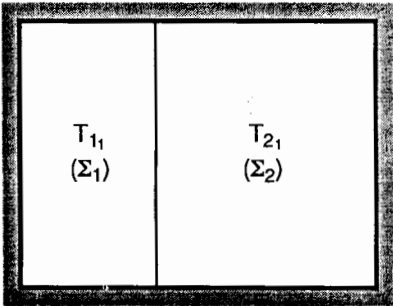
Sử dụng tính chất quảng tính của U :

$$0 = dU_1 + dU_2, \quad \text{hay} \quad dU_2 = -dU_1.$$

Làm tương tự với S : $dS_1 + dS_2 > 0$.

Giả sử $dU_2 > 0$, điều đó có nghĩa là nhiệt truyền từ Σ_1 sang Σ_2 ; hai hệ thức trên dẫn tới:

$$\frac{dU_1}{dS_1} > \frac{dU_2}{dS_2}. \tag{1}$$



Hình 6. Các hệ tiếp xúc nhiệt
 $T_{1i} > T_{2i}$

Hệ thức này, rút ra từ hai nguyên lý tạo nên tiêu chuẩn tiến hoá của toàn bộ hệ $\{(\Sigma_1), (\Sigma_2)\}$. Thế mà, bằng thực nghiệm, ta đã biết rằng sự trao đổi nhiệt được tiến hành theo cách không thuận nghịch từ (Σ_1) sang (Σ_2) , vì $T_{1i} > T_{2i}$.

Gọi T_1 và T_2 là nhiệt độ của hai hệ tại một thời điểm bất kì của quá trình biến đổi, khi đó:

$$T_1 > T_2. \quad (2)$$

Các hệ thức (1) và (2) là tương đương để mô tả sự tiến hoá của hệ. Vậy $\frac{dU}{dS}$ có những tính chất của một nhiệt độ.

• Định nghĩa

Đối với một hệ kín bất kì, nhiệt độ nhiệt động học được xác định bởi:

$$\frac{1}{T_{\text{nhiệt động}}} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V.$$

Lúc này, ta thừa nhận rằng nhiệt độ nhiệt động học và nhiệt độ tuyệt đối có thể đồng nhất với nhau.

Từ nay ta sẽ chỉ viết T mà không cần phân biệt.

Nhiệt độ nhiệt động học:

$$\frac{1}{T_{\text{nhiệt động}}} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \text{ và } T_{\text{tuyệt đối}} = T_{\text{nhiệt động}} = T$$

• Đơn vị của S

Định nghĩa này quy định đơn vị của hàm entropi; S biểu thị bằng $J.K^{-1}$.

Chú ý: Bài tập 8 cho ta một minh chứng về sự đồng nhất của $T_{\text{nhiệt động}} = T_{\text{tuyệt đối}}$.

3.1.2. áp suất nhiệt động

Các hệ mà ta nghiên cứu có hai biến số độc lập, vì phân của hàm entropi có thể biểu thị, với các biến số U và V , bởi:

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

• Ta đã đồng nhất nhiệt độ với đạo hàm riêng thứ nhất; đạo hàm riêng thứ hai biểu thị bằng $J.K^{-1}.m^{-3}$, hay $Pa.K^{-1}$. Theo định nghĩa của áp suất nhiệt động, ta sẽ đặt:

$$\frac{P_{\text{nhiệt động}}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U.$$

Ta thừa nhận áp suất mới này đồng nhất với áp suất mà ta đã dùng tới nay. Qua một ví dụ đơn giản, áp dụng 2 sẽ minh hoạ các tính chất của áp suất nhiệt động này.

Áp suất nhiệt động

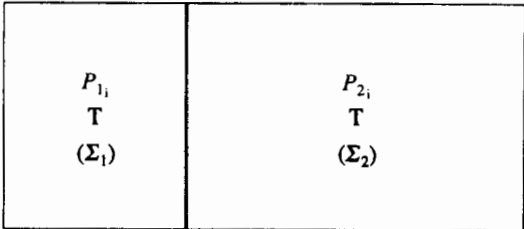
$$\frac{P_{\text{nhiệt động}}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \text{ và } P_{\text{nhiệt động}} = P.$$

Áp dụng 2

Áp suất và áp suất nhiệt động

Cho hai hệ kín (Σ_1) và (Σ_2) chứa trong một cái thùng không bị biến dạng và ngăn cách nhau bởi một cái thành chuyển động, ở trạng thái ban đầu được giữ cố định (h.7 với $P_{1i} > P_{2i}$)

Thả cho thành tự do. Áp dụng nguyên lý thứ hai cho một sự tiến hoá nguyên tố từ trạng thái ban đầu, chứng tỏ rằng nếu $P_1 > P_2$, thì khi đó $P_{\text{nhiệt động } 1} > P_{\text{nhiệt động } 2}$



Hình 7.

Khi thả thành tự do, nó dịch chuyển theo cách không thuận nghịch từ (Σ_1) sang (Σ_2) vì $P_{1i} > P_{2i}$. Các áp suất ở một thời điểm bất kì thoả mãn:

$$P_1 > P_2 . \tag{1}$$

Vì thể tích toàn phần là không đổi và hệ toàn bộ là cô lập, nên đối với một phép biến đổi nguyên tố, ta có thể viết:

$$dV_1 + dV_2 = 0 \text{ và } dS_1 + dS_2 > 0.$$

Nếu $dV_2 < 0$, thành dịch chuyển từ (Σ_1) sang (Σ_2) và ta thu được:

$$\frac{dS_2}{dV_2} < \frac{dS_1}{dV_1} . \tag{2}$$

Hệ thức này tạo thành tiêu chuẩn tiến hoá của toàn bộ hệ $\{(\Sigma_1), (\Sigma_2)\}$ nếu $P_1 > P_2$.

Mà hệ thức (2) có thể viết:

$$\frac{1}{T} \frac{dS_2}{dV_2} < \frac{1}{T} \frac{dS_1}{dV_1} ,$$

Vì hai hệ lúc đầu ở cùng một nhiệt độ.

Vậy, ta có:

$$P_{\text{nhiệt động } 1} > P_{\text{nhiệt động } 2} .$$

Các hệ thức (1) và (2) là tương đương.

3.1.3. Đồng nhất thức nhiệt động học

Trong trường hợp các hệ kín cô lập chi phối bởi phương trình trạng thái $f(P, V, T) = 0$, các kết quả có thể được nhóm lại trong biểu thức sau, gọi là đồng nhất thức nhiệt học.

Đồng nhất thức nhiệt động học nối các vi phân của nội năng và của entropi, đối với một hệ kín chi phối bởi một phương trình trạng thái $f(P, V, T) = 0$, có biểu thức:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV \quad \text{hay còn là} \quad dU = TdS - PdV.$$

Chú ý rằng trong cùng những điều kiện như vậy, vi phân của entanpi viết là:

$$dH = TdS + VdP.$$

3.1.4. Trường hợp của một biến đổi thuận nghịch vô cùng nhỏ

Cho một hệ kín mô tả bởi phương trình trạng thái $f(P, V, T) = 0$. Trong một quá trình biến đổi thuận nghịch vô cùng nhỏ (biến thiên dP , dV và dT), hệ nhận năng lượng nhiệt δQ và công δW .

Đồng nhất thức nhiệt động học được viết là:

$$dU = TdS - PdV.$$

Nguyên lí thứ nhất nhiệt động học được viết là: $dU = \delta Q + \delta W$, với $\delta W_{\text{rev}} = -PdV$ đối với một sự tiến hoá thuận nghịch.

Điều đó cho ta: $\delta Q_{\text{rev}} = TdS$.

Đối với một hệ kín mô tả bởi phương trình trạng thái $f(P, V, T) = 0$, năng lượng nhiệt δQ_{rev} do hệ nhận được trong quá trình biến đổi thuận nghịch vô cùng nhỏ liên hệ với độ biến thiên của entropi bởi công thức: $\delta Q_{\text{rev}} = TdS$.

Nguyên lí thứ hai phân biệt hai loại trao đổi năng lượng có thể có của một hệ : truyền năng lượng nhiệt và công.

Ở đây dS được liên hệ trực tiếp với sự truyền năng lượng nhiệt.

Trước hết, ta chú ý rằng thời gian không tham gia vào biểu thức trên:

$$\delta Q_{\text{rev}} = TdS.$$

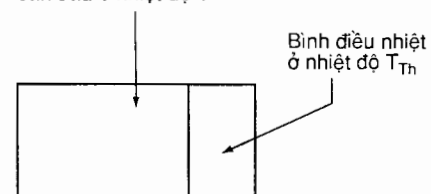
Không có một chỉ dẫn nào xuất hiện trên thời gian biến đổi.

Các định luật cho phép nghiên cứu các sự truyền nhiệt (xem năm thứ hai) là cùng dạng với các định luật của sự khuếch tán, vậy không bất biến với phép biến đổi từ t sang $-t$. Các sự truyền nhiệt cũng là những hiện tượng không thuận nghịch.

Ta hãy xét trường hợp một hệ có cân bằng nhiệt động nội tại, ban đầu có nhiệt độ T , tiếp xúc với một hệ có nhiệt độ T_{th} không đổi. Một hệ như thế gọi là máy điều nhiệt (x. §4.1.1).

Ta hãy nghiên cứu các trường hợp khác nhau có thể có (h.9)

hệ nghiên cứu nằm cân bằng nhiệt động nội tại, ban đầu ở nhiệt độ T



Hình 8. Hệ tiếp xúc với một bình điều nhiệt.

$T_{Th} = T$	Không có một sự truyền nhiệt nào Các nhiệt độ là giống nhau, không có một vận chuyển nhiệt nào có thể có giữa máy điều nhiệt và hệ
$T_{Th} = T + dT$ dT biểu diễn một độ chênh lệch nhiệt độ rất nhỏ	Truyền nhiệt thuận nghịch Một sự truyền nhiệt vô cùng nhỏ xảy ra từ cái điều nhiệt sang hệ. Trong các điều kiện trên, nhiệt độ của hệ sẽ tăng chậm chạp (thời gian đặc trưng τ_c) từ T tới T_{Th}. Ở mọi thời điểm hệ vẫn ở trạng thái cân bằng nội tại. Độ chênh lệch dT càng nhỏ, ta càng tiếp cận với sự truyền nhiệt lí tưởng, thuận nghịch, có thời gian vô hạn (như vậy nếu độ chênh lệch nhiệt độ bằng $\frac{dT}{4\tau_c}$ thì thời gian đặc trưng của sự biến đổi sẽ bằng 2). Ta sẽ đánh giá sự truyền nhiệt này là thuận nghịch.
$T_{Th} > T$	Truyền nhiệt không thuận nghịch Có một sự truyền nhiệt từ cái điều nhiệt sang hệ và sự truyền này là không thuận nghịch

Hình 9. Khái niệm về sự truyền nhiệt thuận nghịch và không thuận nghịch

Như vậy khái niệm về sự truyền nhiệt thuận nghịch tạo nên một mô hình.

Mô hình về sự truyền nhiệt thuận nghịch này sẽ được xác nhận bởi các kết quả của *áp dụng 5*.

3.1.5. Hàm đặc trưng $S(U, V)$

Hàm số $S(U, V)$ có một tính chất rất quan trọng mà ta sẽ thừa nhận: **Sự hiểu biết về biểu thức của $S(U, V)$ đủ để mô tả đầy đủ hệ kín đang nghiên cứu.**

Như vậy, từ biểu thức này và từ đồng nhất thức nhiệt động học, ta có thể tìm được:

- phương trình trạng thái;
- biểu thức $U(T, V)$ của hệ nghiên cứu.

Bài tập 6 minh hoạ tính chất này đối với khí VAN DER WAALS và khí lí tưởng.

3.2. Entropi của khí lí tưởng

3.2.1. Biểu thức vi phân của entropi - Độ biến thiên của entropi

Ta hãy áp dụng đồng nhất thức nhiệt động học cho một hệ cấu tạo bởi một lượng vật chất gồm n mol khí lí tưởng. Ta thu được biểu thức của dS theo ba cặp biến số thường dùng. Đối với khí lí tưởng, ta nhớ lại $dU = nC_{v,m}dT$ với $C_{v,m} = \frac{R}{\gamma-1}$.

Biểu thức vi phân của entropi của khí lí tưởng:

$$dS = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \cdot \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) \quad (1)$$

$$dS = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \cdot \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right) \quad (2)$$

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} \left(\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right) \quad (3)$$

Các biểu thức trên được sử dụng để tính độ biến thiên entropi của một chất khí lí tưởng tiến hoá bất kì theo cách nào giữa một trạng thái đầu và một trạng thái cuối cân bằng vì S là một hàm trạng thái. Như vậy, nếu giả sử γ không đổi, ta thu được các biểu thức khác nhau của entropi của n mol một chất khí lí tưởng.

$$S(V, T) = nR \ln \frac{V}{V_o} + \frac{nR}{\gamma-1} \ln \frac{T}{T_o} + S(V_o, T_o)$$

$$S(P, T) = n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln \frac{T}{T_o} - nR \ln \frac{P}{P_o} + S(V_o, P_o)$$

$$S(P, V) = n \frac{R}{\gamma-1} \ln \frac{P}{P_o} + n \frac{\gamma R}{\gamma-1} \ln \frac{V}{V_o} + S(V_o, P_o)$$

Đối với một sự tiến hoá bất kì giữa hai trạng thái (P_1, V_1, T_1) và (P_2, V_2, T_2) , ta có thể viết:

$$\Delta S = S(P_2, T_2) - S(P_1, T_1) = nR \left[\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_2}{T_1} - \ln \frac{P_2}{P_1} \right]$$

3.2.2. Những ví dụ áp dụng đơn giản

3.2.2.1. Nghiên cứu một sự tiến hoá đẳng entropi

Cho n mol khí lí tưởng (có nhiệt dung mol không đổi) chịu một sự biến đổi đoạn nhiệt thuận nghịch, giữa hai trạng thái $[P_1, V_1, T_1]$

và $[P_2, V_2, T_2]$. Sự biến đổi là đoạn nhiệt thuận nghịch, vậy là đẳng entrôpi.

■ Định luật LAPLACE

Vì sự tiến hoá là đẳng entrôpi nên $dS = 0$. Vì γ lớn hơn 1 và không đổi, nên sử dụng (3) ta sẽ có

$$\frac{nR}{\gamma-1} \left(\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right) = 0, \text{ hay } d[\ln(PV^\gamma)] = 0$$

vậy $PV^\gamma = \text{cte}$ (xem áp dụng 3, chương 5).

Kết quả này có thể được viết dưới ba cách tương đương giữa các trạng thái đầu và cuối.

Một chất khí lí tưởng, trong quá trình tiến hoá đẳng entrôpi (đoạn nhiệt thuận nghịch), tuân theo định luật LAPLACE :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

và $T_1^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma P_2^{1-\gamma}.$

Kết quả này có giá trị đối với một trạng thái trung gian bất kì của sự tiến hoá, sự tiến hoá này là thuận nghịch.

■ Sự tiến hoá đẳng entrôpi và sự tiến hoá đẳng nhiệt

Xét một lượng vật chất gồm n mol khí lí tưởng có khả năng tiến hoá từ một trạng thái cân bằng $E[P, V, T]$ bằng hai cách khác nhau:

- hoặc theo cách đẳng nhiệt thuận nghịch;
- hoặc theo cách đoạn nhiệt thuận nghịch.

Đối với sự biến đổi đẳng nhiệt $PV = \text{cte}$, ta có:

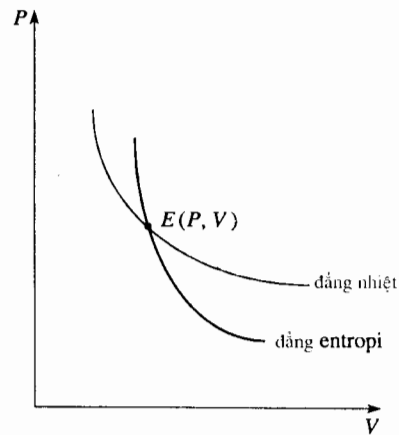
$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0, \text{ hay } \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{P}{V}.$$

Đối với sự biến đổi đẳng entrôpi $PV^\gamma = \text{cte}$, ta có :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0, \text{ hay } \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\gamma \frac{P}{V}.$$

Sự giải thích bằng đồ thị kết quả này trên giản đồ CLAPEYRON (h.10) như sau: tại một điểm $E(P, V)$ của giản đồ CLAPEYRON, tỉ số giữa độ dốc của đường đẳng entrôpi và độ dốc của đường đẳng nhiệt bằng γ .

► Để luyện tập: bài tập 2 và 3



Hình 10. Giản đồ CLAPEYRON.

3.3. Entropi của một hệ bất kì

3.3.1. Các bảng nhiệt động học

Từ các hệ thức cho biểu thức của vi phân dS với những cặp biến số khác nhau, ta có thể tính độ biến thiên của entropi đối với một khí lí tưởng.

Nếu chất khí nghiên cứu khác quá xa tính chất lí tưởng của khí lí tưởng, thì phương trình trạng thái và định luật tiến hoá $C_p(T)$ cho phép tìm biểu thức của dS , sau đó tính được độ biến thiên của entropi.

Nếu ta cố định một entropi làm mốc, điều này sẽ làm ở mục 6.4, khi đó ta có thể thiết lập các giá trị có thể trực tiếp sử dụng được của entropi.

Có những bảng như vậy đã được dùng thường xuyên bởi các nhà nhiệt động học, đặc biệt là để nghiên cứu các máy nhiệt cũng như ta sẽ thấy điều đó trong chương 7.

Từ bảng (h.11), ta có thể kiểm tra các hệ thức cho phép tính được các độ biến thiên của entropi. Giả sử H_2 tuân theo định

luật của khí lí tưởng với $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, nghĩa là trong miền nhiệt độ nó được coi như một khí lí tưởng đơn nguyên tử.

- Với $T = \text{cte}$, $\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$ khi áp dụng các hệ thức của khí lí tưởng.

Đối với sự chuyển từ 1 bar đến 10 bar, áp dụng bảng số cho:

$$\Delta S = 9,6 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Đọc bảng trên ta có: $\Delta S = 9,4 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- Với $P = \text{cte}$, $\Delta S = m c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ khi áp dụng các hệ thức của khí lí tưởng.

Đối với sự chuyển từ 90K đến 100K, áp dụng bảng số cho:

$$\Delta S = 5,3 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Đọc bảng trên ta có:

$$\Delta S = 5,4 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Trong những khoảng áp suất và nhiệt độ này, khí hidro có tính chất khá tốt như một khí lí tưởng đơn nguyên tử (các bậc tự do quay và dao động đều bị chặn).

$\begin{matrix} P(\text{bar}) \\ T(\text{K}) \end{matrix}$	10	5	3	1
150	51,2	54,3	58,1	60,6
130	49,9	53,0	56,8	59,3
110	47,9	51,8	54,8	57,3
90	45,8	48,9	52,7	55,2

Hình 11. Các giá trị của S tính ra $\text{J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ đối với khí hydro H_2 .

Chú ý:

Các bảng nhiệt động học cho các giá trị của S đều có kể đến độ lệch với các định luật lí tưởng.

Nếu áp suất của chất khí quá lớn hay khoảng nhiệt độ nghiên cứu quá rộng, giả thiết của khí lí tưởng sẽ sai lệch và phép tính không tương ứng với số đọc trên các bảng nữa.

Ví dụ, ở 250 bar, các bảng cho đối với sự chuyển từ 90 đến 150 K.: $\Delta S = 7,2 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$; giá trị rất khác với giá trị tìm thấy bằng phép tính ở trên.

3.3.2. Entropi của một pha ngưng tụ

Xét một hệ kín cấu tạo bởi một pha lỏng hoặc rắn.

Một pha ngưng tụ có thể được coi như không chịu nén và nhiệt dung của nó ở áp suất không đổi là gần như bằng nhiệt dung của nó ở thể tích không đổi.

Đồng nhất thức nhiệt động học được viết là:

$$dS = C \frac{dT}{T}, \quad \text{vì } dU = dH = CdT \text{ (xem chương 5).}$$

Hệ thức này cho rằng pha ngưng tụ đang nghiên cứu không có những tính chất nào khác ngoài nhiệt đàn hồi.

Vậy phương trình trạng thái của nó là thuộc dạng $f(P, V, T) = 0$.

Ví dụ, một vật rắn có những tính chất từ tuân theo một phương trình trạng thái có mặt sự từ hoá của nó và mômen từ của nó tham dự vào. (Loại tính chất này sẽ được nghiên cứu ở năm thứ hai).

Áp dụng 3

Cho những giá trị của entropi riêng của nước lỏng ở những nhiệt độ khác nhau dưới áp suất khí quyển.

Nhiệt độ (K)	Entropi riêng của nước lỏng ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
300	0,395
320	0,664
340	0,918
350	1,039

Hãy kiểm tra sự phù hợp giữa bảng nhiệt động và mô hình đã khai triển ở trên.

Cho: $c_o = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ đối với nước lỏng.

Chỉ cần áp dụng hệ thức: $\Delta S = mc_o \ln \frac{T_2}{T_1}$

Và so sánh giá trị tìm được với các giá trị đọc được trong bảng. Có sự phù hợp rất tốt.

Hình 12.

3.3.3 Giảm đồ entropi

Cho một hệ kín: hệ thoả mãn đồng nhất thức nhiệt động $dU = TdS - PdV$. Đối với một biến đổi thuận nghịch vô cùng nhỏ, ta có thể viết hai hệ thức thể hiện những trao đổi năng lượng của hệ nghiên cứu:

$$\delta Q = TdS \quad \text{và} \quad \delta W = -PdV.$$

Hệ thức thứ nhất chứng tỏ các biến số T và S được liên kết với sự truyền nhiệt thuận nghịch, cũng như P và V liên kết với công trao đổi thuận nghịch. Ta có thể sử dụng giản đồ (T, S) , gọi là giản đồ entropi, đối với các sự truyền nhiệt, giản đồ này có vai trò như các giản đồ CLAPAYRON đối với các sự trao đổi công.

• Ví dụ 1. Sự tiến hoá đẳng nhiệt (h.13a)

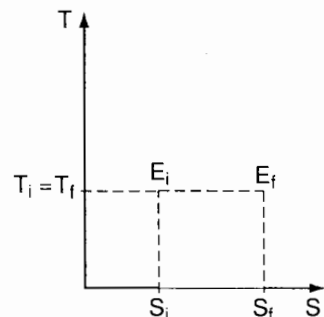
Lượng năng lượng nhiệt trao đổi thuận nghịch để đi từ E_i đến E_f bằng diện tích chấm gạch, bằng $T(S_f - S_i)$.

• Ví dụ 2: Sự tiến hoá đẳng entropi (h.13b)

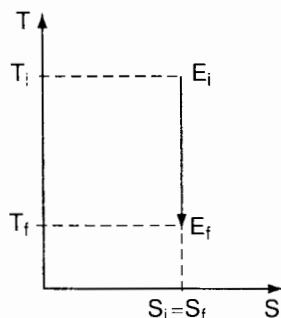
Ở đây, lượng năng lượng nhiệt trao đổi thuận nghịch bằng không: $\Delta S = 0$

• Ví dụ 3: Sự tiến hoá theo vòng kín (chu trình): (hình 13.c)

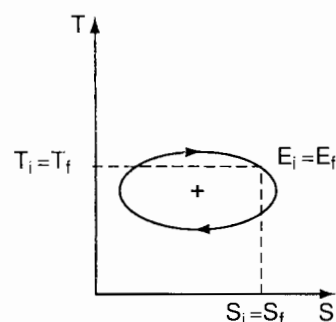
Lượng năng lượng nhiệt trao đổi thuận nghịch trong quá trình đi theo chu trình là $Q_{\text{rev}} = +$ diện tích gạch, nếu chu trình được đi theo chiều kim đồng hồ (h.13c): vậy chu trình là phát (nhận nhiệt sinh công). Ngược lại, $Q_{\text{rev}} = -$ diện tích gạch, nếu vòng kín được đi theo chiều ngược lại: khi đó chu trình là thu (nhận công, tỏa nhiệt).



Hình 13a. Tiến hoá đẳng nhiệt



Hình 13b. Tiến hoá đẳng entropi



Hình 13c. Tiến hoá theo chu trình

4 Cân bằng entropi

Ta sẽ sử dụng nguyên lý thứ hai trong việc nghiên cứu sự tiến hoá của một hệ kín không có lập về nhiệt như thế nào?

Ta biết rằng:

- một hệ cô lập sản sinh ra entropi nếu nó chịu một phép biến đổi không thuận nghịch;
- một sự trao đổi nhiệt với môi trường xung quanh có thể gây nên một sự biến thiên entropi của hệ.

Vậy nên sự biến thiên entropi của một hệ bất kỳ phải tính đến hai kết quả trên.

4.1. Sự trao đổi nhiệt với một nguồn nhiệt hay máy điều nhiệt

Trước hết, ta hãy lưu ý tới sự trao đổi nhiệt giữa một hệ kín bất kì và một hệ đặc biệt gọi là "nguồn nhiệt" hay "máy điều nhiệt".

4.1.1. Mô hình của máy điều nhiệt

Một máy điều nhiệt là một thiết bị tiến hoá ở nhiệt độ không đổi T_o , bất kể hệ nào tiếp xúc nhiệt với nó. Nó được giả thiết có một kích thước đủ lớn để tiến hoá theo cách đẳng tích. Nói một cách khác, nếu một máy điều nhiệt nhận một nhiệt lượng δQ_{th} , nó sẽ tiến hoá ở nhiệt độ không đổi T_o , nghĩa là nhiệt dung C_{th} của nó lớn vô cùng; thực vậy, $dU = C_{th}dT_o = \delta Q_{th}$, bởi lẽ không có công của các áp lực. Ta hãy minh hoạ mô hình này và giới hạn của nó bằng một ví dụ đơn giản: ta ném một miếng nước đá vào một cái hồ, ta có thể nói rằng cái hồ đã "hấp thụ" miếng nước đá mà nhiệt độ của nó không hề thay đổi; rõ ràng cái hồ đã tạo nên một nguồn vận chuyển nhiệt ở nhiệt độ không đổi, một máy điều nhiệt.

Bây giờ ta giả sử có một thiên thạch rơi vào cũng cái hồ trên nhưng có kích thước khá lớn rất có thể xảy ra là nhiệt độ của hồ sẽ thay đổi bởi một nhiệt lượng mang tới rất lớn.

4.1.2. Độ biến thiên entropi của nguồn nhiệt

Cho một hệ kín (Σ) có khả năng trao đổi nhiệt với một máy điều nhiệt ở nhiệt độ T_o , hệ toàn bộ là cô lập về nhiệt. Gọi δQ_{th} là nhiệt lượng do hệ truyền cho máy điều nhiệt; đồng nhất thức nhiệt động học viết cho máy điều nhiệt là:

$$dU_{th} = T_o dS_{th} = \delta Q_{th}.$$

Nếu δQ là nhiệt lượng do máy điều nhiệt truyền cho hệ, ta có:

$$\delta Q = -\delta Q_{th}.$$

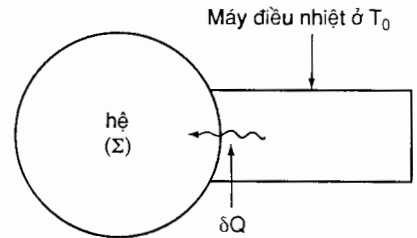
Độ biến thiên nguyên tố của entropi của máy điều nhiệt bằng:

$$dS_{th} = -\frac{\delta Q}{T_o}$$

trong đó δQ là nhiệt lượng do máy điều nhiệt truyền cho hệ khi tiếp xúc với máy điều nhiệt.

4.1.3. Cân bằng entropi của hệ

Bây giờ ta áp dụng nguyên lí thứ hai cho toàn bộ hệ {Máy điều nhiệt, hệ (Σ)}, tạo thành một hệ cô lập (h.14). Ta biết rằng $dS_{\text{toàn bộ}} \geq 0$.



Hình 14. Hệ (Σ) quan hệ với một máy điều nhiệt. δQ là nhiệt lượng do máy điều nhiệt truyền cho hệ (Σ).

Mà $dS_{\text{toàn bộ}} = dS_{\text{th}} + dS_{(\Sigma)}$; vì hàm entropi là quảng tính.

Từ đó, ta suy ra cân bằng entropi đối với hệ (Σ) khi tiếp xúc với máy điều nhiệt.

Độ biến thiên entropi của một hệ kín khi tiếp xúc với một máy điều nhiệt ở nhiệt độ T_0 thoả mãn:

$$dS_{(\Sigma)} \geq \frac{\delta Q}{T_0}.$$

Lượng $\frac{\delta Q}{T_0}$ tương ứng với nhiệt lượng do máy điều nhiệt truyền

cho hệ: $\frac{\delta Q}{T_0}$ gọi là entropi trao đổi và ta kí hiệu là $\delta \mathcal{P}_{\text{trao đổi}}$.

Riêng dấu bất đẳng thức tương ứng với trường hợp biến đổi không thuận nghịch và ta tìm lại được số hạng tạo ra entropi mà ta đã nói tới khi phát biểu nguyên lí thứ hai.

Đối với một hệ kín bất kì tiếp xúc nhiệt với một nguồn nhiệt (máy điều nhiệt) ở nhiệt độ T_0 :

$$dS_{\text{hệ}} = \delta \mathcal{P}_{\text{trao đổi}} + \delta \mathcal{P}_{\text{tạo ra}}$$

với $\delta \mathcal{P}_{\text{trao đổi}} = \frac{\delta Q}{T_0}$ và $\delta \mathcal{P}_{\text{tạo ra}} > 0$ nếu sự tiến hoá nghiên cứu là

không thuận nghịch, $\delta \mathcal{P}_{\text{tạo ra}} = 0$ nếu sự tiến hoá là thuận nghịch.

4.2. Tổng quát hoá

Ta sẽ thừa nhận rằng kết quả trên có thể được tổng quát hoá cho trường hợp trong đó hệ kín nghiên cứu tiếp xúc nhiệt với một hệ kín bất kì khác, có nhiệt độ T_e thay đổi được, vậy hệ này tạo nên môi trường bên ngoài.

Giả sử hệ sau này cân bằng nhiệt động nội tại.

$$\Delta S_{\text{hệ}} = \mathcal{P}_{\text{trao đổi}} + \mathcal{P}_{\text{tạo ra}}.$$

Số hạng entropi trao đổi được đặt dưới dạng $\mathcal{P}_{\text{trao đổi}} = \int \frac{\delta Q}{T_e}$.

Tích phân được tính dọc theo đường mà hệ thực sự đi qua trong quá trình tiến hoá, môi trường bên ngoài được giả thiết có cân bằng nhiệt động nội tại ở nhiệt độ T_e .

$\mathcal{P}_{\text{tạo ra}}$ biểu diễn sự tạo ra entropi do tính chất không thuận nghịch của sự tiến hoá:

$$\mathcal{P}_{\text{tạo ra}} > 0.$$

Kết quả này tổng quát hoá nguyên lý thứ hai cho các hệ kín không cô lập.

Bây giờ ta có thể so sánh hai nguyên lý đối với những hệ như thế:

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} + \mathcal{S}_{\text{tạo ra}}, \text{ với } \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} = \int \frac{\delta Q}{T_c} \text{ và } \mathcal{S}_{\text{tạo ra}} \geq 0.$$

$\Delta U = U_{\text{trao đổi}}$ với $U_{\text{trao đổi}} = W + Q$ và không có số hạng tạo ra:

S rõ ràng là một đại lượng không bảo toàn và dấu của entropi được tạo ra đối với một sự biến đổi không thuận nghịch cho nguyên lý thứ hai đặc tính tiến hoá của nó.

Entropi tạo ra chỉ bằng không nếu sự biến đổi là thuận nghịch.

Đối với một sự tiến hoá thuận nghịch:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_c} \quad \text{và} \quad \mathcal{S}_{\text{tạo ra}} = 0$$

Ta hãy lưu ý rằng số hạng entropi tạo ra không có thể đạt tới một cách trực tiếp: ta chỉ biết rằng nó là dương đối với một sự tiến hoá không thuận nghịch và bằng không đối với một sự tiến hoá thuận nghịch. Ta chỉ có thể tính nó bằng hiệu giữa hai số hạng khác của sự cân bằng (entropi) như chứng tỏ qua các ví dụ sau đây.

5 Các ví dụ về sự cân bằng entropi

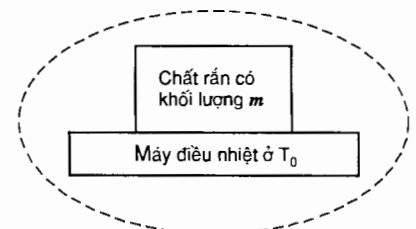
5.1. Ví dụ về sự truyền nhiệt

5.1.1. Hệ tiếp xúc với một nguồn nhiệt

Xét một hệ cấu tạo bởi một khối lượng m của một chất rắn (hoặc lỏng) có nhiệt lượng riêng c giả thiết không đổi. Hệ này, lúc đầu có nhiệt độ T_1 , được đặt tiếp xúc với một nguồn nhiệt ở nhiệt độ $T_0 < T_1$. Hãy tính độ biến thiên entropi của hệ này trong quá trình tiến hoá giả thiết là đẳng áp, sau đó thực hiện cân bằng entropi của toàn bộ hệ {hệ, nguồn nhiệt} (h.15).

Ta đã biết đối với một vật rắn, đồng nhất thức nhiệt động học viết là (không kể đến ảnh hưởng của P và V):

$$dS = mc \frac{dT}{T}, \quad \text{từ đó } S(T) = mc \ln \frac{T}{T_0} + S(T_0).$$



Hình 15. hệ toàn bộ {vật rắn + máy điều nhiệt}

Hệ sẽ bị lạnh đi giữa hai trạng thái : $E_i(T_1)$ và $E_f(T_0)$.

Khi đó ta thu được:

$$\Delta S = mc \ln \frac{T_0}{T_1}.$$

Chú ý:

Ta thu được một độ biến thiên âm vì $T_0 < T_1$, điều này không mâu thuẫn với nguyên lý thứ hai vì hệ "chất rắn" không có lập về nhiệt.

Ta hãy đánh giá entropi trao đổi.

Vì hệ tiếp xúc với một nguồn nhiệt, T_c là không đổi và bằng T_0 .

Vậy ta thu được $\mathcal{S}_{\text{trao đổi}} = \frac{Q}{T_0}$.

Mặt khác, đối với hệ, $Q = \Delta H = mc(T_0 - T_1)$, vì sự tiến hoá được thực hiện ở $P_c = cte$. Từ đó, ta suy ra:

$$\mathcal{S}_{\text{trao đổi}} = mc \left(1 - \frac{T_1}{T_0} \right).$$

Như vậy ta có thể thực hiện sự cân bằng entropi:

$$\mathcal{S}_{\text{tạo ra}} = mc \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_0} \right).$$

Ta hãy chứng tỏ rằng lượng này rõ ràng là dương. Đặt $x = \frac{T_1}{T_0}$: hàm số $x - 1$ luôn luôn lớn hơn hàm số $\ln(x)$ ($x > 0$)

dù T_1 hoặc lớn hơn hoặc nhỏ hơn T_0 (h.16). Kết quả này khá phù hợp với nguyên lý thứ hai. Thật là thú vị nếu ta lưu ý rằng ta đã không mô hình hoá con đường dọc theo đó ta đã tính độ biến thiên entropi của hệ. Thực vậy, ta có thể tính $\Delta S_{\text{hệ}}$ mà không cần để tâm đến đường đi vì S là một hàm trạng thái và do đó nó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và trạng thái cuối:

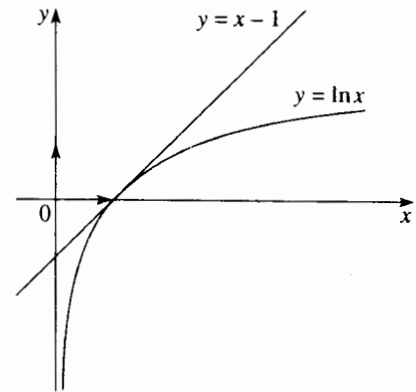
Chú ý:

Dù sao nếu ta muốn chi tiết hoá một con đường có thể có, ta có thể nói rằng ta đã đặt hệ tiếp xúc lần lượt với vô số các nguồn nhiệt có nhiệt độ vô cùng gần nhau.

$$(P_0, T_1) \xrightarrow{(\Sigma_1)} (P_0, T_1 + dT) \xrightarrow{(\Sigma_2)} (P_0, T_1 + 2dT) \rightarrow \dots \xrightarrow{(\Sigma_\infty)} (P_0, T_0).$$

Sự tiến hoá này tương ứng với định nghĩa về tính thuận nghịch mà ta đã nêu ra: mỗi giai đoạn biến đổi rõ ràng tương ứng với

$$\delta Q_{\text{rev}} = mc dT, \text{ nghĩa là } dS = mc \frac{dT}{T} \text{ và cuối cùng:}$$



Hình 16. $x - 1$ luôn luôn lớn hơn $\ln x$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Ngược lại, số hạng trao đổi luôn luôn được tính dọc theo con đường thực và về phương diện trao đổi nhiệt, vì một dãy vô hạn các nguồn nhiệt không tương đương với nguồn có nhiệt độ T_o , ta không có một cân bằng entropi bằng không, điều này giải thích tính không thuận nghịch của sự biến đổi.

Áp dụng 4

Đun nóng một khối lượng nước trên một bản điện

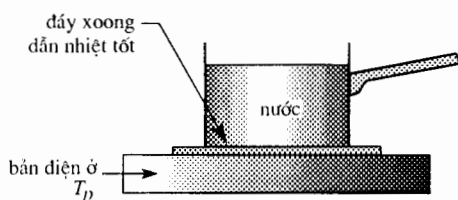
Ta hãy nghiên cứu sự đun nóng từ T_1 đến T_2 của một khối lượng m nước lỏng, có nhiệt dung riêng c , đặt trên một bản điện (của bếp điện) ở nhiệt độ T_p (h.17).

Cho: $c = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.K^{-1}$; $T_1 = 300K$; $T_2 = 350K$; $m = 1kg$, $T_p = 1000K$.

Tính độ biến thiên entropi của nước và entropi tạo ra trong quá trình của "thí nghiệm" này, bằng cách mô hình hoá tình huống.

• Để mô hình hoá tốt nhất tình huống, ta hãy đưa ra các giả thiết sau đây đối với nước, soong, bản điện và môi trường bên ngoài :

H_1 : hệ toàn bộ {nước + soong + bản} chịu một sự biến đổi đơn áp dưới áp suất khí quyển.



Hình 17.

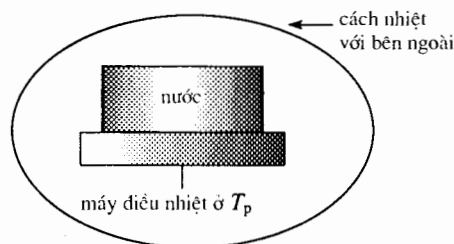
H_2 : giả thiết cái soong được chế tạo thích hợp với loại sử dụng này (đáy dày) và đặt đúng vào bản: trong những điều kiện này, ta có thể coi hệ toàn bộ {soong + bản} tạo thành một máy điều nhiệt ở nhiệt độ T_p .

H_3 : Giả thiết cường độ của thông lượng nhiệt của máy điều nhiệt tới nước rất lớn (tiếp xúc nhiệt tốt): trong những điều kiện đó, nước nóng lên "nhanh" và các sự trao đổi nhiệt với bên ngoài là không đáng kể. Hệ toàn bộ {nước + soong + bản} là cô lập về nhiệt đối với bên ngoài.

H_4 : giả thiết những nhiệt độ T_1 và T_2 của nước tương ứng với những nhiệt độ đồng đều của nước lúc đầu và lúc kết thúc "thí nghiệm"; chuyển động đối lưu của nước giải thích cho giả thiết này.

H_5 : Ta không đưa ra một giả thiết nào về trạng thái của nước giữa lúc bắt đầu và kết thúc "thí nghiệm".

Vậy, sự mô hình hoá như sau:



Hình 18.

Ta hiện có một sự đun nóng đơn áp một khối lượng nước (từ T_1 đến T_2), bằng cách cho tiếp xúc với một máy điều nhiệt có nhiệt độ $T_p(H_2)$, hệ toàn bộ {nước + máy điều nhiệt} là cô lập về nhiệt với bên ngoài (H_3). Nhiệt độ của nước lúc đầu và khi kết thúc "thí nghiệm" được xác định tốt (H_4), nhưng không biết gì về các trạng thái trung gian (H_5) (h.18). Trạng thái đầu và cuối của thí nghiệm đã biết, ta có:

$$\Delta S = mc \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Sự truyền nhiệt $mc(T_2 - T_1)$ cho nước dưới nhiệt độ không đổi T_p , cho một entropi trao đổi $\mathcal{J}_{\text{trao đổi}}$ bằng:

$$\mathcal{J}_{\text{trao đổi}} = \frac{mc(T_2 - T_1)}{T_p}$$

Từ đó, ta suy ra entropi tạo ra:

$$\mathcal{J}_{\text{tạo ra}} = \Delta S - \mathcal{J}_{\text{trao đổi}} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{mc(T_2 - T_1)}{T_p}.$$

Áp dụng bằng số:

$$\Delta S = mc \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,64 \text{ kJ.K}^{-1}$$

$$\mathcal{J}_{\text{trao đổi}} = \frac{mc(T_2 - T_1)}{T_p} = 0,22 \text{ kJ.K}^{-1}.$$

$$\mathcal{J}_{\text{tạo ra}} = \Delta S - \mathcal{J}_{\text{trao đổi}} = 0,42 \text{ kJ.K}^{-1}.$$

Lượng này đúng là một số dương.

5.1.2. Trường hợp một hệ tiếp xúc với nhiều nguồn

Ví dụ trên tương ứng với một hệ trao đổi năng lượng nhiệt chỉ với một nguồn duy nhất; bây giờ ta giả thiết một hệ trao đổi năng lượng nhiệt với nhiều nguồn.

■ Dây tiến hoá bất kỳ giữa N nguồn

Gọi T_k là nhiệt độ không đổi của nguồn thứ k và N là tổng số nguồn. Giả thiết hệ nhường nhiệt lượng Q_k cho nguồn thứ k .

Với mỗi nguồn, $\mathcal{J}_{\text{trao đổi}, k} = \frac{Q_k}{T_k}$ và với một dây tiến hoá, entropi

trao đổi toàn phần coi như bằng tổng các đóng góp của các nguồn khác nhau:

$$\mathcal{J}_{\text{trao đổi}} = \sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k}.$$

Chú ý rằng phép tính $\mathcal{J}_{\text{trao đổi}}$ không để ý tới cách mà entropi của hệ đã biến thiên. Dù biểu thức của $(S_f - S_i)_{\text{hệ}}$ thế nào, entropi trao đổi cũng sẽ được biểu thị như trên.

Tất nhiên là như vậy, những nhiệt lượng Q_k trao đổi là hàm số của đường đi trong mỗi sự tiến hoá. Chẳng hạn, trong trường hợp của N sự tiến hoá liên tiếp giống như ở §5.1.1.

$$Q_k = mc(T_k - T_{k-1}) \text{ và như vậy } \mathcal{J}_{\text{trao đổi toàn phần}} = mc \sum_{k=1}^N \left(1 - \frac{T_{k-1}}{T_k} \right)$$

■ Dây tiến hoá khép kín giữa N nguồn

Một trường hợp thú vị, đó là trường hợp trong đó hệ thực hiện mỗi dây tiến hoá khép kín giữa N nguồn. Vì S là hàm số trạng thái, $\Delta S = 0$; vậy ta thu được bảng tổng kết entropi:

$$\mathcal{S}_{\text{tạo ra}} = - \sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k}, \quad \text{với } \mathcal{S}_{\text{tạo ra}} \geq 0,$$

hay còn là:

$$\sum_{k=1}^N \frac{Q_k}{T_k} \leq 0.$$

• Đẳng thức tương ứng với một entropi tạo ra bằng không, vậy tương ứng với tính thuận nghịch của tất cả các sự tiến hoá của hệ với N nguồn.

Các máy nhiệt (động cơ xăng, động cơ diesel, máy lạnh, bơm nhiệt) tất cả đều vận hành theo nguyên lí từ một chất lưu chuyển năng lượng tới nhiều nguồn theo cách khép kín. Hệ thức trên khi đó có thể áp dụng được và trường hợp giới hạn lí tưởng của tính thuận nghịch là một mô hình đơn giản tiếp cận với những thiết bị như thế (X. chương 8).

Áp dụng 5

Tiếp xúc nhiệt giữa hai hệ có nhiệt độ thay đổi

Cho hai lượng khối lượng m của cùng một chất rắn có nhiệt lượng riêng c giả sử không đổi. ở trạng thái ban đầu, một trong các khối lượng có nhiệt độ T_1 , khối lượng kia ở nhiệt độ $T_2 < T_1$. Cho hai khối lượng này tiếp xúc với nhau, hệ toàn bộ được giả thiết cô lập về nhiệt.

1) Chứng tỏ rằng hệ toàn bộ đạt tới một nhiệt độ cuối cùng cân bằng và tính nhiệt độ đó.

2) Tính độ biến thiên entropi của hệ; biện luận về dấu của nó.

3) Giả sử T_1 và T_2 là rất gần nhau. cho $T_2 = T_1(1 + \varepsilon)$ hãy biểu thị $\Delta S_{\text{hệ}}$ theo m , c và ε . Biện luận kết quả thu được.

1) Áp dụng nguyên lí thứ nhất cho hệ: hệ là cô lập, ta có thể viết $\Delta U = 0$. Sử dụng tính cộng được của nội năng, ta có

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_f} mcdT + \int_{T_2}^{T_f} mcdT,$$

bởi vì hai vật có cùng nhiệt độ cuối. Thực vậy, sự truyền nhiệt chỉ được tiến hành từ vật nóng sang vật lạnh, nên cần thiết phải có một nhiệt độ cuối cân bằng nhau. Vậy:

$$0 = (T_f - T_1) + (T_f - T_2) \text{ và } T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

2) Vì không biết bản chất đúng của sự biến đổi, nên ta không thể dự đoán gì về những sự trao đổi nhiệt thực, tức là sự tồn tại hay không của δQ .

Sử dụng tính cộng được của entropi, ta có thể tính riêng rẽ độ biến thiên entropi cho mỗi khối lượng.

Để đưa một lượng khối lượng từ nhiệt độ T_i tới nhiệt độ T_f phép tính đã được thực hiện ở §5.1.1 và dẫn tới:

$$\Delta S_{\text{hệ}} = mc \ln \left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right).$$

Một phép cân bằng entropi cho hệ dẫn tới:

$$\Delta S_{\text{hệ}} = \mathcal{S}_{\text{tạo ra}},$$

bởi lẽ $\mathcal{S}_{\text{trao đổi}}$ bằng không, hệ toàn bộ là cô lập. Vậy ta phải thu được một độ biến thiên dương vì $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$ luôn luôn dương. Mà:

$$T_f^2 = \frac{(T_1 + T_2)^2}{4} \quad \text{hay} \quad T_f^2 = \frac{4T_1 T_2 + (T_1 - T_2)^2}{4}$$

$$\text{và} \quad \Delta S_{\text{hệ}} = mc \ln \left(1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} \right),$$

rõ ràng đây là một lượng dương, bất kể dấu của $T_1 - T_2$ như thế nào.

3) Từ phương trình trên ta thu được:

$$S_{\text{hệ}} = mc \ln \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{4} \right)$$

nghĩa là, với một phép khai triển bậc nhất theo ε^2 :

$$\Delta S_{\text{hệ}} = mc \frac{\varepsilon^2}{4}.$$

Ta có thể nói rằng sự tiến hoá gần đến sự thuận nghịch: đối với hai hệ có cùng nhiệt độ, những nhiễu loạn nhỏ có thể kéo theo một biến thiên nhỏ của T đối với một bất kì của hai hệ và được tiến hành thuận nghịch: điều này thể hiện ở chỗ độ biến thiên entropi tương ứng là rất nhỏ, có bậc cao hơn độ biến thiên nhiệt độ.

► Để luyện tập: bài tập 1

5.2. Vận chuyển thể tích

5.2.1. Sự dẫn khí JOULE - GAY - LUSSAC và sự dẫn khí đẳng nhiệt

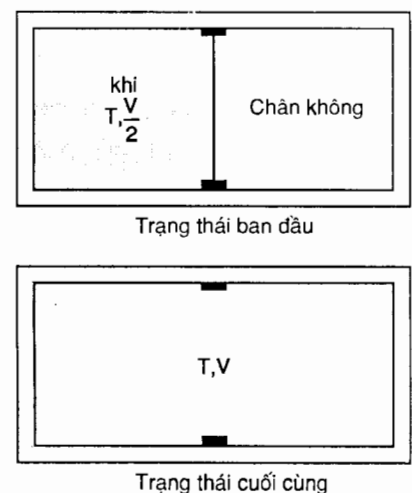
• Ta hãy xét độ biến thiên entropi của một hệ khí khi dẫn khí JOULE-GAY-LUSSAC.

Chất khí được giả thiết là lí tưởng và các thể tích của hai bình giống nhau.

Ta nhớ lại rằng, đối với sự dẫn khí JOULE-GAY-LUSSAC, công và nhiệt trao đổi với môi trường bên ngoài bằng không; các bình chứa được giả thiết không bị biến dạng và hoàn toàn giữ nhiệt (cách nhiệt).

Hệ khí chịu sự dẫn khí này đi từ trạng thái $(T, \frac{V}{2})$ sang một

trạng thái cuối (T, V) vì sự dẫn khí được tiến hành không có biến thiên nhiệt độ đối với một khí lí tưởng và hai bình chứa có các thể tích giống nhau (h.19).



Hình 9. Sự giãn khí JOULE-GAY-LUSSAC

Độ biến thiên entropi của chất khí cho bởi một trong các hệ thức của §3.2.1.

$$dS = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right), \text{ hay } \Delta S = nR \ln 2.$$

Hệ là cô lập, lượng này là dương phù hợp với nguyên lí thứ hai.

- Bây giờ, ta hãy xét tới sự dẫn nở đẳng nhiệt thuận nghịch của một lượng vật chất gồm n mol khí lí tưởng.
- Sự tiến hoá được thực hiện nhờ một pittông vận hành thuận nghịch. Vậy ta bỏ qua toàn bộ các ma sát (h.20).

Ta hãy so sánh các sự trao đổi năng lượng và entropi với sự dẫn nở trên.

- Trong quá trình tiến hoá này, hệ trao đổi công $W = -nRT \ln 2$ với môi trường bên ngoài; vì sự biến đổi là đẳng nhiệt và chất khí là lí tưởng nên:

$$\Delta U = 0 \quad \text{và} \quad Q_{\text{rév}} = -W.$$

Như vậy các sự trao đổi năng lượng rất khác với trong sự dẫn nở JOULE-GAY-LUSSAC trong đó $W = Q = 0$.

Đối với sự tiến hoá thuận nghịch, $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$; mà T là không đổi, nên:

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = nR \ln 2.$$

Lượng này giống như đã tính trong sự dẫn nở JOULE-GAY-LUSSAC. Nếu ta tiến hành sự cân bằng entropi cho sự dẫn nở JOULE-GAY-LUSSAC thì:

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{tạo ra}} = nR \ln 2 > 0 \quad \text{và} \quad \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} = 0,$$

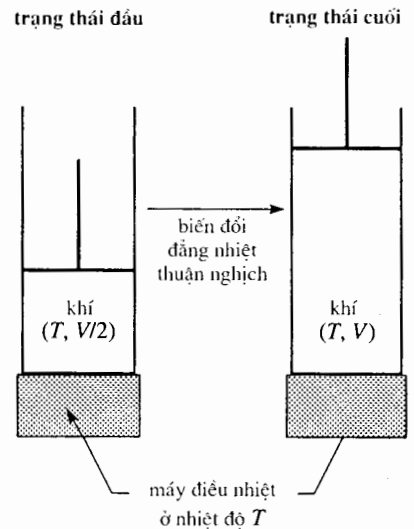
điều này phù hợp với nguyên lí thứ hai.

Nếu ta tiến hành sự cân bằng cho phép biến đổi thuận nghịch thì:

$$\mathcal{S}_{\text{tạo ra}} = 0 \quad \text{và} \quad \Delta S = \mathcal{S}_{\text{trao đổi}}.$$

Giá trị $\Delta S_{\text{hệ}}$ không phụ thuộc vào đường đi để thực hiện sự đưa hệ từ cùng trạng thái đầu sang cùng trạng thái cuối.

Ngược lại ta thấy khá rõ rằng các lượng $\mathcal{S}_{\text{trao đổi}}$ và $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$ phụ thuộc vào cách đưa hệ giữa hai trạng thái cân bằng (cũng như W và Q đối với nguyên lí thứ nhất).



Hình 20. Nhờ một pittông, ta thực hiện một phép biến đổi thuận nghịch (đẳng nhiệt) cho chất khí.

Chú ý:

Sự so sánh hai sự tiến hoá này chứng minh sau này sự khác nhau về mặt kí hiệu giữa $\mathcal{S}_{\text{trao đổi}}$ và $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$, phụ thuộc vào đường đi, và S là một hàm trạng thái.

5.2.2. Sự tiến hoá đơn nhiệt (đẳng nhiệt) mạnh và đột ngột

Cho một lượng vật chất cấu tạo bởi n mol khí lí tưởng, có nhiệt dung phân tử $C_{V,m}$ không đổi. Chất khí này được đựng trong một xylanh có tiết diện s , trên có một pittông có thể dịch chuyển không ma sát (cả khô lẫn ướt), các thành là thấu nhiệt và hệ toàn bộ được đặt trong một bình điều nhiệt có nhiệt độ T_0 . Đặt một khối lượng M lên trên pittông và thả lỏng các miếng chặn ra bắt đầu từ trạng thái ban đầu cân bằng nhiệt và cơ (P_1, V_1, T_0) của chất khí. Hệ dao động và cuối cùng dừng lại (nhờ các "nội ma sát" của chất khí). Trạng thái cuối cùng là một trạng thái cân bằng nhiệt và cơ (P_2, V_2, T_0) của chất khí. Vì toàn bộ hệ thống "chìm" trong một bình điều nhiệt nên nhiệt độ cuối cùng của hệ khí lí tưởng cũng bằng nhiệt độ ban đầu T_0 (h.21).

Áp suất cuối P_2 là hàm số của khối lượng đặt trên pittông:

$$P_2 = P_0 + M \cdot \frac{g}{s} \quad (P_0: \text{áp suất khí quyển}).$$

Ta hãy tìm entropi tạo ra $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$ cho hệ khí, bằng cách sử dụng hệ thức:

$$\mathcal{S}_{\text{tạo ra}} = \Delta S_{\text{hệ}} - \mathcal{S}_{\text{trao đổi}}.$$

■ Tính $\Delta S_{\text{hệ}}$

Biết trạng thái đầu và cuối của chất khí, có thể tính được $\Delta S_{\text{hệ}}$ (xem. §3.2.1) :

$$\Delta S_{\text{hệ}} = S(T_0, V_1) - S(T_0, V_2) = n \cdot R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

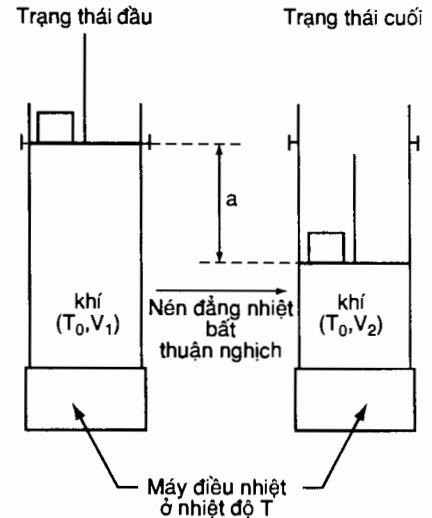
(ta giả thiết một cách đơn giản là các trạng thái (T_0, V_1) và (T_0, V_2) là các trạng thái cân bằng nhiệt động nội tại).

■ Tính $\mathcal{S}_{\text{trao đổi}}$

Bây giờ ta hãy tính entropi trao đổi : $\mathcal{S}_{\text{trao đổi}} = \int \frac{\delta Q}{T_e}$ trong đó

T_e là nhiệt độ của nguồn mà hệ đang tiếp xúc, ở đây là T_0 , và δQ là lượng nhiệt trao đổi theo con đường thực từ nguồn vào hệ;

$$\text{vậy } \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} = \frac{Q}{T_0}.$$



Hình 21. Sự tiến hóa đẳng nhiệt, của một chất khí.

Nội năng U là một hàm trạng thái, đối với khí lí tưởng nó chỉ phụ thuộc nhiệt độ; trong trường hợp của ta $\Delta U = 0$ và $Q = -W$.

Công W do chất khí nhận được dọc đường đi thực cho bởi:

$$W = -(P_0 + M \cdot \frac{g}{s})(V_2 - V_1) = -P_2(V_2 - V_1).$$

Từ đó:

$$Q = P_2(V_2 - V_1) \quad \text{và} \quad \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} = P_2 \frac{V_2 - V_1}{T_0}.$$

■ Tính $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$

Bản tổng kết entrôpi cho:

$$\mathcal{S}_{\text{tạo ra}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - P_2 \frac{V_2 - V_1}{T_0}$$

hay, với $\frac{P_2}{T_0} = n \cdot \frac{R}{V_2}$: $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}} = nR \left(\frac{V_1}{V_2} - \ln \frac{V_1}{V_2} - 1 \right)$

Sự tiến hoá của hệ rõ ràng là không thuận nghịch và lượng trên rõ ràng là dương.

Chú ý:

• Lượng trên là dương, mà $\frac{V_1}{V_2}$ hoặc lớn hơn hoặc nhỏ hơn 1,

vậy sự tiến hoá là sự nén khí hoặc giãn khí đẳng nhiệt không thuận nghịch, điều này rất phù hợp với nguyên lí thứ hai (ta thấy lại hàm số $(x - 1 - \ln x)$ ở §5.1.1)

• Nếu ta để ý đến một nhiễu loạn nhỏ của V_2 , tức $\frac{V_1}{V_2} = 1 + \varepsilon$,

bằng một phép khai triển có giới hạn biểu thức trên, ta thu

được: $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}} = nR \cdot \frac{\varepsilon^2}{2}.$

Ta thấy lại kết quả ở áp dụng 5: sự tiến hoá tiến về phía thuận nghịch.

6 Giải thích thống kê entrôpi

6.1. Dẫn khí JOULE-GAY-LUSSAC

6.1.1. Các đặc trưng thực nghiệm

Ta hãy chú ý đến sự giãn khí lí tưởng của JOULE-GAY-LUSSAC trong trường hợp hai bình đựng giống nhau. Các thành bình được giả sử không bị biến dạng và hệ là giữ nhiệt. Trạng thái

đầu và trạng thái cuối được quan sát bằng thực nghiệm và được cho trên hình 19.

6.1.2. Áp dụng hai nguyên lí

Nguyên lí một chỉ ra rằng nội năng tổng cộng của khí là hằng số vì rằng hệ là cô lập với môi trường bên ngoài. Chúng ta tưởng tượng một thí nghiệm đối ngược trạng thái đầu và trạng thái cuối của khí, nghĩa là một trong hai bình thực hiện chân không do khí tự sang bình kia. Khả năng này là phi lí theo quan điểm thực nghiệm, tuy nhiên nguyên lí một không cấm điều đó; nó chỉ đòi hỏi nội năng không biến đổi giữa trạng thái đầu và trạng thái cuối. Người ta luôn luôn có $W = Q = 0$.

Bây giờ chúng ta biết rằng tiêu chuẩn biến đổi cho bởi nguyên lí hai chỉ ra được hướng biến đổi duy nhất khả dĩ của hệ từ trạng thái ban đầu khi giải phóng hệ khỏi sự cưỡng bức: trạng thái cuối chính là trạng thái ở hình 19 và độ biến thiên entropi của khí bằng:

$$\Delta S = nR \ln 2.$$

Tuy nhiên việc nghiên cứu thực hiện cho đến nay chỉ quan tâm đến các đại lượng vĩ mô của hệ. Chúng ta sẽ thấy rằng một nghiên cứu vi mô về phân bố các hạt giữa hai bình ở trạng thái cuối cho phép giải thích một cách vi mô nguyên lí thứ hai.

6.1.3. Phân tích thống kê trạng thái cuối của khí

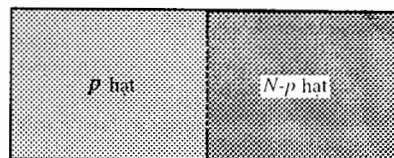
Cho một trạng thái cuối có thể của khí, không kể đến nguyên lí thứ hai. ở một nhiệt độ cho trước và do vậy với một nội năng cho trước, có thể mô tả trạng thái đó theo cách sau đây. Gọi N là số hạt tổng cộng của khí (không đổi). Nếu một trong các bình chứa p hạt thì bình kia chứa $N - p$ hạt. Chúng ta hãy mô tả trạng thái cuối của khí bởi thông số p và kí hiệu trạng thái đó bằng (p) (h.22).

Mọi hạt là giống nhau nhưng chúng ta giả sử các hạt là phân biệt được nghĩa là ta có khả năng biết được mỗi hạt ở đâu trong trạng thái cuối của khí.

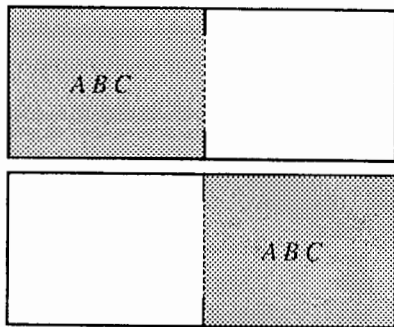
Để mô tả vấn đề ta xét $N = 3$ và gọi A, B và C là ba hạt đó.

Trạng thái (3) và (0) tương ứng với phân bố duy nhất của các hạt (h.23). Ngược lại trạng thái (1) và (2) có thể được mô tả bởi ba phân bố khác nhau vì rằng các hạt là phân biệt được (h.24).

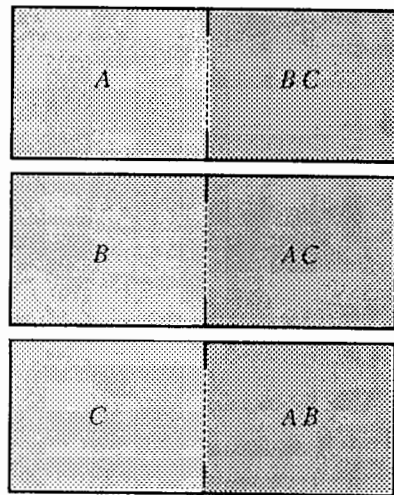
Ba phân bố đó chính là tương ứng cùng một trạng thái và chúng tương đương nhau vì rằng các hạt là giống nhau. Như vậy chúng ta có thể phân biệt được các trạng thái (p) là các trạng thái mà khí có thể đạt tới một cách vĩ mô, được gọi là trạng thái vĩ mô



Hình 22. Khuếch tán từ trạng thái (p) với N hạt phân biệt được



Hình 23. Với $N = 3$, chỉ có một trạng thái (3) và một trạng thái (0)



Hình 24. Với $N = 3$, có ba trạng thái (1) [hay (2)].

(vĩ trạng thái), và các xác suất để thực hiện các trạng thái vĩ mô đó ở mức độ vi mô được gọi là các trạng thái vi mô (vi trạng thái) của hệ. Nếu chúng ta chú ý đến N hạt, một trạng thái vĩ mô khả dĩ của hệ có thể được thực hiện bằng $C_N^p = \frac{N!}{(N-p)!p!}$

cách khác nhau tương ứng với các trạng thái vi mô kết hợp với trạng thái vĩ mô (p).

Số các trạng thái vi mô kết hợp với một trạng thái vĩ mô được gọi là xác suất nhiệt động (số phức hợp) của trạng thái vĩ mô: nó được ký hiệu bằng Ω .

6.1.4. Xác suất của một trạng thái vĩ mô

Chúng ta thừa nhận rằng mọi trạng thái vi mô được thực hiện với cùng xác suất. Giả thiết này mang tên là "giả thiết vi chính tắc". Do mỗi hạt có hai khả năng phân bố, vì vậy tổng cộng sẽ có 2^N trạng thái vi mô đồng xác suất.

Ngược lại một trạng thái vĩ mô càng có nhiều khả năng xảy ra nếu số trạng thái vi mô kết hợp với nó càng lớn. Do các trạng thái vi mô là đồng xác suất nên xác suất để hệ ở một trạng thái vĩ mô cho trước là tỷ lệ với xác suất nhiệt động:

$$P[(p)] = \frac{\Omega}{2^N} = \frac{C_N^p}{2^N}.$$

6.1.5. Cân bằng thực nghiệm và xác suất

Chúng ta đã nghiên cứu hàm C_N^p ; chúng ta biết rằng hàm đó sẽ cực đại khi $p = \frac{N}{2}$.

Việc nghiên cứu này đã thực hiện một cách chi tiết trong chương 1.

Mặt khác, giá trị $p = \frac{N}{2}$ tương ứng với trạng thái cân bằng cuối

cùng quan sát được trong thực tế với những thăng giáng nhỏ, nhưng các thăng giáng đó không quan sát được bằng thực nghiệm. Như vậy trạng thái vĩ mô với xác suất cực đại tương ứng với trạng thái cuối cùng quan sát được trong thực tế trong quá trình dẫn khí của JOULE-GAY-LUSSAC.

6.1.6. Xác suất nhiệt động và entropi

Chúng ta biết rằng trong quá trình dẫn khí JOULE-GAY-LUSSAC, entropi là cực đại khi hệ đạt trạng thái cân bằng. Điều đó tương ứng với xác suất nhiệt động cực đại trong phân tích thống kê mà chúng ta vừa thực hiện.

Nếu ta muốn chuyển từ một xác suất nhiệt động của một trạng thái vĩ mô cho trước sang hàm entropi của hệ trong trạng thái vĩ mô đó, ta cần phải xây dựng một hàm của Ω có các tính chất sau đây:

- là *quảng tính*

Với hai hệ không tương tác cần phải có $S_1 + S_2 = S_{1 \cup 2}$; điều đó có thể thực hiện khi lấy lôgarit của Ω vì rằng $\ln(\Omega_1 \Omega_2) = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2$

- là *đồng nhất với $[J.K^{-1}]$*

Chúng ta tính độ biến thiên của $\ln \Omega$ giữa trạng thái đầu và trạng thái cuối trong quá trình dẫn khí của JOULE-GAY-LUSSAC:

$$\Delta(\ln \Omega) = \ln \frac{\Omega_{\text{cuối}}}{\Omega_{\text{đầu}}} = \ln \frac{C_N^{N/2}}{1} = \ln \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2}.$$

Sử dụng công thức STIRLING ($N \gg 1$)

$$\ln(N!) = N \ln N - N,$$

vì rằng N là lớn, ta có:

$$\Delta(\ln \Omega) = N \ln(N) - N - 2 \left(\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right) = N \ln 2.$$

Mà $\Delta S = nR \ln 2$, nghĩa là $\Delta S = \frac{N}{N_A} R \ln 2$, trong đó N_A là số AVOGADRO.

Vậy để tìm entropi cần nhân $\ln \Omega$ với $\frac{R}{N_A}$. Thừa số này đã được nhà vật lí Ludwig BOLTZMANN đưa vào khoảng năm 1870 và được gọi là hằng số BOLTZMANN, kí hiệu: $k_B = \frac{R}{N_A}$.

Vậy ta đã xây dựng được một hàm thống kê, $k_B \ln \Omega$ nó có tính chất của entropi trong quá trình dẫn được nghiên cứu.

Chú ý:

Mẫu phát triển ở đây dĩ nhiên là rất đơn giản; nó quy sự dẫn khí về sự phân bố các hạt ở trong hai bình không cần quan tâm đến sự phân bố các vị trí và các vận tốc của các hạt ở bên trong mỗi bình.

6.2. Entropi thống kê

Chúng ta thừa nhận rằng trạng thái cân bằng nào đó của hệ nhiệt động được mô tả bởi số liệu về xác suất nhiệt động Ω của nó, nghĩa là bởi số liệu về các số trạng thái vi mô gắn với trạng thái vĩ mô được xét. Với trạng thái đó entropi thống kê được định nghĩa bởi:

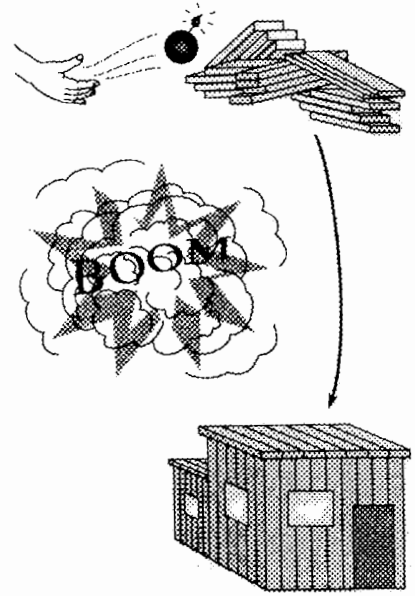
$$S = k_B \ln \Omega$$

trong đó k_B là hằng số BOLTZMANN, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ và Ω là xác suất nhiệt động của hệ nghĩa là số trạng thái vi mô kết hợp với trạng thái vĩ mô được nghiên cứu.

Ta sẽ giải thích theo quan điểm thống kê nguyên lí hai. Giả sử một hệ cô lập đã được giải phóng khỏi sự ràng buộc ban đầu; một trạng thái cuối khả dĩ của hệ sẽ có một xác suất thực hiện càng lớn nếu xác suất nhiệt động gắn với hệ đó càng lớn.

Trạng thái cuối có xác suất lớn nhất là trạng thái quan sát được bằng thực nghiệm không phải vì rằng các trạng thái khác là "bị cấm", mà vì rằng xác suất thực hiện chúng là bé.

Nếu nhìn hình 25, cảnh đề xuất không tự xảy ra vì rằng cảnh đó rất là không chắc chắn, nhưng nó có thể tùy tình hình "tự xảy ra".



Hình 25. Trong nhiệt động thống kê, một quá trình như thế này là rất ít khả năng nhưng không phải là không có thể!

Áp dụng 6

Cho một hệ gồm N hạt cân bằng ở nhiệt độ T và mỗi hạt của hệ có thể có hai giá trị năng lượng E_1 hay E_2 , với $E_2 > E_1$ (hệ "hai mức").

Gọi n_1 là số hạt có năng lượng E_1 và n_2 là số hạt có năng lượng E_2 .

Giả sử rằng sự phân bố trên các mức năng lượng thoả mãn định luật thống kê của BOLTZMANN.

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right).$$

1) Biểu diễn vi phân của nội năng của hệ theo hàm của n_1 và của $\Delta E = E_2 - E_1$.

2) Biểu diễn vi phân của entropi của hệ theo hàm của T , ΔE , n_1 . Người ta sẽ sử dụng công thức STIRLING $\ln(N!) = N \ln N$ đúng với N lớn.

3) Chứng tỏ rằng người ta tìm lại được đồng nhất thức nhiệt động học.

1) $U = n_1 E_1 + n_2 E_2$, do đó $dU = dn_1 E_1 + dn_2 E_2$; mà $dn_2 = -dn_1$ và $dU = -\Delta E dn_1$.

2) $S = k_B \ln \Omega = k_B \ln C_N^{n_1} = k_B [N \ln N - n_1 \ln n_1 - (N - n_1) \ln (N - n_1)]$.

Chúng ta có thể tính dS :

$$\begin{aligned} dS &= k_B [-dn_1 - \ln(n_1) dn_1 + dn_1 \ln(N - n_1) + dn_1] \\ &= k_B dn_1 \ln \frac{N - n_1}{n_1}. \end{aligned}$$

Mà thống kê BOLTZMANN được viết:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

và do $n_2 = N - n_1$, ta có:

$$dS = k_B dn_1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = -\Delta E \frac{dn_1}{T}.$$

3) Việc đồng nhất hoá hai hệ thức trên dẫn đến: $dU = T dS$.

6.3. Entropi thống kê và thông tin thiếu

Ta trở lại quá trình dẫn khí của JOULE-GAY-LUSSAC.

Trạng thái vĩ mô ban đầu (trong mô hình đơn giản của chúng ta) tương ứng với một trạng thái vi mô duy nhất. Lúc đó chúng ta biết rằng tất cả các hạt ở trong một trong hai bình. Thông tin của chúng ta đối với hệ là nhiều nhất (cực đại). Số khả năng để

thực hiện trạng thái cân bằng cuối của hệ $\left(\frac{N}{2}\right)$ là cực đại, nhưng

ta lại không biết sự thực là trạng thái vi mô đặc biệt nào đã thực hiện cân bằng ở một thời điểm cho trước. Lúc đó thông tin của chúng ta đối với hệ là cực tiểu.

Vậy việc dẫn khí JOULE-GAY-LUSSAC kèm theo việc mất thông tin đối với hệ đồng thời với việc tăng entropi. Ta sẽ tổng quát hoá kết quả này:

- *Kiến thức mà chúng ta có về trạng thái của một hệ càng lớn khi số trạng thái vi mô gần với trạng thái vĩ mô nghiên cứu càng bé.*
- *Entropi thống kê là thước đo thông tin thiếu đối với một hệ. Việc tăng entropi trong quá trình biến đổi của một hệ tương ứng với việc mất thông tin đối với hệ đó. Việc giảm entropi tương ứng với việc lợi về mặt thông tin.*

Chúng ta sẽ lấy nhiều thí dụ để mô tả cho ý tưởng này.

• Thí dụ 1

Xét cân bằng giữa nước đá và nước lỏng ở 0°C dưới áp suất khí quyển.

Nước đá có thể coi như một tinh thể trong đó sự sắp xếp phân tử là đều đặn; thông số cấu trúc, ở P và T cho trước, như vậy là quan trọng.

Với nước lỏng, các sắp xếp là ít biết, trạng thái vật lí tương ứng là hỗn loạn hơn nhiều so với trạng thái rắn.

Việc chuyển ở 0°C từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng kèm theo một sự mất thông tin và như vậy một sự tăng entropi. Thực tế

$$\Delta S_{\text{hoà tan}} = (S_{\text{lỏng}} - S_{\text{rắn}})_{273\text{K}, 1\text{bar}} = 1120 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

• Thí dụ 2

Ta trở lại thí dụ về một vật rắn tiếp xúc nhiệt với một bình điều nhiệt. Nó chuyển từ nhiệt độ T_1 đến nhiệt độ $T_0 < T_1$; chuyển động nhiệt ở mức độ phân tử như vậy là ít hơn ở trạng thái cuối

với cùng áp suất, và sự biến đổi được kèm theo việc tăng thông tin đối với hệ.

Entrôpi rõ ràng đã giảm $\Delta S = mc \ln \frac{T_0}{T_1} < 0$. Với $m = 1\text{ kg}$ nước

đá, $c = 1,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$, việc chuyển từ 273K sang 272 K kèm theo một độ giảm entropi bằng $\Delta S = 5,1 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Một điều thú vị cần chú ý là giá trị của $|\Delta S|$ trong thí dụ này là nhỏ so với thí dụ trước đây khi hệ có cùng một khối lượng: trong một quá trình thay đổi trạng thái, việc lợi (hoặc thiệt) thông tin rõ ràng là lớn hơn đối với một quá trình đốt nóng đơn giản (hoặc làm lạnh). Thực tế sau một quá trình thay đổi trạng thái, chất lỏng có cấu trúc hoàn toàn khác với chất rắn ban đầu.

• Thí dụ 3

Cacbon tồn tại dưới hai dạng thù hình khác nhau, cacbon kim cương và cacbon graphit. Ở 298K cacbon cho các giá trị:

$$S^\circ(C_{\text{kim cương}}) = 2,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad \text{và} \quad S^\circ(C_{\text{graphit}}) = 5,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Dạng có tổ chức hơn là cacbon kim cương nó kết tinh theo hệ lập phương có các mặt đồng trục chiếm một nửa các nút mạng bốn mặt. Cấu trúc tinh thể của graphit là một cấu trúc sáu mặt đơn giản không gọn. Sự khác nhau này thể hiện ở khoảng cách xa giữa hai giá trị entropi của 1 mol .

Chú ý:

Các giá trị của entropi này là nhỏ so với entropi của các pha khí. Độc giả có thể phân tích sự biến đổi (h.11) entropi của khí dihydro.

Y Để tập luyện: các bài tập 4 và 5.

6.4. Nguyên lý thứ ba của nhiệt động học

Cho đến các chương trước chúng ta chỉ tính các biến thiên của entropi, nhưng chúng ta đã nói tới sự tồn tại của các bảng nhiệt động học cho các giá trị entropi của các vật tinh khiết.

Sự thiết lập các bảng đó đòi hỏi phải có một giá trị chung dùng làm gốc cho entropi. Entropi thống kê được định nghĩa một cách tuyệt đối từ giá trị của xác suất nhiệt động của một hệ.

Nếu số trạng thái vi mô gắn với một trạng thái cho trước là bằng một thì entropi thống kê của hệ là bằng không. Giá trị đó không phải là hàm của loại hệ nghiên cứu và như vậy tương ứng với gốc cần tìm.

Bây giờ chúng ta sẽ thấy trạng thái vĩ mô của một hệ mô tả bởi một trạng thái vi mô duy nhất tương ứng cái gì. Một hệ như vậy là "đông đặc lại", nghĩa là các hạt tạo nên hệ không có một bậc tự do nào có thể sử dụng được. Mà khi nhiệt độ của một hệ khác không, hệ có một năng lượng chuyển động nhiệt vào cỡ $k_B T$ cho mỗi hạt. Mỗi hạt như vậy sẽ có các khả năng chuyển động và hệ không thể đông đặc lại.

Nói cách khác entropi của hệ chỉ có thể bằng không nếu nhiệt độ hệ bằng không. Kết quả này tạo thành "nguyên lí thứ ba của nhiệt động học" hay "nguyên lí NERNST".

Entropi của một vật tinh khiết là bằng không khi nhiệt độ tuyệt đối của vật bằng không.

Một giá trị của entropi như vậy là giá trị tuyệt đối, hệ quy chiếu mà chúng ta tìm thấy không phải là tùy tiện.

Chú ý

Đó không phải là trường hợp của nội năng hay entanpi; chúng được xác định với một hằng số cộng; thực tế trong U và H có một số hạng của thế năng $\mathcal{E}_{p, int}$.

Chúng ta có thể chú ý rằng nguyên lí NERNST đã chọn hệ quy chiếu cho nhiệt độ không tức là cho không độ tuyệt đối. Nhiều nghiên cứu từ hơn một thế kỷ nay đã được tiến hành nhằm đạt được những nhiệt độ rất thấp. Nhưng chúng ta có thể công nhận, với sự phù hợp với thực nghiệm rằng, một số hữu hạn các biến đổi không thể cho phép đạt không độ tuyệt đối và do đó, giá trị không của entropi, chúng chỉ là các giới hạn lí thuyết. Chính sự khẳng định cuối cùng này thực tế tạo thành "nguyên lí", sự kết hợp giá trị không của entropi với giá trị không của nhiệt độ tuyệt đối được khẳng định bởi việc giải thích thống kê của entropi.

Bảng (h.26) cho một ý tưởng về sự tiến triển của các nghiên cứu theo đuổi hơn một thế kỷ nay nhằm đạt được các nhiệt độ rất thấp. Chỉ có các giai đoạn chủ yếu là được đưa ra ở đây.

Năm	Nhà nghiên cứu	Nước	Phương pháp thu nhận	T
1852	JOULE THOMSON	Anh	Làm lạnh CO ₂ bằng dẫn khí từ 2 bar đến 1 bar ở entanpi không đổi. Nhiệt độ -0,26°C này bản thân nó không đáng chú ý, nhưng phương pháp tương ứng cho phép thực hiện ba thí nghiệm sau.	-0,26°C
1883	WROBLEWSKI OLSZEWSKI	Ba lan	Sử dụng hiệu ứng JOULE-THOMSON đã hoá lỏng diazot và dioxy.	77,3K
1898	DEWAR	Anh	Sử dụng hiệu ứng JOULE-THOMSON để hoá lỏng dihydro	20,4K
1908	KAMMERLINGH- ONNES	Hà Lan	Sử dụng hiệu ứng JOULE-THOMSON để hoá lỏng heli. Hoá hơi heli lỏng dưới áp suất rút gọn.	4,2K 0,84K
1926 - 1933	DEBYE GIAUCHE MAC DOUGALL	Hà Lan Canada Hoa kỳ	Khử từ đoạn nhiệt gadôli sunphát	0,25K
1950	Phòng thí nghiệm KAMMERLINGH- ONNES	Hà Lan	Cùng phương pháp trong thí dụ trên đây với xêri nitrat và manhê nitrat	10mK
1956	KURTO SIMON	Anh	Khử từ các chất có tính chất thuận từ do spin hạt nhân. Nhiệt độ này chỉ có thể được giữ không quá một số phút.	20μK
1983	FROSSATI	Hà Lan	Làm lạnh hỗn hợp ³ He/ ⁴ He để nhận được "lạnh liên tục" ngược với việc nhận "các đỉnh lạnh" như trong các kĩ thuật trước đây	2mK

Hình 26

Các nghiên cứu hiện nay đang nhằm sử dụng lade để làm chậm nguyên tử bởi một chùm photon; người ta hi vọng sẽ đạt được nhiệt độ cỡ nK (nanô kenvanh)...

Mặt khác cần chú ý đến sự quan tâm về mặt lí thuyết của các nhà nghiên cứu, các thí nghiệm đó đã có một tác động rất lớn đến nhiều lĩnh vực vật lí và kĩ thuật khác nhau:

- Vận chuyển các khí hoá lỏng.
- Hiện tượng siêu dẫn của một số chất với việc áp dụng chúng đặc biệt trong điện tử học và trong từ học;
- Khám phá các tính chất đặc biệt như tính siêu chảy của heli.4

6.5. Thuận nghịch vi mô và bất thuận nghịch vĩ mô

Chúng ta biết rằng các định luật của cơ học mô tả một số tương tác nào đó giữa các hạt là thuận nghịch.

Ví dụ nếu chúng ta nghiên cứu va chạm đàn hồi giữa hai hạt, việc đổi t thành $-t$ là cho phép. Nếu chúng ta chụp một bức ảnh của các hạt ở thời điểm t , chúng ta không thể biết liệu va chạm đã xảy ra hay sẽ xảy ra...

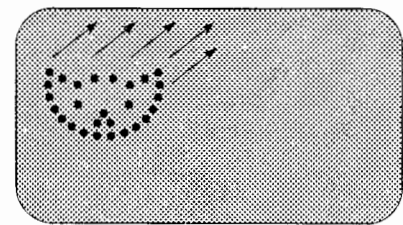
Ngược lại việc chuyển sang một hiện tượng vĩ mô gồm một số lớn các hạt sẽ kèm theo tính bất thuận nghịch của hiện tượng. Khi xét một số lớn các hạt, các định luật thuận nghịch đối với các hạt cơ bản đã trở thành bất thuận nghịch như thế nào?

Đặc tính bất thuận nghịch của một quá trình thực liên quan đến sự vắng mặt mối tương quan tồn tại giữa các hạt: hai hạt khi gặp nhau là tương quan với nhau bởi tác dụng tương hỗ giữa chúng (lực đẩy Newton chẳng hạn), nhưng nếu số va chạm là rất lớn, sự tương quan sẽ không còn nữa, sự không chính xác về kiến thức đối với các điều kiện ban đầu (vận tốc và vị trí ban đầu của các hạt nghiên cứu) đã ngăn cản chúng ta xác định chính xác tiến trình của hệ.

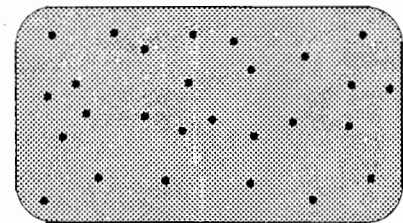
Hình 27 mô tả điều ta vừa nói trên một thí dụ đơn giản. Các quả bóng bi-a được đẩy ra trong các điều kiện ban đầu về vị trí và vận tốc rất gần nhau, tuy nhiên chỉ sau một số lần va chạm vào "mép bàn" quỹ đạo của chúng trở nên rất khác nhau.

Việc mô tả hệ lúc đó không còn được quyết định theo ý nghĩa của các phương trình Newton nữa. Chúng ta lại tìm thấy đặc trưng bấp bênh của hiện tượng nó phản ánh sự không hiểu biết hay sự thiếu thông tin của chúng ta đối với hệ.

Như vậy cuối cùng chúng ta thấy mối liên hệ tồn tại giữa thông tin, tính bất thuận nghịch và entropi.



trạng thái đầu



trạng thái cuối

Hình 27. Sau một số lần này, hệ biến đổi theo cách hỗn loạn.

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ THUẬN NGHỊCH VÀ BẤT THUẬN NGHỊCH

- Các biến đổi thực tự phát của một hệ cô lập có một chiều diễn biến tương ứng với chiều trôi chảy của thời gian. Các phương trình diễn biến của chúng không phải là bất biến khi đổi chiều trôi chảy đó. Các biến đổi như vậy gọi là bất thuận nghịch.
- Khi các phương trình là bất biến đối với việc đổi chiều trôi chảy của thời gian, các biến đổi tương ứng gọi là thuận nghịch.

■ NGUYÊN LÝ THỨ HAI

- Với mỗi hệ nhiệt động có gắn một hàm trạng thái, kí hiệu S , gọi là entropi.
- Entropi của một hệ cô lập, diễn biến theo cách bất thuận nghịch, sẽ tăng cho đến khi thiết lập một trạng thái cân bằng. Nếu quá trình diễn biến là thuận nghịch, entropi của hệ đó là không đổi.
- Entropi của hệ là một đại lượng quảng tính.
- $\Delta S_{\text{hệ cô lập}} = \mathcal{S}_{\text{tạo ra}} > 0$.

Việc tạo ra entropi này thể hiện chiều diễn biến theo thời gian của hệ.

■ HÀM ENTROPI

- Nhiệt độ nhiệt động học

$$1/T_{\text{nhiệt động}} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \text{và} \quad T_{\text{tuyệt đối}} = T_{\text{nhiệt động}} = T.$$

- Áp suất nhiệt động học

$$P_{\text{nhiệt động}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \quad \text{và} \quad P_{\text{nhiệt động}} = P.$$

- Đồng nhất thức nhiệt động học

Đồng nhất thức nhiệt động học liên hệ các vi phân của nội năng U và của entropi S đối với một hệ kín chi phối bởi một phương trình trạng thái $f(P, V, T) = 0$, có dạng:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \quad \text{hay} \quad dU = TdS - PdV.$$

- Biến đổi vi phân thuận nghịch

Với một hệ kín mô tả bởi phương trình trạng thái $f(P, V, T) = 0$, năng lượng nhiệt δQ_{in} hệ nhận được trong một quá trình biến đổi vi phân thuận nghịch liên hệ với độ biến đổi entropi bởi công thức $\delta Q_{\text{in}} = TdS$

- Hàm đặc trưng $S(U, V)$

Sự hiểu biết về biểu thức của $S(U, V)$ đủ để mô tả hệ kín được nghiên cứu.

- Các biểu thức vi phân của entropi đối với một khí lí tưởng:

$$dS = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right)$$

$$dS = nR \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \right)$$

$$dS = \frac{nR}{\gamma-1} \left(\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} \right)$$

■ ĐỊNH LUẬT LAPLACE

Một khí lí tưởng trong một quá trình biến đổi đẳng entropi (thuận nghịch đoạn nhiệt) tuân theo định luật LAPLACE:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \text{và} \quad T_1 P_1^{1-\gamma} = T_2 P_2^{1-\gamma}$$

Kết quả này là có giá trị đối với một trạng thái trung gian nào đó của quá trình, khi quá trình đó là thuận nghịch.

■ HỆ TIẾP XÚC NHIỆT VỚI MỘT BÌNH ĐIỀU NHIỆT

- Biến đổi nguyên tố của entropi của bình điều nhiệt là bằng $dS_{\text{đnh}} = -\frac{\delta Q}{T_0}$, trong đó δQ là nhiệt truyền từ bình điều nhiệt sang hệ tiếp xúc với nó.

- Với một hệ kín nào đó tiếp xúc nhiệt với một nguồn nhiệt (bình điều nhiệt) ở nhiệt độ T_0 :

$$dS_{\text{hệ}} = \delta \mathcal{P}_{\text{trao đổi}} + \delta S_{\text{tạo ra}},$$

với $\delta \mathcal{P}_{\text{trao đổi}} = -\frac{\delta Q}{T_0}$ và $\delta S_{\text{tạo ra}} > 0$ nếu quá trình nghiên cứu là bất thuận nghịch, $\delta S_{\text{tạo ra}} = 0$ nếu quá trình là thuận nghịch.

■ CÂN BẰNG ENTROPI

$$\Delta S_{\text{hệ}} = \mathcal{P}_{\text{trao đổi}} + \mathcal{P}_{\text{tạo ra}}.$$

Số hạng entropi trao đổi có dạng $\mathcal{P}_{\text{trao đổi}} = \int \frac{\delta Q}{T_e}$. Tích phân được tính dọc theo con đường thực mà hệ

biến đổi dọc theo đó, môi trường ngoài được giả sử là cân bằng nhiệt động nội tại ở nhiệt độ T_e .

$\mathcal{P}_{\text{tạo ra}}$ biểu diễn sự tạo entropi do đặc trưng bất thuận nghịch của quá trình $\mathcal{P}_{\text{tạo ra}} > 0$.

- Với một quá trình thuận nghịch $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{tn}}}{T}$ và $\mathcal{P}_{\text{tạo ra}} = 0$.

■ ENTROPI THỐNG KÊ

$$S = k_B \ln \Omega,$$

Trong đó k_B là hằng số BOLTZMANN, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ và Ω là xác suất nhiệt động của hệ, nghĩa là số trạng thái vi mô thực hiện trạng thái vĩ mô đang nghiên cứu.

- Sự hiểu biết của chúng ta có về trạng thái của một hệ càng lớn khi số trạng thái vi mô gắn với trạng thái vĩ mô nghiên cứu càng nhỏ.

- Entropi thống kê là thước đo thông tin thiếu đối với hệ. Sự tăng entropi trong quá trình biến đổi của một hệ tương ứng với việc mất thông tin đối với hệ đó. Việc giảm entropi tương ứng với việc lợi về thông tin.

■ NGUYÊN LÝ THỨ BA

Entropi của một vật tinh khiết là bằng không khi nhiệt độ tuyệt đối bằng không.

CÁC BÀI TẬP

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Tiếp xúc nhiệt với N nguồn -

Tiêu chuẩn thuận nghịch

Một vật rắn khối lượng m , nhiệt dung riêng c giả sử là không đổi, được đưa từ nhiệt độ T_0 lên đến nhiệt độ T_N . Quá trình biến đổi này được thực hiện thông qua trung gian của N nguồn nhiệt kế tiếp, mỗi nguồn có nhiệt độ là T_k giả sử không đổi:

$$T_0 \xrightarrow{S_1} T_1 \dots T_{k-1} \xrightarrow{S_k} T_k \xrightarrow{S_{k+1}} \dots T_{N-1} \xrightarrow{S_N} T_N$$

1) Tính entropi được tạo ra, $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$, gắn với quá trình biến đổi đó. Hỏi dấu của nó?

2) Khoảng nhiệt độ giữa mỗi nguồn là $\Delta T = \frac{T_N - T_0}{N}$. Cho biểu thức của $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$. Chứng minh rằng nếu N trở nên rất lớn, ta có thể tăng $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$ bằng một lượng tiến tới không. Kết luận.

2 Quá trình đa biến

Cho một lượng chất gồm n mol khí giả sử là lí tưởng và tỉ số $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ hằng số. Khí đó chịu

một biến đổi gọi là quá trình đa biến mà ta có thể đặc trưng theo cách sau đây: từ một trạng thái ban đầu (P_0, V_0, T_0) khí biến đổi thuận nghịch đến một trạng thái cuối cân bằng (P_1, V_1, T_1) sao cho dọc theo quá trình biến đổi lượng $PV^k = \text{const}$. k là một hệ số thực, dương hay bằng không?

1) Chứng minh rằng vi phân của hàm entropi dS có thể được đặt dưới dạng $dS = nC \frac{dT}{T}$. Hãy biểu diễn C theo hàm của R, γ và k . Lúc đó hãy tính độ biến thiên entropi của khí theo hàm của n, R, k, γ, T_0 và T_1 .

2) Tính trực tiếp công mà khí nhận được trong quá trình và áp dụng đồng nhất thức nhiệt động học, tìm lại biểu thức của C trước đây?

3) Trong mỗi trường hợp dưới đây, hãy chỉ rõ quá trình đặc biệt được quan sát và tính C .

a) $k = 0$; b) $k = 1$; c) $k = \gamma$; d) $k \rightarrow +\infty$.

4) Cho dạng đồ thị (P, V), sau đó đồ thị (T, S) của mỗi quá trình biến đổi trên đây từ điểm biểu diễn trạng thái đầu tiên.

3 Chu trình CARNOT

Xét một chu trình biến đổi thực hiện bởi một lượng khí nào đó:

- $A \rightarrow B$ là một quá trình nén đẳng nhiệt thuận nghịch;
- $B \rightarrow C$ là một quá trình nén đoạn nhiệt thuận nghịch;
- $C \rightarrow D$ là quá trình nén đẳng nhiệt thuận nghịch;
- $D \rightarrow A$ là quá trình nén đoạn nhiệt thuận nghịch.

Khí thực hiện chu trình được coi là khí lí tưởng. Cho T_1 và T_2 là nhiệt độ của các quá trình đẳng nhiệt, với $T_2 > T_1$.

1) Biểu diễn dạng của chu trình trong biểu đồ CLAPEYRON (P, V), sau đó trong biểu đồ entropi (T, S). Chỉ rõ chu trình đó chạy theo chiều của động cơ hay máy thu.

2) Người ta gọi hiệu suất của chu trình là tỉ số giữa công tổng cộng cung cấp bởi khí trong một chu trình và lượng nhiệt thực tế nhận được bởi khí:

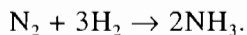
$$r = - \frac{W_{\text{cung cấp}}}{Q_{\text{nhận}}}$$

Tính r theo hàm của T_1 và T_2 bằng cách sử dụng các biểu thức trao đổi năng lượng khác nhau của khí lí tưởng?

3) Tìm lại biểu thức đó của hiệu suất bằng cách sử dụng nguyên lí thứ hai và không sử dụng đặc trưng lí tưởng của chất lưu. Chứng minh rằng sự đồng nhất giữa hai kết quả cho phép lẫn lộn nhiệt độ tuyệt đối và nhiệt độ nhiệt động học.

4 Phản ứng hoá học và thông tin

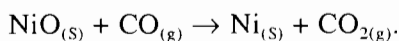
Xét phản ứng hoá học tổng hợp amoniac ở thể khí



Người ta quan tâm đến việc chuyển một mol đinitơ và ba mol dihydro ở nhiệt độ T và áp suất P không đổi thành ba mol amoniac với giả sử phản ứng định lượng. Hãy dự kiến dấu của biến thiên entropi giữa hai trạng thái.

5 Tiêu chuẩn entropi của phản ứng

Người ta quan tâm đến việc giảm niken ôxyt $\text{NiO}_{(s)}$ bởi khí cacbon mênôxyt $\text{CO}_{(g)}$:



Tại thời điểm ban đầu $n_{\text{CO}} = n_{\text{NiO}} = 1 \text{ mol}$.

Ở nhiệt độ $T = 900\text{K}$ và với $P^0 = 1\text{bar}$, các giá trị entropi, kí hiệu S^0 của các vật tham gia phản ứng, được cho trong bảng sau:

	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{NiO}_{(s)}$	$\text{Ni}_{(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$S^0(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	198	38	30	214

Tính độ biến thiên entropi của phản ứng đó được giả thiết là định lượng.

Có thể dự đoán dễ dàng dấu của đại lượng đó không?

SỬ DỤNG VỐN KIẾN THỨC

6 Hàm đặc trưng

Cho một hệ gồm cacbon đioxyt. Khí đó được đặc trưng bởi hàm $S(U, V)$ cho bởi lượng khí bằng $n = 1 \text{ mol}$.

$$S(U, V) = S_0 + C_{V,m} \ln \left(\frac{U + \frac{a}{V}}{U_0 + \frac{a}{V_0}} \right) + R \ln \left(\frac{V-b}{V_0-b} \right).$$

S_0 , U_0 và V_0 là các giá trị tương ứng của entropi, nội năng và thể tích của mol khí đó trong một trạng thái ở hệ quy chiếu bất kì cho trước.

Cho biết: $C_{V,m}$ là nhiệt dung mol đẳng tích của cacbon đioxyt: $C_{V,m} = 28,50 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

a và b là các hằng số riêng của cacbon đioxyt:

$$a = 0,37 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2} \quad \text{và} \quad b = 4,30.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1};$$

R là hằng số phổ dụng: $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;

1) Vi phân biểu thức của $S(U, V)$.

Chứng minh rằng bằng cách đồng nhất biểu thức vừa nhận được với đồng nhất thức nhiệt động học, người ta có thể nhận được, một mặt, biểu thức nội năng của 1 mol khí nghiên cứu, mặt khác, phương trình trạng thái của khí nghiên cứu:

$$f(P, V_m, T) = 0.$$

2) Hai mol của khí đó chịu một quá trình dẫn JOULE-GAY-LUSSAC từ thể tích ban đầu $V = 5,00\text{dm}^3$ và nhiệt độ ban đầu $T = 293,00\text{K}$ sang thể tích cuối $2V$.

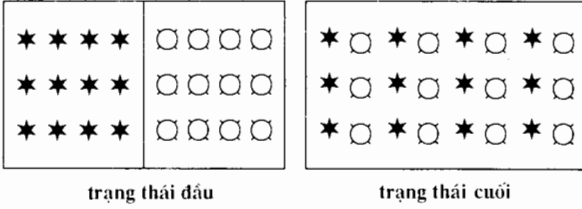
a) Tính các biến thiên của nhiệt độ và của entropi tương ứng.

b) So sánh các kết quả nhận được với các kết quả của việc dẫn hai mol khí lí tưởng có cùng nhiệt dung mol đẳng tích ở cùng điều kiện ban đầu.

7* Nghịch lí GIBBS

1) Xét hai khí lưỡng nguyên tử khác nhau về bản chất các phân tử tạo nên chúng.

Mỗi mol của một hai khí đó được chứa trong một bình có thể tích V và nhiệt độ T . Hai khí được ngăn cách bởi một thành tháo ra lắp vào được và toàn bộ hệ là cô lập với môi trường bên ngoài.



Kéo thành ra và người ta thiết lập được một sự cân bằng mới. Tính độ biến thiên entropi của hệ. Bình luận kết quả nhận được.

2) Giả sử bây giờ hai khí là giống nhau và ta quan tâm đến biến đổi trước đây.

a) Bằng lập luận thống kê chứng minh rằng độ biến thiên entropi tương ứng là bằng không. Ta có thể nhờ sự giúp đỡ của các sơ đồ giống sơ đồ của 1.

b) Ta sẽ nhận được điều gì khi áp dụng hệ thức tìm được trong 1)? Giải thích tại sao kết quả đó lại không sử dụng được trong trường hợp một khí duy nhất.

8**. Nhiệt độ tuyệt đối và nhiệt độ nhiệt động học

Người ta tìm cách chứng minh nhiệt độ tuyệt đối định nghĩa từ khí lí tưởng có thể đồng nhất với nhiệt độ nhiệt động học được định nghĩa ở nguyên lí thứ hai.

Ký hiệu T_{ld} và T_{ndh} tương ứng với hai nhiệt độ đó; tất nhiên chúng là hàm của nhau:

$$T_{\text{nhiệt động}} = f(T_{\text{tuyệt đối}})$$

Người ta quan tâm đến việc áp dụng đồng nhất thức nhiệt động học cho một lượng chất gồm n mol khí lí tưởng.

1) Biểu diễn vi phân của S đối với hệ trong các biến T và V theo hàm của n , R , γ , V , $T_{\text{tuyệt đối}}$ và $T_{\text{nhiệt động}}$.

2) Áp dụng nguyên lí thứ hai chứng minh rằng ta có thể viết $T_{\text{nhiệt động}} = CT_{\text{tuyệt đối}}$ trong đó C là một hằng số. Kết luận.

BÀI GIẢI

1) Khi tiếp xúc với nguồn thứ k , vật rắn chuyển từ nhiệt độ T_{k-1} sang nhiệt độ T_k . Tập hợp (vật rắn, S_k) là cô lập nhiệt:

$$\Delta S_{\text{vật rắn}(k)} = \mathcal{P}_{\text{trao đổi}(k)} + \mathcal{P}_{\text{tạo ra}(k)} = \frac{Q}{T_k} + \mathcal{P}_{\text{tạo ra}(k)}$$

Mà $Q_k = mc(T_k - T_{k-1})$ vì c được giả sử là hằng số:

$$\text{Mặt khác, } \Delta S_{\text{vật rắn}(k)} = \int_{T_{k-1}}^{T_k} mc \frac{dT}{T}, \text{ nghĩa là:}$$

$$\Delta S_{\text{vật rắn}(k)} = mc \ln \frac{T_k}{T_{k-1}}.$$

$$\text{Từ đó: } \mathcal{P}_{\text{tạo ra}(k)} = mc \left[\ln \left(\frac{T_k}{T_{k-1}} \right) - \frac{T_k - T_{k-1}}{T_k} \right].$$

$\left(\frac{T_{k-1}}{T_k} \right) - 1 - \ln \left(\frac{T_{k-1}}{T_k} \right) > 0$, vì rằng hàm $x - 1$ là luôn luôn lớn hơn hàm $\ln x$, với bất kì $x > 0$. Vậy $\mathcal{P}_{\text{tạo ra}(k)} > 0$

Cuối cùng:

$$\mathcal{P}_{\text{tạo ra}} = \sum_{k=1}^N \mathcal{P}_{\text{tạo ra}(k)} = mc \sum_{k=1}^N \left[\left(\frac{T_{k-1}}{T_k} \right) - 1 - \ln \left(\frac{T_{k-1}}{T_k} \right) \right] > 0.$$

2) Khi khoảng nhiệt độ được cho bởi hệ thức của đề bài:

$$\frac{\mathcal{P}_{\text{tạo ra}(k)}}{mc} = \frac{T_N - T_0}{NT_N} - \ln \left(1 + \frac{T_N - T_0}{NT_N} \right)$$

và khi N tiến đến vô cùng, thực hiện việc khai triển và lấy giới hạn ở bậc hai của lôgarit

$$\frac{\mathcal{P}_{\text{tạo ra}(k)}}{mc} = \left(\frac{T_N - T_0}{NT_N} \right)^2 \frac{1}{T_N}.$$

Đại lượng này có thể được tăng bởi $\frac{1}{T_0}$ nếu

$$T_N > T_0 \text{ và bởi } \frac{1}{T_N} \text{ nếu } T_N < T_0.$$

Như vậy: $\frac{\mathcal{P}_{tạo ra}}{mc} < N \left(\frac{T_N - T_o}{NT_o} \right)^2 = \frac{1}{N} \left(\frac{T_N - T_o}{T_o} \right)^2$
nếu $T_N > T_o$.

$$\frac{\mathcal{P}_{tạo ra}}{mc} < N \left(\frac{T_N - T_o}{NT_N} \right)^2 = \frac{1}{N} \left(\frac{T_N - T_o}{T_N} \right)^2 \text{ nếu } T_N < T_o.$$

Vậy, vì rằng N tiến đến vô cùng nên ta có thể cho lượng $\mathcal{P}_{tạo ra}$ nhỏ như ta mong muốn, điều đó có nghĩa là quá trình biến đổi tiến đến thuận nghịch nếu số nguồn tiến đến vô cùng, điều chúng ta đã quan sát thấy trong áp dụng 5.

2 1) Trong một quá trình biến đổi nguyên tố, entropi biến đổi một lượng:

$$dS = nC_{V,m} \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

Sử dụng định luật của các khí lí tưởng, ta có $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$ (1), sau đó sử dụng đặc điểm của

$$\text{quá trình biến đổi đó, } \frac{dP}{P} + k \frac{dV}{V} = 0 \quad (2).$$

$$\text{Do đó với (2) - (1): } \frac{dV}{V} = \frac{1}{k-1} \frac{dT}{T}, \text{ và}$$

$$dS = nR \frac{dT}{T} \left(\frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{k-1} \right) = nC \frac{dT}{T},$$

$$\text{với, bằng việc đồng nhất hoá, } C = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{k-1} \right).$$

Việc tính ΔS_{khi} được suy ra ngay từ đó:

$$\Delta S_{khi} = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{k-1} \right) \ln \frac{T_l}{T_o}.$$

2) Với một quá trình thuận nghịch, $P_c = P$, bởi vì tại mỗi thời điểm hệ là cân bằng với môi trường

$$\text{bên ngoài; vậy } W = \int_{V_o}^{V_l} -PdV.$$

với $\frac{const}{V^k}$, tích phân dẫn đến

$$W = -\frac{const}{k-1} (V_l^{1-k} - V_o^{1-k}) \text{ nghĩa là bằng cách lấy } const = P_l V_l^k \text{ hay } const = P_o V_o^k:$$

$$W = \frac{1}{k-1} (P_l V_l - P_o V_o) = \frac{\Delta(PV)}{k-1}$$

$$\text{Kết quả này có thể được viết } \delta W = \frac{d(PV)}{k-1}, \text{ do đó}$$

bằng cách sử dụng đồng nhất thức nhiệt động học:

$$dU = \frac{nR}{\gamma-1} dT = \frac{d(PV)}{k-1} + TdS,$$

mà $d(PV) = nRdT$ và ta tìm lại đúng biểu thức của dS và như vậy cả C .

3) • $k = 0$ tương ứng với một quá trình đẳng áp và $C = C_{P,m}$.

• $k = \gamma$ tương ứng với một quá trình đẳng entropi và $C = 0$. Giá trị không này của C thể hiện sự việc biến đổi là đoạn nhiệt và thuận nghịch: hệ không có khả năng trao đổi nhiệt và với quá trình biến đổi đặc biệt này nhiệt dung là bằng không.

• $k \rightarrow \infty$ tương ứng trường hợp quá trình đẳng tích và $C = C_{V,m}$; kết quả này có thể được thấy khi tính W : nếu k bằng vô cùng, W tiến tới không, điều đó rõ ràng tương ứng với một biến đổi đẳng tích.

• $k = 1$ tương ứng với trường hợp đẳng nhiệt và $C \rightarrow \infty$. Thực tế trong quá trình này nhiệt độ của hệ không biến đổi cho dù có cung cấp nhiệt và với biến đổi đặc biệt này hệ xử sự như là một nguồn nhiệt.

4) Các đồ thị đòi hỏi được nhóm lại dưới đây

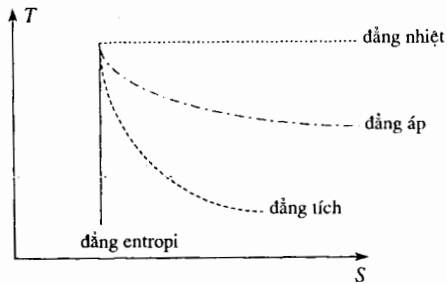
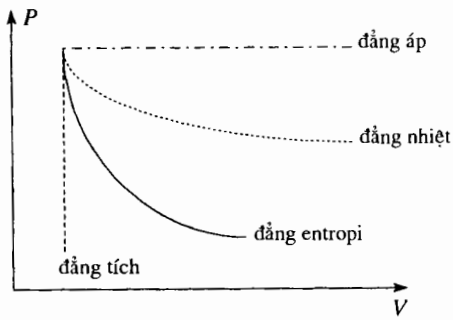
Trên đồ thị (P, V) chúng ta đã biết rằng độ dốc tại một điểm của đường đẳng entropi là lớn hơn độ dốc của đường đẳng nhiệt tại cùng điểm đó.

Trên đồ thị (T, S) độ dốc của đường đẳng tích là lớn hơn độ dốc của đường đẳng áp tại một điểm

$$\text{cho trước. Thực tế } dS_{[V]} = \frac{nR}{\gamma-1} \frac{dT}{T} \text{ và}$$

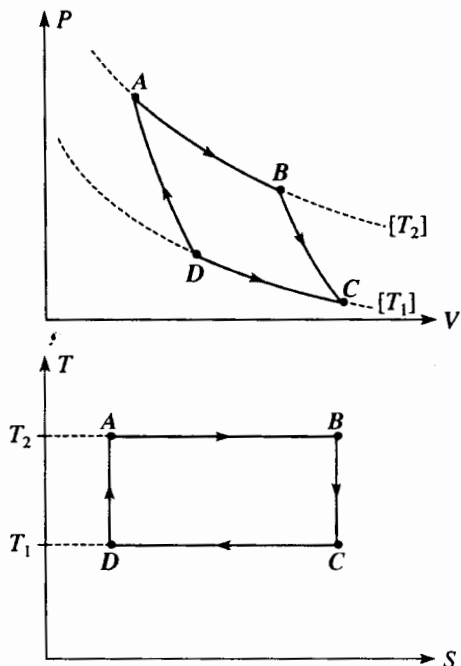
$$dS_{[P]} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} \text{ và như vậy } \left(\frac{dT}{dS} \right)_{[V]} = \gamma \left(\frac{dT}{dS} \right)_{[P]},$$

với $\gamma > 1$.



Chú ý: Hệ số tỉ lệ giữa các độ dốc tất nhiên có cùng giá trị đối với đẳng entropi và đẳng nhiệt trên đồ thị (P, V) , vì rằng các cặp biến số liên hợp đóng các vai trò đối xứng.

3 1) Các chu trình được tiến hành theo chiều kim đồng hồ; rõ ràng đó là các chu trình của một máy nhiệt.



2) Ta tính $W_{\text{tổng cộng}}$ tương ứng với công cung cấp bởi khí cho môi trường bên ngoài trong một chu trình.

• Với quá trình AB, vấn đề là tính công của một quá trình đẳng nhiệt thuận nghịch của khí lý tưởng, nghĩa là:

$$-W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} nRT_1 \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right).$$

• Tương tự với quá trình CD, $-W_{CD} = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$.

• Với hai quá trình đoạn nhiệt, $W = \Delta U$ nghĩa là $-W_{BC} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_2-T_1)$ và $-W_{DA} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_1-T_2)$.

Vậy từ đó ta suy ra

$$-W_{\text{tổng cộng}} = nR \left[T_2 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) + T_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \right].$$

Bây giờ ta tính $Q_{\text{nhận}}$, đó là lượng nhiệt khí nhận được trong quá trình tiếp xúc với nguồn nóng ở nhiệt độ T_2 .

Do đó $Q_{\text{nhận}} = Q_{CD} = -W_{CD} = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$; vậy

$$r = 1 + \frac{T_1}{T_2} \frac{\ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)}{\ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)}.$$

Do γ là một hằng số, ta có thể áp dụng định luật LAPLACE với các biến số T và V :

$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}$ và $T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}$ điều đó dẫn

đến $\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_C}{V_D}$ và kết quả cần tìm:

$$r = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

3) áp dụng nguyên lý thứ nhất cho khí, ta có $-W_{\text{tổng cộng}} = Q_{CD} + Q_{DA}$, điều đó cho ta hiệu suất

$$r = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{DA}}.$$

Bây giờ ta áp dụng nguyên lý thứ hai. Các quá trình là thuận nghịch, do vậy không có số hạng entropi tạo ra đối với các quá trình đó và đối với cả chu trình. Mặt khác trong một chu trình $\Delta S_{\text{tổng cộng}} = 0$, vậy $\mathcal{J}_{\text{trao đổi}} = 0$. Do các nguồn ở các nhiệt độ T_i không đổi, $\Delta S_{\text{tổng cộng}} = \frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2}$.

Cuối cùng bằng cách nhóm các kết quả, ta tìm được biểu thức của câu hỏi 2) đối với r .

Tuy nhiên trong câu hỏi 2), đó là các nhiệt độ của khí lí tưởng tham dự, vậy là các nhiệt độ tuyệt đối T_i ; còn trong câu hỏi này đó là các nhiệt độ của nguồn nghĩa là các nhiệt độ nhiệt động học T_i :

Ta có thể viết $\left(\frac{T_1}{T_2}\right)_{\text{tuyệt đối}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)_{\text{nhiệt động học}}$ và lúc đó người ta đồng nhất được hai nhiệt độ đó bằng việc chọn các đơn vị thích hợp.

4 Hệ khí gồm bốn mol khí ở trạng thái ban đầu và chỉ hai mol ở trạng thái cuối. Với T và P bằng hằng số, hệ ở trạng thái cuối như vậy sẽ có trật tự hơn ở trạng thái ban đầu. Quá trình sẽ tương ứng với một sự lợi về thông tin đối với hệ và ΔS sẽ âm, thực tế ta có $\Delta S = -198,8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ với $T = 298\text{K}$ và $P^0 = 1\text{bar}$.

5 Phản ứng này, được nghiên cứu trong cùng các điều kiện như phản ứng trước, tự xảy ra không làm thay đổi số mol khí, vậy trạng thái đầu và trạng thái cuối rất tương tự nhau về cơ cấu phân tử, vậy biến thiên entropi phải rất nhỏ và dấu rất khó dự đoán về mặt định tính. Thực tế $\Delta S_{900\text{K}} = 8\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, giá trị này rất nhỏ đối với một phản ứng hoá học (so sánh giá trị này với giá trị của bài tập 4).

6 1) Vi phân $S(U, V)$ ta có:

$$dS = C_{V,m} \frac{d\left(U + \frac{a}{V}\right)}{U + \frac{a}{V}} + R \frac{dV}{V-b} = C_{V,m} \frac{dU}{U + \frac{a}{V}} + dV \left(\frac{R}{V-b} - \frac{aC_{V,m}}{UV^2 + aV} \right).$$

Mặt khác, $dS = \frac{dU}{T} + P \frac{dV}{T}$. Nếu đồng nhất hai biểu thức này ta có:

$$\frac{1}{T} = C_{V,m} \frac{1}{U + \frac{a}{V}} \quad \text{và} \quad \frac{P}{T} = \frac{R}{V-b} - \frac{aC_{V,m}}{UV^2 + aV}.$$

Biểu thức đầu tiên cho ta $U(T, V) = C_{V,m}T - \frac{a}{V}$ (1) (với một hằng số cộng). Khử U và $C_{V,m}$ từ hai phương trình đó cho phép ta nhận được phương trình trạng thái của khí: $\frac{P}{T} = \frac{R}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$, nghĩa là phương trình VAN DER WAALS cho một mol khí:

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

2) a) Sự giãn khí của JOULE được thực hiện với nội năng không đổi cho phép ta tính được độ biến thiên nhiệt độ của khí.

Thiết lập lại đặc tính quảng tính của U và V

$$\frac{U(V, T)}{n} = C_{V,m}T - \frac{an}{V} \quad (3),$$

nghĩa là $nC_{V,m}\Delta T = n^2a\left(\frac{1}{2V} - \frac{1}{V}\right)$, từ đó

$$\Delta T = -\frac{na}{2VC_{V,m}}$$

Áp dụng bằng số: $\Delta T = -2,6\text{K}$.

Bằng cách tương tự có thể viết entropi

$$\frac{S(U, V)}{n} = \frac{S_o}{n} C_{V,m} \ln \left(\frac{\frac{U}{n} + \frac{an}{V}}{\frac{U_o}{n} + \frac{an}{V_o}} \right) + R \ln \left(\frac{\frac{V}{n} - b}{\frac{V_o}{n} - b} \right)$$

Sử dụng (3)

$$\Delta S = 2C_{V,m} \ln \left(\frac{T + \Delta T}{T} \right) + 2R \ln \left(\frac{\frac{V-b}{2}}{\frac{V-b}{2}} \right);$$

Áp dụng bằng số: $\Delta S = 11,16 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

b) Với khí lí tưởng $\Delta T_{G,P} = 0$ và $\Delta S_{G,P} = 2R \ln 2 = 11,53 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > \Delta S$.

Hai độ biến thiên entropi đều dương phù hợp với nguyên lí thứ hai, các hệ là cô lập nhiệt trong các quá trình biến đổi tương ứng.

Chú ý: Hàm $S(U, V)$ ta mang vào đây là đặc trưng của chất lưu nghiên cứu; thực tế nó chứa tất cả mọi thông tin sẵn có của hệ vì rằng nó cho phép tìm được biểu thức của nội năng và phương trình trạng thái của khí nghiên cứu.

Kết quả này là tổng quát cho một chất lưu nào đó mà đối với nó $S(U, V)$ là một hàm đặc trưng. Bằng phương pháp tương tự, độc giả có thể kiểm nghiệm lại, chẳng hạn, rằng $S(U, V) = S_0 + C_{V,m} \ln \left(\frac{U}{U_0} \right) + R \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$ là một hàm đặc trưng của khí lí tưởng (với một mol).

1) Hệ cô lập, độ biến thiên nội năng tổng cộng là bằng không vậy $\Delta U_{\text{khí 1}} + \Delta U_{\text{khí 2}} = 0$. Mặt khác, hệ đạt trạng thái cuối cân bằng nhiệt động học, vậy hệ ở nhiệt độ T_f giống nhau đối với hai khí. Theo hai kết quả này và vì rằng U chỉ là một hàm của T đối với khí lí tưởng, $T_f = T$.

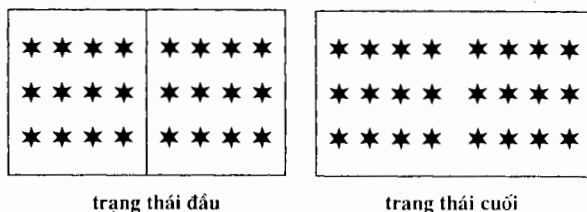
Với một khí lí tưởng, $dS = nR \left(\frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right)$. Thể tích cuối của khí 1 là $2V$ và thể tích đầu của nó là V , vậy $\Delta S_{\text{khí 1}} = \int_V^{2V} R \frac{dV}{V}$, nghĩa là: $\Delta S_{\text{khí 1}} = R \ln 2$.

Kết quả tương tự đối với khí 2.

Vậy do quảng tính của S , ta có $\Delta S_{\text{hệ}} = 2R \ln 2 = \mathcal{P}_{\text{tạo ra}} > 0$.

Kết quả này giải thích đặc điểm bất thuận nghịch của quá trình trộn khí. Ta không thể tưởng tượng có một quá trình biến đổi thực lúc đó các phân tử của khí 1 và của khí 2 trở lại về ngăn ban đầu của chúng.

2) a) Nếu lúc đầu hai ngăn chứa cùng một loại khí số cách thực hiện về mặt vi mô trạng thái ban đầu là giống với số cách thực hiện trạng thái cuối; thực tế các hạt ở hai bình là giống nhau. Thực tế quá trình là thuận nghịch, mỗi hạt của ngăn 1 có thể đổi lẫn cho một hạt nào đó của ngăn 2.



Mỗi hạt có quyền sử dụng một thể tích tổng cộng $2V$ ở trạng thái ban đầu và ở trạng thái cuối và trạng thái đó có cùng nhiệt độ; như vậy trong quá trình biến đổi không mất thông tin. Việc tạo entropi như vậy là bằng không. Ngược lại, ở tình huống thứ nhất, khí 1 chỉ có quyền sử dụng một thể tích V ở trạng thái đầu so với thể tích $2V$ ở trạng thái cuối. Vậy rõ ràng có mất thông tin trong quá trình biến đổi của khí 1; lập luận tương tự đối với khí 2 và $\mathcal{P}_{\text{tạo ra}} > 0$.

b) Nếu áp dụng hệ thức (1) cho trường hợp này, ta tìm được một độ biến thiên entropi khác không; điều đó tạo thành nghịch lí GIBBS.

Thực tế, việc tính toán ở 1) phân biệt hai khí bằng cách gán thể tích V cho mỗi khí ở trạng thái ban đầu, sau đó thể tích $2V$ cho mỗi khí ở trạng thái cuối; tiếp đó việc tính toán dựa trên quảng tính của S .

Nếu muốn sử dụng quảng tính của S trong trường hợp này ta cần phải gán cùng một thể tích V ở trạng thái đầu và trạng thái cuối cho mỗi khí, ta lại tìm được lúc đó $\Delta S = 0$.

8) 1) Đồng nhất thức nhiệt động học có dạng:

$$T_{\text{nhđ}} dS = PdV + dU.$$

Với khí lí tưởng, $dU = nC_{V,m} dT_{\text{id}} = \frac{nR}{\gamma-1} dT_{\text{id}}$;

ngoài ra phương trình trạng thái cho ta $P = \frac{nRT_{\text{id}}}{V}$.

Vậy ta có: $T_{\text{nhđ}} dS = nR \frac{1}{\gamma-1} dT_{\text{id}} + T_{\text{id}} \frac{dV}{V}$.

2) Nguyên lý thứ hai nói cho chúng ta rằng S là một hàm trạng thái, vậy vi phân của nó là vi phân toàn phần, nếu áp dụng tiêu chuẩn SCHWARTZ ta có:

$$\left(\frac{\partial \frac{T_{td}}{T_{nhd}V}}{\partial T_{td}} \right)_V = \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{\partial \frac{1}{T_{nhd}}}{\partial V} \right)_{T_{td}}$$

Vế hai của phương trình là bằng không, thực tế T_{nhd} chỉ là một hàm của T_{td} và đạo hàm được lấy khi T_{td} bằng hằng số.

$$\text{Vậy } \frac{1}{V} \left[\frac{1}{T_{nhd}} - \frac{T_{td}}{T_{nhd}^2} \left(\frac{\partial T_{nhd}}{\partial T_{td}} \right)_V \right] = 0$$

Mà T_{nhd} chỉ là hàm của T_{td} vậy:

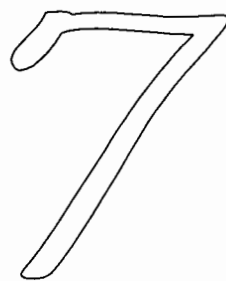
$$\left(\frac{\partial T_{nhd}}{\partial T_{td}} \right)_V = \frac{dT_{nhd}}{dT_{td}}$$

Sau khi giản ước: $\frac{dT_{nhd}}{T_{nhd}} = \frac{dT_{td}}{T_{td}}$. Điều này tương ứng với kết quả cần tìm bằng việc tích phân phương trình vi phân nhận được: $T_{nhd} = CT_{td}$.

Vậy nhiệt độ nhiệt động học T_{nhd} và nhiệt độ tuyệt đối T_{td} có thể đồng nhất với nhau và hằng số C có thể lấy bằng 1 với việc chọn đơn vị thích hợp.

Chú ý: Việc tính toán này giả sử rằng ta đã đồng nhất P và P_{nhd} . Thực tế P tham gia trong phương trình trạng thái khí lí tưởng và P_{nhd} trong đồng nhất thức nhiệt động học.

NGHIÊN CỨU CÁC CHẤT TINH KHIẾT CÓ HAI PHA



Lịch sử

Việc nghiên cứu này đã được phát triển rộng rãi từ nửa sau của thế kỷ XVIII. Chúng tôi đã nhắc đến ở chương 6 những cố gắng để có được nhiệt độ thấp bằng cách hoá lỏng một số chất khí.

Việc phát triển các động cơ hơi nước (tàu thuỷ, đầu máy xe hoả...) đã tạo nên ở thế kỷ XIX một cuộc cách mạng về vận chuyển hành khách và hàng hoá. Đó là hệ quả trực tiếp từ những công trình nghiên cứu của nhiều nhà vật lý và kỹ sư, thí dụ như James WATT (1736 - 1819) người Scotlen, Louis Joseph GAY LUSSAC (1778 - 1850) và Henri Victor REGNAULT (1810 - 1878) người Pháp v. v...

Sang đến thế kỷ XX, những công trình về thay đổi trạng thái của chất rắn cải thiện đáng kể nhờ tạo được áp suất cao. Thí dụ như năm 1956 đã tổng hợp được kim cương nhân tạo ở áp suất cỡ 150.000 bar và nhiệt độ 2000°C.

Những nghiên cứu này cũng cho phép hiểu sâu hơn những tính chất của vật chất (thí dụ độ dẫn điện, dẫn nhiệt), và phát hiện những trạng thái mới của các chất (nhiều biến thể của nước đá, các dạng thù hình khác nhau của photpho).

Những nghiên cứu hiện đại tập trung chung quanh các trạng thái đặc biệt của vật chất có nhiều ứng dụng trong kỹ thuật và công nghệ (plasma cho tổng hợp nhiệt hạch, chất tổng hợp siêu chịu nhiệt cho các con tàu vũ trụ, tinh thể lỏng v. v...).

MỤC TIÊU

- Mô tả sự thay đổi trạng thái.
- Các giản đồ trạng thái của chất tinh khiết (P, T), (P, v), (T, s).
- Điểm ba và điểm tới hạn.
- Entanpi và entropi thay đổi trạng thái.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

- Phương trình trạng thái của khí lý tưởng.

Các pha của một chất tinh khiết

1.1. Các giả thiết nghiên cứu và các định nghĩa

Mục đích của chương này là nghiên cứu cách mô tả các tính chất của một chất tinh khiết khi thay đổi trạng thái.

Chúng ta giới hạn xét những sự thay đổi trạng thái hay còn gọi là những sự *chuyển pha* đơn giản nhất của một chất tinh khiết, đó là sự cân bằng giữa chất lỏng và chất khí, giữa chất lỏng và chất rắn, giữa chất rắn và chất khí.

Hình 1 là sơ đồ các loại chuyển pha có thể xảy ra và tên gọi tương ứng.

Chúng ta gọi *pha* là phần của một hệ nhiệt động mà các thông số trạng thái cường tính của phần đó là liên tục.

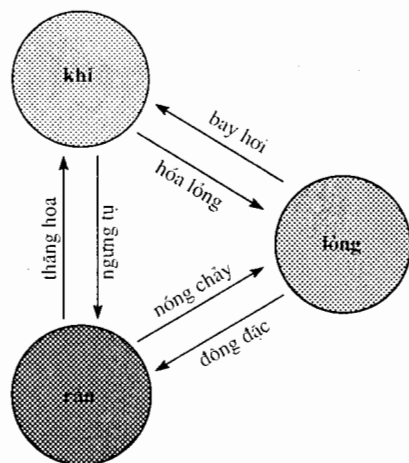
Như vậy một thể tích nước bất kỳ nào đó là một pha, cũng như vậy một thể tích bất kỳ nào đó của hỗn hợp nước lỏng - ethanol lỏng cũng là một pha, khái niệm về pha không phải chỉ riêng cho chất tinh khiết.

Chúng ta giả thiết là mỗi pha của chất nghiên cứu là thuần nhất nghĩa là mỗi thông số cường tính đều có giá trị như nhau đối với mọi điểm của pha nghiên cứu.

Chúng ta sẽ dùng kí hiệu (h) để chỉ tất cả các đại lượng của pha hơi, dùng kí hiệu (l) để chỉ các đại lượng của pha lỏng và kí hiệu (r) để chỉ các đại lượng của pha rắn.

Chú ý:

Những giả thiết trên còn bị hạn chế: thí dụ chúng ta biết rằng chất rắn có thể ở trạng thái kết tinh hay ở trạng thái vô định hình (còn gọi là trạng thái thủy tinh) cùng một chất rắn có thể có nhiều dạng tinh thể (hay là dạng thù hình) (phốtpho đỏ và phốtpho trắng, cacbon graphit và cacbon kim cương), và lại còn có những trạng thái của vật chất không thuộc ba "loại pha" chính như chúng ta đã nói (tinh thể lỏng, plasma...)



Hình 1. Các loại chuyển pha.

1.2. Mô tả một pha thuần nhất

Một pha thuần nhất được mô tả bởi những thông số cường tính là áp suất và nhiệt độ tại một điểm bất kỳ của pha đó.

Điều quan trọng cần chú ý là hai biến đó là độc lập với nhau khi chất tinh khiết tồn tại *chỉ ở một pha*: thí dụ nước tinh khiết

có thể tồn tại ở áp suất khí quyển với mọi nhiệt độ trong khoảng từ 0°C đến 100°C.

Để chính xác hoá các tính chất của pha được nghiên cứu, không tùy thuộc hệ tương ứng lớn hay nhỏ, chúng ta dùng những đại lượng (cường tính) riêng (hay mol) của chất tinh khiết: entanpi riêng $h_{(\varphi)}$, entropi riêng $s_{(\varphi)}$, thể tích riêng $v_{(\varphi)}$ v. v... ở đây φ kí hiệu pha nghiên cứu.

Đối với một pha thuần nhất φ có thể định nghĩa một đại lượng "riêng" $y_{(\varphi)}$ nào đó với $y_{(\varphi)} = \frac{Y}{m}$ ở đây Y là đại lượng quảng tính mà ta nghiên cứu và m là khối lượng của hệ, cũng vậy: $Y_m = \frac{Y}{n}$ là đại lượng mol kết hợp với Y .

Toàn bộ các pha thuần nhất của một chất tinh khiết được mô tả bằng cách cho hai thông số cường tính độc lập P và T , chúng phụ thuộc vào các đại lượng riêng (hay mol) tương ứng.

Chú ý: Nếu như pha không là thuần nhất: $y_{(\varphi)} = \left(\frac{\partial Y}{\partial m} \right)_{T,P}$ và

$$Y_m = \left(\frac{\partial Y}{\partial n} \right)_{T,P}$$

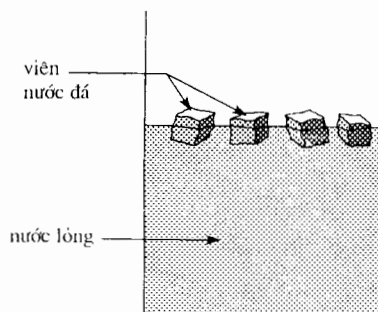
Như chúng ta đã làm ở chương 6, khi xét entropi, chúng ta sẽ có thể sử dụng các bảng tra cứu nhiệt động để tìm giá trị của những đại lượng đó. Thoạt đầu đó là những hàm gần đúng của nhiệt độ và áp suất, và như vậy chúng cũng là những thông số trạng thái cường tính đặc trưng cho pha nghiên cứu $h_{(\varphi)}(T, P)$ vân vân.

1.3. Tính gián đoạn của những đại lượng riêng (hay đại lượng mol)

Trật tự vi mô của các chất bị thay đổi khi có thay đổi pha, điều này ở mức vĩ mô thể hiện ở chỗ có sự gián đoạn của một số đại lượng nhất định nào đó. Thí dụ ở 373K với áp suất 1 bar thì một gam nước lỏng và một gam nước ở thể khí không chiếm cùng thể tích.

Chúng ta biết rằng khi nước từ pha lỏng sang pha rắn thể tích riêng tăng lên. Hệ quả của điều đó là: các viên nước đá nổi lên trên mặt nước ($\rho_{(r)} < \rho_{(l)}$) (hình 2).

Hầu như là tất cả các chất tinh khiết đều có tính chất ngược lại, đó là trường hợp parafin, ở áp suất khí quyển, nhiệt độ chuyển pha lỏng - rắn vào khoảng vài độ celsius: mặt ngoài của parafin lỏng khi hoá rắn bị lõm (hình 3)



Hình 2. Các viên nước đá nổi lên mặt nước: có hai pha một pha lỏng (nước lỏng) và một pha rắn (nước đá)

Một số đại lượng riêng hay đại lượng mol của cùng một chất tinh khiết ở nhiệt độ T và dưới áp suất P có tính gián đoạn khi chuyển pha.

Bảng (hình 4) cho các giá trị của thể tích, entanpi và entropi tính theo mol của ba chất tinh khiết khi cân bằng lỏng - hơi ở áp suất khí quyển.

Chất tinh khiết	$T(K)$	$V_{m(h)} - V_{m(l)}$ $dm^3 \cdot mol^{-1}$	$H_{m(h)} - H_{m(l)}$ $(J \cdot mol^{-1})$	$S_{m(h)} - S_{m(l)}$ $(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
N_2	77,4	6,06	5580	72,1
Ar	87,3	6,97	6520	74,7
CO	81,6	6,32	6050	74,1

Hình 4

Ta hãy thử diễn giải bảng này.

Xét một mol khí argon và áp dụng định luật về khí lí tưởng ở $T = 87,3K$ và $P = 1 \text{ bar}$:

$$V_m = \frac{8,314 \times 87,3}{10^5} = 7,26 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Theo bảng, một mol argon ở thể lỏng chỉ chiếm $0,29 \text{ dm}^3$. Đa số trường hợp thì cùng một lượng vật chất như nhau, pha hơi chiếm thể tích lớn hơn nhiều so với thể tích pha lỏng.

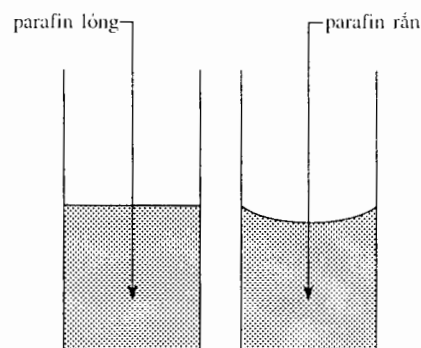
Ở cùng nhiệt độ và cùng áp suất entanpi của một mol chất khí rất lớn hơn entanpi của chất lỏng. Chúng ta sẽ giải thích chính xác điều nói trên ở phần tiếp theo của chương này, nhưng chúng ta có thể nói một cách định tính rằng việc chuyển từ lỏng sang hơi thường phải được cung cấp nhiều nhiệt lượng.

Sự khác nhau về entropi giữa pha lỏng và pha hơi sẽ được bàn đến ở chương 6. Chúng ta nhớ lại rằng sự khác nhau đó được giải thích là khi có sự chuyển pha thì có một sự tổ chức lại rất lớn về cấu trúc: thông tin thu được hay mất đi trong quá trình chuyển pha này là rất quan trọng.

Chú ý:

Những đại lượng vật lí cường tính khác của một chất tinh khiết cũng có những đặc điểm như vậy khi chuyển từ pha này sang pha khác. Ví như đối với một bước sóng và một áp suất cho trước, chiết suất của nước ở thể lỏng thay đổi liên tục theo nhiệt độ nhưng bị gián đoạn khi có sự chuyển pha lỏng - hơi

$$(n_{H_2O(l)} \approx \frac{4}{3} \text{ và } n_{H_2O(h)} \approx 1).$$



Hình 3. Khi đông rắn thể tích riêng của parafin giảm, bề mặt lõm xuống vì ở rìa lạnh nhanh hơn là ở giữa

2 Phân tích một số thí nghiệm về sự cân bằng giữa hai pha của một chất tinh khiết

2.1. Sự nóng chảy của nước đá

Chúng ta bắt đầu việc nghiên cứu với một thí nghiệm cơ bản.

Đổ vào bình DEWAR chứa 100cm^3 nước ở thể lỏng, nước đá lấy từ một máy lạnh ($t < 0^\circ\text{C}$) cứ lần lượt từng 5g nước đá một lần. áp suất của hệ giữ không đổi trong cả quá trình thí nghiệm và bằng áp suất khí quyển.

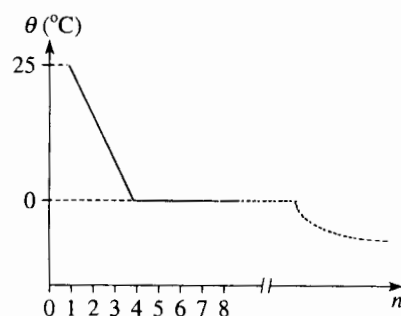
Cứ mỗi lần thêm nước đá vào ta lại chờ cho có được cân bằng nhiệt bằng cách thận trọng khuấy toàn bộ hệ và đo nhiệt độ nhờ nhiệt biểu thủy ngân. Chúng ta có thể vẽ nhiệt độ phụ thuộc vào số n lần bỏ thêm nước đá (hình 5)

Chúng ta nhận xét thấy:

- đối với những lần bỏ thêm nước đá ban đầu, hệ còn là đồng nhất: chỉ có một pha lỏng, nhiệt độ giảm dần.
- nhiệt độ không thay đổi kể từ sau một số nhất định lần đổ, thêm nào đó (phụ thuộc vào nhiệt độ ban đầu của nước đá), nước ở thể lỏng và nước ở thể rắn đồng thời tồn tại trong bình đo nhiệt lượng: *nhiệt độ 0°C là nhiệt độ nhỏ nhất mà nước ở thể lỏng có thể có được ở áp suất khí quyển.*
- Với một khối lượng lớn nước ở thể rắn thêm vào, hệ có thể trở thành chỉ có một pha. Tất cả nước đều ở dạng rắn: *nhiệt độ 0°C là nhiệt độ cực đại của nước ở thể rắn ở áp suất khí quyển.*

Như vậy khi cân bằng nước_(l) – nước_(r) được thực hiện, nhiệt độ của hệ là không đổi bất kể là tỉ lệ nước và rắn như thế nào.

Kết quả cơ bản này là rất tổng quát như sẽ thấy ở các thí nghiệm sau đây.



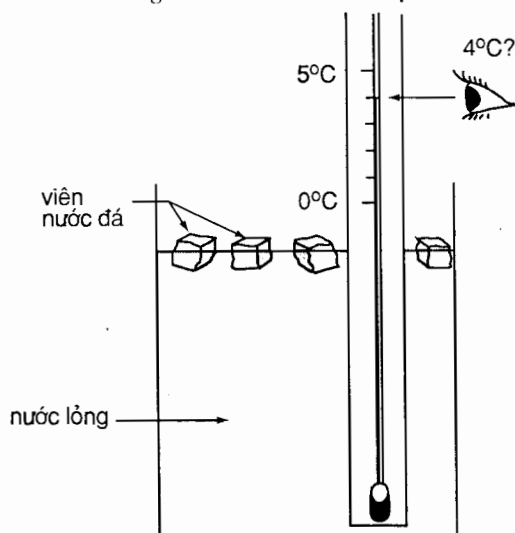
Hình 5. Biến thiên nhiệt độ của hỗn hợp cân bằng nước_(l) – nước_(r) phụ thuộc vào số viên nước đá đổ thêm vào.

Áp dụng 1

Đo nhiệt độ của hỗn hợp

nước_(l) - nước_(r)

Chúng ta xét thí nghiệm sau đây: Chúng ta có hỗn hợp nước ở thể lỏng - nước đá trong một cái bình những viên nước đá nổi trên mặt nước. Đợi một lúc, không khuấy hỗn hợp và đặt một nhiệt biểu (thuỷ ngân chẳng hạn) gần đáy bình (hình 6). Nhiệt kế chỉ khoảng $+4^{\circ}\text{C}$. Giải thích tại sao?



Hình 6. Nhiệt độ ở gần đáy bình chứa hỗn hợp nước ở thể lỏng - nước đá khi không khuấy là 4°C . Tại sao?

Cho biết: khối lượng riêng của nước là cực đại và đúng bằng $d = 1$ ở 4°C .

Cả hỗn hợp không bị khuấy; khi cân bằng vật lí, chất lưu có khối lượng riêng lớn sẽ ở đáy bình, chất có khối lượng riêng nhỏ sẽ ở gần bề mặt (xem chương 3).

Khối lượng riêng của nước là cực đại ở $+4^{\circ}\text{C}$, đó là nhiệt độ đo được ở đáy bình.

Chú ý:

- Ở thí nghiệm này chúng ta có được pha không đồng nhất. Để có được pha đồng nhất, phải khuấy dung dịch.
- Trong nước đá, các mối liên kết hydro (xem sách Hoá dự bị, năm thứ nhất) quy định một khoảng cách giữa các thể H_2O . Những liên kết hydro của nước đá lần lượt bị đứt gãy khi nhiệt độ tăng lên, làm cho các thể H_2O và $(\text{H}_2\text{O})_n$ tự do chuyển động hơn, cho phép chúng lại gần nhau hơn và dẫn tới cấu trúc cô đặc hơn. Khối lượng riêng của nước tăng lên theo nhiệt độ.

Đồng thời xuất hiện hiện tượng dãn nở nhiệt (liên quan với dao động nhiệt của các thể). Tính trung bình thì những thể này có xu hướng cách xa nhau ra khi nhiệt độ tăng lên. Khối lượng riêng của nước giảm theo nhiệt độ.

Có sự nhân nhượng giữa hai hiệu ứng đó: ở $t = 4^{\circ}\text{C}$ khối lượng riêng của nước là cực đại.

2.2. Sự nóng chảy của các kim loại

Chúng ta mô tả một thí nghiệm có thể thực hiện được khi làm thí nghiệm. Các dụng cụ bố trí theo sơ đồ vẽ ở hình 7.

Trong một cái nồi chịu nhiệt, ta bỏ vào một vài gam kim loại rắn tinh khiết. Đặt nồi lên ngọn lửa đèn đốt MENKER và nung nóng cho đến khi kim loại nóng chảy.

Đầu mối hàn thứ nhất của cặp nhiệt điện được bọc trong ống thép để bảo vệ và nhúng trong kim loại đang nóng chảy, đầu mối hàn thứ hai được đặt trong bình điều nhiệt đựng một hỗn hợp nước - nước đá luôn khuấy đều; chúng ta biết rằng như vậy thì nhiệt độ của hỗn hợp nước - nước đá không thay đổi khi P không đổi. Do đó, hiệu điện thế giữa hai mối hàn chỉ là một hàm duy nhất của nhiệt độ kim loại:

$$e = f(T_{\text{kim loại}}).$$

Nối hai đầu cặp nhiệt điện vào máy ghi, ta theo dõi được sự thay đổi của e theo thời gian.

Khi chúng ta ngừng nung, kim loại nóng chảy nguội đi, đông rắn lại (như vậy có sự tồn tại đồng thời lỏng và rắn), rồi kim loại nguội dần đi (khi không còn kim loại lỏng nữa). Các đường cong quan sát được đối với chì và thiếc được vẽ ở hình 8.

Ta hãy giải thích những đường cong này.

Ta thấy có một đoạn nằm ngang trong suốt thời gian có sự cân bằng giữa lỏng và rắn, bất luận tỉ lệ giữa lỏng và rắn khi cân bằng là bao nhiêu.

Đối với một áp suất nhất định (ở đây là áp suất khí quyển) chỉ có một giá trị của e . Như vậy chỉ có một giá trị nhiệt độ khi cân bằng được thực hiện.

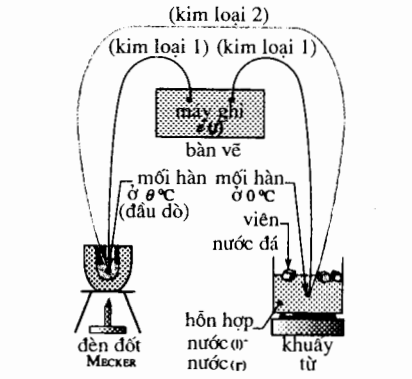
Trái lại, như chúng ta đã lưu ý, nhiệt độ thay đổi độc lập với áp suất khi chất tinh khiết chỉ có một pha.

Trong quá trình chuyển từ pha này sang pha kia có sự truyền nhiệt giữa môi trường ngoài và chất tinh khiết.

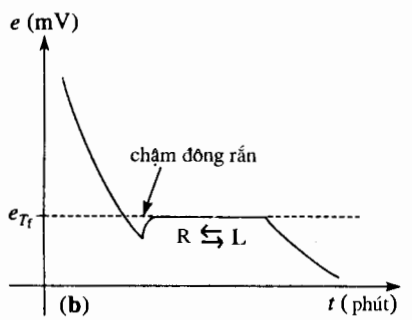
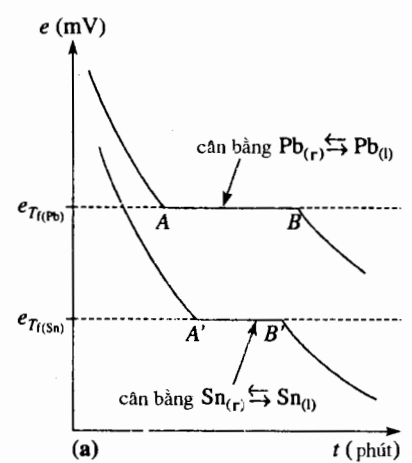
Sự truyền nhiệt này không kéo theo bất cứ sự biến thiên nhiệt độ nào. Nó chỉ tương ứng với sự chuyển pha thực hiện ở nhiệt độ không đổi.

Chú ý là độ dốc bị gián đoạn ở các điểm A, B, A', B' và đôi khi có sự chậm hoá rắn (hình 8b).

Cách bố trí thí nghiệm này có thể dùng để nghiên cứu các chuyển pha khác. thí dụ trong trường hợp hỗn hợp nước ở thể lỏng - nước ở thể hơi, máy ghi cho thấy hiệu điện thế có một đoạn nằm ngang tức là nhiệt độ không đổi khi cân bằng đang được thực hiện.



Hình 7. Sơ đồ để đo $e(t)$ theo thời gian t



Hình 8. Các đường cong làm nguội của chì và thiếc. Cân bằng kéo dài giữa 5 phút và 10 phút.

- a. Đường thực nghiệm.
- b. Chậm hóa rắn.

Chúng ta chấp nhận các kết quả phù hợp với thí nghiệm này là có tính chất tổng quát.

Ở một áp suất nhất định, chỉ có một nhiệt độ tại đó chất tinh khiết tồn tại ở hai pha.

Nhiệt độ đó không phụ thuộc vào lượng chất tinh khiết ở trong mỗi pha.

Chú ý:

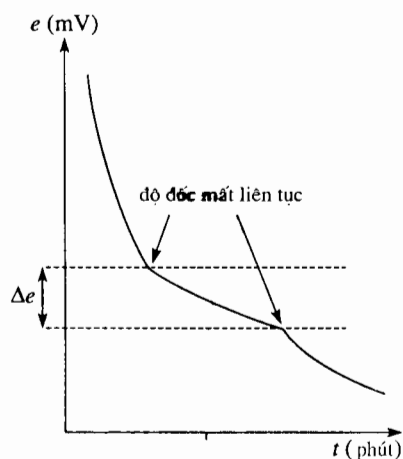
Kết quả nói trên là đặc trưng cho tính chất của một chất tinh khiết.

Nếu chúng ta thực hiện những thao tác nói trên với một hỗn hợp hai kim loại, đường cong khi nguội nói chung là không có đoạn nhiệt độ nằm ngang mà chỉ có một chỗ gián đoạn về độ nghiêng (hình 9).

Cân bằng lỏng - rắn là có thể có trên toàn khoảng Δe của hiệu điện thế có nghĩa là trên toàn khoảng nhiệt độ tương ứng.

(Việc nghiên cứu những hỗn hợp gọi là hỗn hợp nhị nguyên sẽ được tiến hành ở năm thứ hai).

Chúng ta đã thấy là có sự chậm hoá rắn (hình 8b), cũng có thể có sự chậm nóng chảy, thí dụ trường hợp nước (hình 10).



Hình 9. Đường cong nguội của hỗn hợp hai kim loại tạo thành dung dịch rắn (vàng - bạc)

Áp dụng 2

Tính độ tăng nhiệt độ của một mẫu thiếc rắn có khối lượng là m nếu mẫu thiếc nhận nhiệt mà không chuyển pha, sự truyền nhiệt tương ứng với sự chuyển pha từ rắn sang lỏng ở T_f .

Cho biết:

Đối với thiếc Sn, ở áp suất khí quyển:

nhiệt độ nóng chảy $T_f = 505K$;

khối lượng mol: $M_{Sn} = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$;

nhiệt dung mol: $C_{P,m}(Sn_{(r)}) = 25 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$;

hiệu entanpi riêng:

$$h_{(l)} - h_{(r)} = 59 \text{ kJ.kg}^{-1}.$$

Ở áp suất khí quyển không đổi:

$$\delta Q_P = dH = nC_{P,m}dT;$$

vì $n = \frac{m}{M_{Sn}}$ và vì $C_{P,m}$ là không đổi:

$$Q_P = \Delta H = m \left(\frac{C_{P,m}}{M_{Sn}} \right) \Delta T.$$

Trong quá trình thay đổi trạng thái diễn ra ở T và P không đổi, sự truyền nhiệt là:

$$\Delta H = m(h_{(l)} - h_{(r)}).$$

Vậy ta có:

$$\left(\frac{C_{P,m}}{M_{Sn}} \right) \Delta T = h_{(l)} - h_{(r)}.$$

Từ đó ta có: $\Delta T = 280K$.

Giá trị này chứng tỏ rằng sự truyền nhiệt do thay đổi trạng thái sinh ra là rất lớn so với những sự truyền nhiệt có thể gặp ở các quá trình diễn biến khác của chất tinh khiết một pha.

Kết quả này không làm chúng ta ngạc nhiên, vì sự thay đổi trạng thái đi đôi với

sự sắp xếp lại hoàn toàn cấu trúc như ta đã nói ở *chương 6*. Khi nghiệm lại biến thiên tương ứng của entropi: để chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng phải thắng được các lực liên kết tinh thể: điều này cần cấp nhiều năng lượng.

Erasto MPEMBA, một học sinh Tanzania đã làm được kem đông lạnh từ hỗn hợp nóng lại nhanh hơn là làm từ hỗn hợp nguội.

Có thể thực hiện thí nghiệm tương đương bằng cách đặt một cốc nước nóng và một cốc nước lạnh trong tủ đá: những tinh thể nước đá xuất hiện trước tiên ở cốc nước nóng.

Có nhiều cách giải thích được đưa ra như: "nước nóng đóng băng nhanh hơn bởi vì nó bay hơi và như vậy là thể tích đóng băng nhỏ hơn". Nhưng ngay cả khi hạn chế sự bay hơi, thí dụ bằng cách đặt một tấm kính lên cốc nước, kết quả vẫn không thay đổi.

Thực tế đằng sau hiệu ứng MPEMBA có ẩn chứa hiện tượng quá nóng chảy. Ở áp suất bình thường, điểm nóng chảy của nước là 0°C , nhưng ở những thể tích nhỏ có hiện tượng chậm hoá rắn và nước vẫn còn ở thể lỏng khi nhiệt độ dưới không, điều này có thể xảy ra ở một môi trường không có tạp chất hoặc không có các dòng xoáy.

Cốc nước nóng không bị quá nóng chảy. Trong cốc có chênh lệch nhiệt độ giữa phần ở ngoài rìa (bị nguội nhanh) và phần ở giữa (còn giữ nóng lâu). Gradient nhiệt độ đó tạo nên các dòng xoáy, ngăn cản hiện tượng quá nóng chảy, những tinh thể đá xuất hiện ở 0°C .

Cốc nước lạnh hầu như luôn luôn bị quá nóng chảy. Bởi vì ở đây ít dòng xoáy hơn, nước chỉ đóng băng khi dưới 0°C .

Chú ý là những tinh thể đá xuất hiện trước tiên ở cốc nước nóng nhưng cốc nước lạnh sẽ lại là cốc nước đóng băng hoàn toàn trước!

◀ **Hình 10.** Hiệu ứng MPEMBA : sự quá nóng chảy hay "trong một tủ đá, một cốc nước nóng chuyển thành nước đá nhanh hơn là một cốc nước lạnh!"

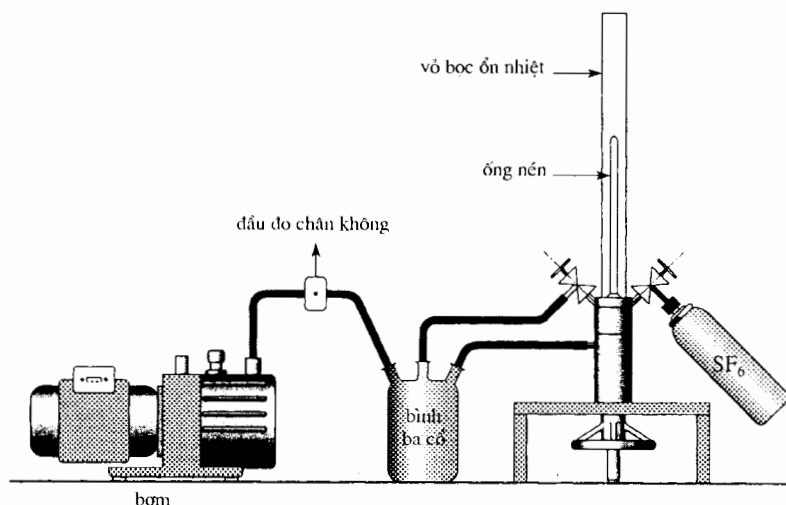
2.3. Những đường đẳng nhiệt SF_6

2.3.1 Bố trí thí nghiệm

Cách bố trí thí nghiệm mà chúng ta sẽ mô tả cho phép nghiên cứu sự nén đẳng nhiệt một chất tinh khiết và sự cân bằng nước - hơi tương ứng. Chất tinh khiết được chọn ở đây là lưu huỳnh hexafluorua SF_6 (không độc hại), có các tính chất hoá lí thích hợp cho các thí nghiệm sau đây.

Ở bố trí thí nghiệm (hình 11 và 12) có một ống để nén khí. Để nạp khí vào ống, trước hết hút chân không, sau đó dẫn khí từ bình nạp vào ống. Ống có chia độ để có thể đo được thể tích của hệ nghiên cứu. Đặt ống trong một vỏ bọc ổn nhiệt để giữ cho nhiệt độ chất lỏng tinh khiết không thay đổi.

Quay vỏ lăng đặt ở phía dưới máy sẽ tác động lên pittông làm dịch chuyển cột thủy ngân để nén hoặc giãn chất tinh khiết cần nghiên cứu. Áp suất được đo bằng áp kế.



Hình 11.

2.3.2. Những điều quan sát được và kết quả

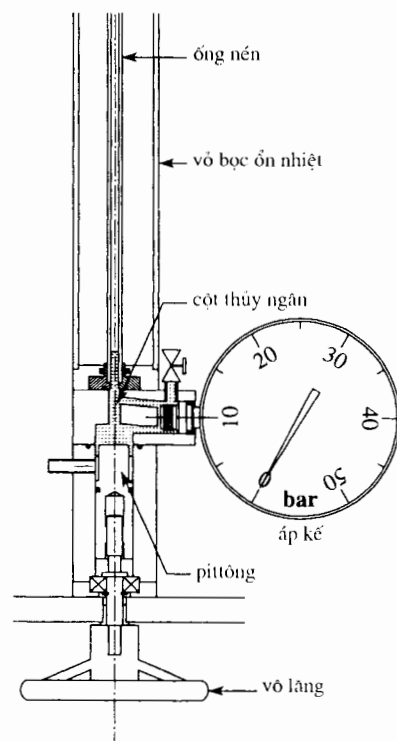
Đối với một giá trị nhiệt độ cho trước, đo được nhờ một nhiệt kế, chúng ta thực hiện nén khí và ghi các giá trị V và P .

Hình 13 cho thấy ba đường đẳng nhiệt vẽ theo thực nghiệm.

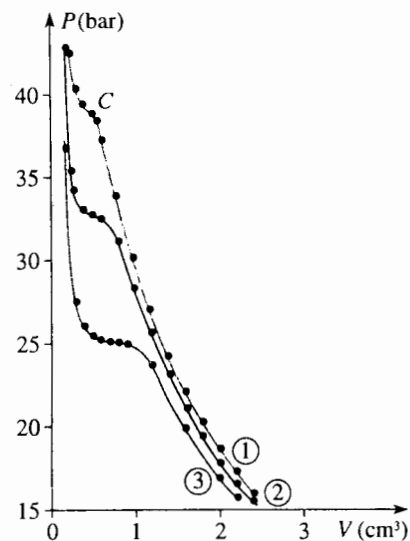
Ở θ_3 và θ_2 trước hết chúng ta quan sát thấy đầu tiên chất khí bị nén đẳng nhiệt, đường cong là đường hypecbon (có thể nghiệm lại từ các giá trị của đường cong mà $PV = \text{hằng số}$). Hơi ở đây được gọi là *hơi khô* và có tính chất như khí lí tưởng.

Đến một giá trị cho trước của thể tích khí, giọt chất lỏng đầu tiên xuất hiện: ống chứa chất tinh khiết hai pha (có ngăn ngăn cách rõ ràng hai pha nhất là khi $\theta = \theta_3$ (hình 14)).

Ta tiếp tục nén, sự thay đổi trạng thái cứ diễn ra nhưng áp suất của hệ *không thay đổi* khi vẫn còn cân bằng: áp suất hơi đạt được một giới hạn *cực đại*, hơi cân bằng với chất lỏng được gọi là *hơi bão hoà*. Đoạn áp suất nằm ngang quan sát được gọi là *đoạn nằm ngang hoá lỏng* hay là *đoạn nằm ngang bay hơi*.



Hình 12.



Hình 13. Các đường đẳng nhiệt của SF_6 (Kết quả thực nghiệm)

- ① $\theta_1 = 45,5^\circ\text{C}$;
- ② $\theta_2 = 37^\circ\text{C}$;
- ③ $\theta_3 = 27^\circ\text{C}$.

Khi bong bóng hơi cuối cùng biến mất, ta quan sát thấy sự nén đẳng nhiệt chất lỏng và áp suất lại tăng, độ dốc lớn hơn nhiều so với trường hợp chất khí vì chất lỏng khó bị nén.

Chúng ta lại tìm thấy được kết quả như ở các thí nghiệm trước đây: đối với một chất tinh khiết đang cân bằng lỏng - hơi ở một nhiệt độ cho trước, áp suất chỉ có thể có một giá trị.

Tuy nhiên chúng ta chú ý rằng với cách bố trí thí nghiệm này hầu như không thể nhìn thấy sự không liên tục của độ dốc đường $P = f(V)$ ở cả hai phía của đoạn nằm ngang cân bằng lỏng - hơi.

Áp dụng cân bằng lỏng - hơi của một chất tinh khiết ở nhiệt độ T , kí hiệu là $P_s(T)$ được gọi là áp suất hơi bão hoà. Áp suất này là áp suất cực đại mà hơi có thể đạt được ở một nhiệt độ đã cho; áp suất bão hoà không phụ thuộc vào tỉ lệ giữa hai pha tương ứng.

Chú ý:

Thể tích của hệ hai pha bị thay đổi trong suốt quá trình chuyển pha vì thể tích riêng của chất lỏng và của chất rắn không bằng nhau như chúng ta đã lưu ý.

Đối với nhiệt độ θ_1 , chúng ta không còn quan sát thấy có đoạn nằm ngang ứng với thay đổi trạng thái; khi nén khí không còn quan sát thấy ngăn phân cách. Ở nhiệt độ này ta thấy trạng thái của chất tinh khiết có tính liên tục, chúng ta không thể phân biệt trạng thái lỏng và trạng thái hơi.

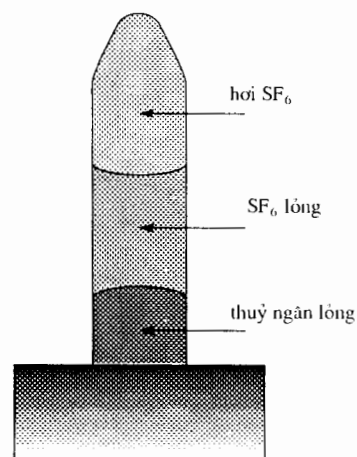
Kết quả này là đúng với mọi chất tinh khiết và đối với mọi nhiệt độ trên hoặc là bằng một nhiệt độ gọi là *nhiệt độ tới hạn* của chất tinh khiết đó.

Đối với nhiệt độ này, đoạn nằm ngang của sự biến đổi trạng thái thu về một điểm, với điểm này $v_{(h)} = v_{(l)}$.

Mọi chất tinh khiết được đặc trưng bởi sự tồn tại một điểm tới hạn, ở trên điểm này không còn có thể phân biệt pha lỏng và pha hơi. Cặp $[T_c, P_s(T_c)]$ là duy nhất và đặc trưng cho chất tinh khiết ta nghiên cứu. Mọi trạng thái nằm trên điểm tới hạn đó được gọi là *trạng thái lưu*, hay *trạng thái lưu ngoài tới hạn* của chất tinh khiết ta xét.

Chú ý:

Đường đẳng nhiệt vẽ đối với θ_1 thực chất là đường đẳng nhiệt tới hạn đối với SF_6 ($T_c = 45,5^\circ C$, $P_c = 37,5 \text{ bar}$).



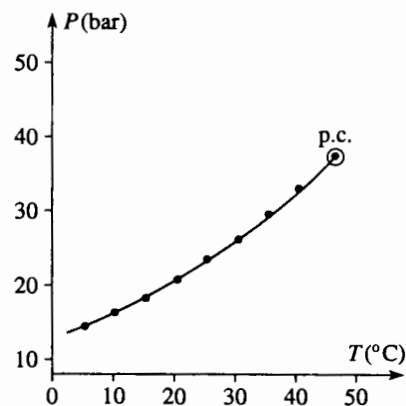
Hình 14.

■ Dùng các nhiệt độ và áp suất nói trên chúng ta có thể vẽ đường cong cho thấy áp suất hơi bão hoà của SF_6 phụ thuộc vào nhiệt độ (hình 15) mà chúng ta sẽ nghiên cứu các đặc điểm ở chương sau.

Chú ý:

- Các đường cong tương tự như những đường cong nghiên cứu ở đây đã được vẽ lần đầu tiên vào thế kỷ XIX bởi nhà vật lý người Airilen THOMAS ANDREWS (1813 - 1885) đối với chất cacbon đioxyt CO_2 : ông ta cũng nêu rõ có điểm tới hạn và sự liên tục các trạng thái lỏng và khí.

- Ở đây không nêu ra tất cả các khả năng của cách bố trí thí nghiệm, cách bố trí này cho phép nghiên cứu kĩ tính chất của chất tinh khiết xung quanh điểm tới hạn và cho phép quan sát một hiện tượng ngoạn mục là khuếch tán ánh sáng bởi chất tinh khiết ở trạng thái tới hạn mà người ta gọi là "vẻ bạch thạch tới hạn".



Hình 15. Đường cong áp suất hơi bão hoà. p.c. = điểm tới hạn

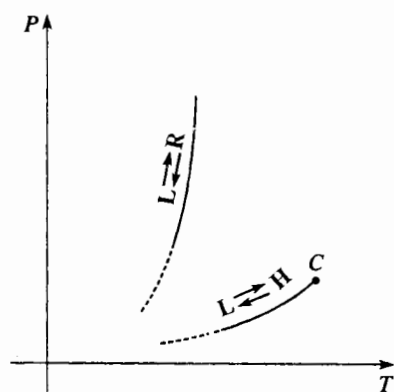
3 Giản đồ (P, T)

Đối với một chất tinh khiết một pha, các biến số P và T là độc lập, nhưng khi có cân bằng hai pha, theo những kết quả thực nghiệm ta vừa diễn giải, có một quy luật biến hoá $P = f(T)$.

3.1. Điểm tới hạn

Đường cong cân bằng lỏng - hơi bị giới hạn ở phần trên bởi điểm tới hạn C. Trong trường hợp cân bằng lỏng - rắn (hình 16) không có giới hạn nào. Bảng sau đây (hình 17) cho ta các giá trị t_c , P_c và ρ_c đối với các chất:

		$t_c(^{\circ}\text{C})$	$T_c(\text{K})$	$P_c(\text{bar})$	$\rho_c(\text{kg/m}^3)$
He	Heli	-267,91	5,24	2,261	69,3
H_2	Đihydro	-239,91	33,24	12,80	31,0
N_2	Đinitơ	-147,1	162,2	33,490	31,0
O_2	Điôxy	-118,82	154,33	49,713	430
CO_2	Cacbon đioxyt	31,0	304,1	72,497	460,8
NH_3	amoniac	132,3	405,4	113	
SO_2	lưu huỳnh đioxyt	157	430	75,245	520
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{OH}$	etanol	243,1	516,2	63,11	275,5
H_2O	nước	374,1	647,2	218	322
Hg	Thuỷ ngân	>1550	> 1820	> 500	4.10^3 đến 5.10^3



Hình 16.

◀ Hình 17. Một số giá trị của điểm tới hạn

Chúng ta thấy rằng, nói chung, áp suất và nhiệt độ tới hạn thay đổi cùng chiều.

3.2. Điểm ba

Chúng ta xét chính xác hơn giới hạn dưới của mỗi đường cong. Thí nghiệm chứng tỏ rằng ở dưới một giá trị nào đó của nhiệt độ và ở dưới một giá trị nào đó của áp suất, pha lỏng của một chất tinh khiết không ổn định được nữa và chỉ có thể tồn tại cân bằng lỏng - rắn. Đường cong P(T) của sự cân bằng này bị giới hạn ở phía trên bởi điểm tương ứng với việc xuất hiện thể lỏng: như vậy ba pha của chất tinh khiết cùng tồn tại với cặp (P_{III}, T_{III}) tương ứng.

Đối với phần lớn các chất tinh khiết, chỉ có duy nhất một cặp (P_{III}, T_{III}) ở đây cả ba pha (rắn, lỏng, khí) được cân bằng đồng thời. Điểm tương ứng được gọi là điểm ba của chất tinh khiết đã cho.

Các tọa độ của điểm ba đó là các đặc trưng của chất tinh khiết mà ta nghiên cứu. Thí dụ đối với nước P_{III} = 603 Pa, (tức là cỡ 6,1.10⁻³bar); T_{III} = 273,16K (chúng ta đã thấy ở chương 1 điều này dùng làm chuẩn cho định nghĩa hệ đơn vị hợp pháp).

Bảng các giá trị (hình 18) T_{III} và P_{III} đối với một số chất

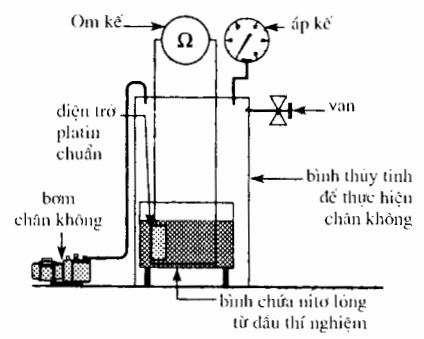
		T _{III} (K)	P _{III} (mmHg)	P _{III} (bar)
¹ H ₂	đihydro	13,81	52,8	70,4.10 ⁻³
² H ₂	đidơteri	18,6	128	0,171
Nc	nêon	24,6	324	0,432
O ₂	đioxy	54,36	1,14	1,5.10 ⁻³
N ₂	đinitơ	63,2	94	0,125
Ar	argon	83	512	0,683
NH ₃	amoniac	195,4	45,6	60,8.10 ⁻³
CO ₂	cacbon đioxyt	216,6	3900	5,1
H ₂ O	nước	273,16	4,58	6,1.10 ⁻³

Hình 18. Một số giá trị của điểm ba

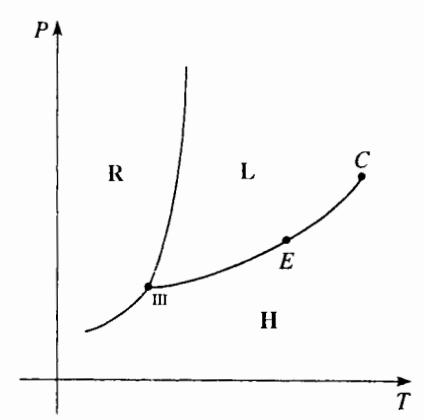
Một số điểm ba (¹H₂, O₂, H₂O) là những điểm cố định trong thang quốc tế thực hành đo nhiệt độ.

■ Làm rõ điểm ba của nitơ

Có thể làm rõ các tọa độ của điểm ba của nitơ nhờ cách bố trí thí nghiệm như vẽ ở hình 19.



Hình 19. Bố trí thí nghiệm cho phép rõ được điểm ba



Hình 20. Giản đồ (P, T) của chất tinh khiết.

Trong một chuông thủy tinh kín (có thể hút chân không nhờ một cái bơm đơn giản) người ta đặt một bình chứa nitơ lỏng. Một áp kế đo áp suất và một ôm kế đo điện trở của dây platin chuẩn để biết được nhiệt độ.

Đầu tiên cho áp suất cỡ 1 bar, nhiệt độ 25°C. Cho bơm chạy, áp suất giảm.

Trước hết ta thấy nitơ lỏng bay hơi: áp suất và nhiệt độ đồng thời giảm xuống (hai pha). Rồi chúng ổn định: chúng ta có được điểm ba của nitơ (đồng thời tồn tại ba pha).

Đo được $P_{III} = 125 \text{ mbar}$ và $T_{III} = 63 \text{ K}$. Các phép đo này để đạt độ chính xác đến 10%.

3.3. Phân tích và diễn giải giản đồ (P, T)

Bây giờ chúng ta có thể vẽ dáng điệu của giản đồ (P, T) (hình 20) và nêu ra những đặc điểm chính:

- Mọi điểm E nằm trên đường cong biểu diễn sự cân bằng có thể có của chất tinh khiết: như vậy là đối với hệ nghiên cứu chỉ còn có một thông số cường tính độc lập.
- Đối với một điểm bên ngoài các đường cong, hệ không còn cân bằng hai pha nữa, P và T độc lập đối với nhau. Chúng ta ở trong vùng tồn tại một trong các pha.

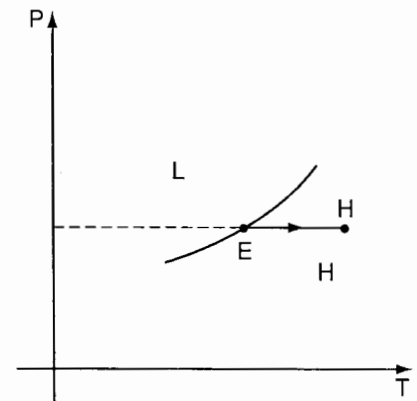
Giả sử có một chất tinh khiết đang cân bằng lỏng - khí và biểu diễn bởi một điểm E (hình 21). Nếu chúng ta hơi nóng hệ ở áp suất không đổi, nhiệt độ không bị thay đổi chừng nào còn chất lỏng và điểm biểu diễn của hệ vẫn là E.

Khi giọt nước cuối cùng biến mất sự cân bằng bị phá vỡ, điểm biểu diễn dịch chuyển ra ngoài đường cong cho đến khi thời hơi nóng (đoạn EH). Phần mặt phẳng tương ứng là vùng khí. Lập luận trên có giá trị đối với mọi cân bằng và cho phép chia mặt phẳng (P, T) thành các vùng. Ra khỏi điểm tới hạn, chúng ta lại đến vùng chất lỏng.

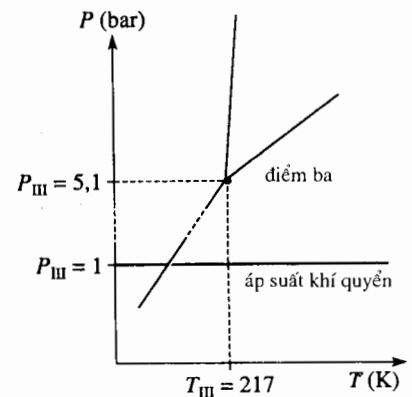
■ Một thí dụ đơn giản về thăng hoa

Sự thăng hoa liên quan đến sự chuyển pha rắn → khí. Để quan sát sự chuyển pha dưới áp suất $P_{atm} \approx 1 \text{ bar}$ thì chất tinh khiết phải có áp suất P_{III} lớn hơn 1 bar. Trong trường hợp cacbon dioxyt, các tọa độ của điểm ba là: $T_{III} = 216,6 \text{ K}$ (tức là -56,5°C) và $P_{III} = 5,1 \text{ bar}$.

Có thể quan sát hiện tượng ở hình 22.



Hình 21. Nung nóng đẳng áp một hỗn hợp lỏng - hơi



Hình 22. Áp suất ở điểm ba của nitơ là cao hơn áp suất khí quyển, có thể thấy rõ sự thăng hoa của cacbon dioxyt ở điều kiện thường.

Khi mở to cực đại chai CO_2 , trong quá trình dẫn nổ cacbon đioxyt bị biến đổi thành tuyết cacbonic hay đá cacbonic. Có thể cầm những mẫu "đá" trên tay: chúng sẽ biến mất khá nhanh không để lại dấu vết. Đá này thăng hoa ở áp suất khí quyển.

■ Chúng ta hãy chú ý đến độ dốc $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ tại một điểm biểu diễn

E của cân bằng hai pha. Chúng ta sẽ biết, ở năm thứ hai, một quy luật biến đổi của đại lượng đó. Chúng ta thừa nhận rằng độ dốc đó tỉ lệ ngược với hiệu của hai thể tích riêng:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} \propto \frac{1}{v_{\varphi_2} - v_{\varphi_1}}$$

Như vậy:

- độ dốc của E luôn luôn là dương đối với cân bằng lỏng - khí và rắn - khí. Thật vậy $v_{(h)}$ luôn luôn lớn hơn nhiều so với $v_{(l)}$ hay $v_{(r)}$.

- độ dốc ở một điểm đối với cân bằng rắn - lỏng luôn luôn là rất lớn bởi vì những thể tích riêng của thể lỏng và thể rắn rất gần nhau. Ví dụ đối với benzen ở áp suất gần áp suất khí quyển:

$$v_{(l)} - v_{(r)} = +1,6 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1},$$

và
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = +31,25 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Hiệu $v_{(l)} - v_{(r)}$ là dương đối với hầu hết các chất tinh khiết, chỉ có một ngoại lệ đáng chú ý là nước (hình 23) ở đây $v_{(r)} > v_{(l)}$ (thật vậy việc chuyển từ nước rắn sang nước lỏng tương ứng với "tan rã" cấu trúc tinh thể do các liên kết hydro bị đứt gãy (xem áp dụng 1)).

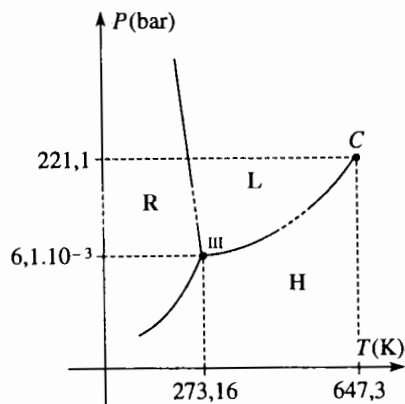
Chú ý:

Độ dốc của cân bằng lỏng - khí nhỏ hơn độ dốc của cân bằng - rắn khí tại điểm ba.

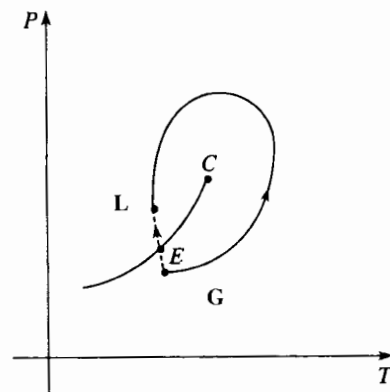
Giản đồ này cho phép chính xác hoá ý nghĩa của điểm tới hạn (hình 21).

Vượt khỏi P_c và T_c , như đã lưu ý, không còn có sự khác biệt giữa khí và lỏng. Các tính chất vật lí của trạng thái tương ứng là liên tục, chúng ta không thể nói chính xác đó là các tính chất của thể khí hay là của thể lỏng.

Hơn nữa việc chuyển từ một điểm của thể khí ($T_{(h)} < T_c$, $P_{(h)} < P_c$) sang một điểm của thể lỏng ($T_{(l)} < T_c$, $P_{(l)} < P_c$) có thể làm theo hai cách: hoặc là qua trung gian của một sự thay đổi trạng



Hình 23. Giản đồ (P, T) của nước. Độ dốc ở cân bằng lỏng $\rightleftharpoons$ rắn là âm



Hình 24. Đi vòng điểm tới hạn

thái mà ở đây quan sát thấy rõ sự gián đoạn (điểm E), hoặc là đi "vòng quanh" điểm tới hạn, trong trường hợp này ta không quan sát thấy bất cứ gián đoạn nào của các tính chất của chất nghiên cứu (hình 24).

3.4. Nghiên cứu $P_s(T)$ trong trường hợp nước

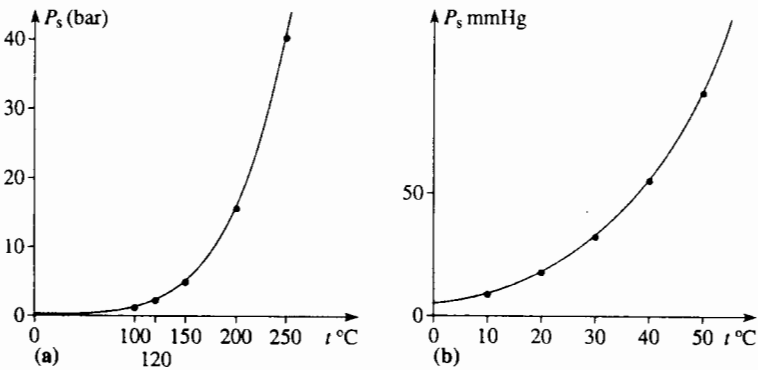
3.4.1. Thí nghiệm

Ở phòng thí nghiệm, tiến hành rất thận trọng, có thể nghiên cứu bằng thực nghiệm diễn biến của áp suất hơi bão hoà của nước phụ thuộc vào nhiệt độ. Thí nghiệm đặt ra phải cho phép tiến hành trong khoảng nhiệt độ từ 30°C đến 90°C. Hình 25 vẽ bố trí thí nghiệm.

Vòi nước R được mở. Nước tinh khiết chứa trong bình được đun sôi. Hơi nước ở áp suất khí quyển đi vào chiếm tất cả các ống dẫn. Ngừng đun, khoá vòi R lại. Nhiệt độ của nước từ từ giảm, đồng thời ta thấy thủy ngân ở nhánh trái của ống chữ U dâng lên. Như vậy là có thể dựng đường cong $P_s(T)$ trong một khoảng hạn chế của nhiệt độ.

3.4.2. Diễn biến của $P_s(T)$

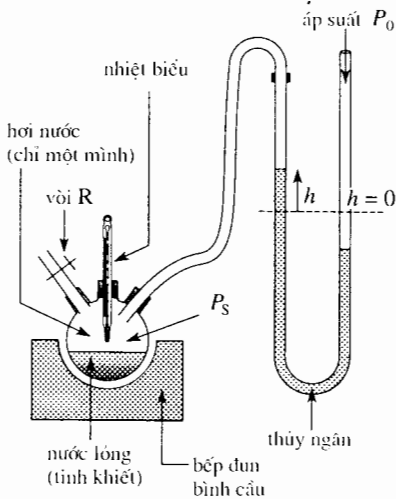
Những đường cong vẽ ở đây (hình 26) cho thấy biến thiên của P_s theo t (°C) trong trường hợp nước.



Hình 26. Diễn biến của P_s (áp suất bão hoà của hơi nước) phụ thuộc vào nhiệt độ.
a. Từ 0°C đến 250°C. b. 0°C Từ đến 50°C

3.4.3. Phân tích các đường cong

Diễn biến của $P_s(T)$ có thể mô hình hoá thành phương trình trong một khoảng nhiệt độ.



Hình 25. Thiết bị thí nghiệm cho phép nghiên cứu biến thiên P_s của áp suất hơi bão hoà của nước phụ thuộc nhiệt độ. Nhiệt độ đo nhờ nhiệt biểu, áp suất P_s cho bởi $P_s = P_0 - 2\rho_{Hg}h$, P_0 là giá trị của áp suất khí quyển lúc làm thí nghiệm.

Khoảng nhiệt độ	Mô hình hoá	Nhận xét
ở gần một nhiệt độ t_0 °C	$P_s = A + B(t - t_0) + C(t - t_0)^2$	rất chính xác trong phạm vi 10°C quanh t_0
t °C giữa 95°C và 105°C	$P_s = 760 + 27,13(t - 100) + 0,40(t - 100)^2$	Công thức này cho P_s tính ra mmHg, cho phép đạt độ chính xác đến phần nghìn
t °C giữa 100°C và 200°C	$P_s = \left(\frac{t}{100}\right)^4$	Công thức DUPERRAY Công thức này cho P_s tính ra bar và đạt chính xác gần 2%
t °C giữa 0°C và 150°C	$\log P_s = A - \frac{B}{T}$	Công thức RANKINE hay CALLENDAR , cho $P_s = 101400\text{Pa}$ ($P_s = 760\text{mmHg}$); $T = 373,15\text{K}$ $P_s = 13340\text{ Pa}$ ($P_s = 100\text{mmHg}$; $T = 325,05\text{K}$ công thức này đúng với độ chính xác 1%
t °C giữa 0°C và 200°C $T(\text{K})$ giữa 270K và 470K	$\log P_s = A - \frac{B}{T} - C \ln T$	Công thức DUPRÉ Công thức này đúng với độ chính xác tuyệt vời trong một phạm vi rộng của nhiệt độ

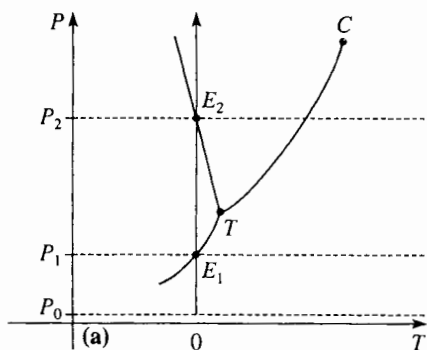
Như vậy trong trường hợp thí nghiệm (xem §3.4.1), công thức RANKINE: $(\log P_s = A - \frac{B}{T})$ phải được nghiệm đúng, đó là trường hợp thực nghiệm.

Áp dụng 3

Có một lượng hơi nước khối lượng m ở áp suất $P_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ bar ở nhiệt độ $0,00^\circ\text{C}$. Cho $T_{\text{III}} = 0,01^\circ\text{C}$. Nén đẳng nhiệt dần dần khối lượng đó đến áp suất 2 bar.

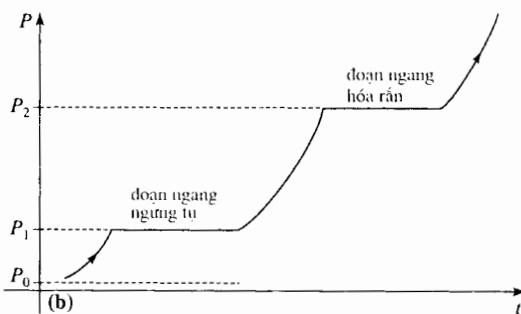
Mô tả hiện tượng quan sát được. Sơ đồ hoá trên giản đồ (P, T) hành trình của hệ. Vẽ đường cong $P = f(t)$ đối với biến đổi đó.

Hơi nước được nén đến áp suất P_1 hơi thấp hơn P_{III} vì nhiệt độ hơi nhỏ hơn T_{III} .



Công nén dùng để ngưng tụ nước ở áp suất không đổi P_1 (điểm E_1) cho đến khi pha hơi biến mất.

Bây giờ toàn thể được nén đến $P_2 = 1$ bar, tức là áp suất mà tại đó ta thấy nước nóng chảy do nén đẳng áp (điểm E_2). Cuối cùng chất lỏng được nén mà không có chuyển pha sau đó. Hình 28 cho phép theo dõi các diễn biến.



Hình 28. a. Giản đồ (P, T) ; b. Đường cong $P = f(t)$

4 Các giản đồ (P, v) và (T, s) đối với cân bằng lỏng - hơi

4.1. Các đường đẳng nhiệt trong giản đồ CLAPEYRON (P, v)

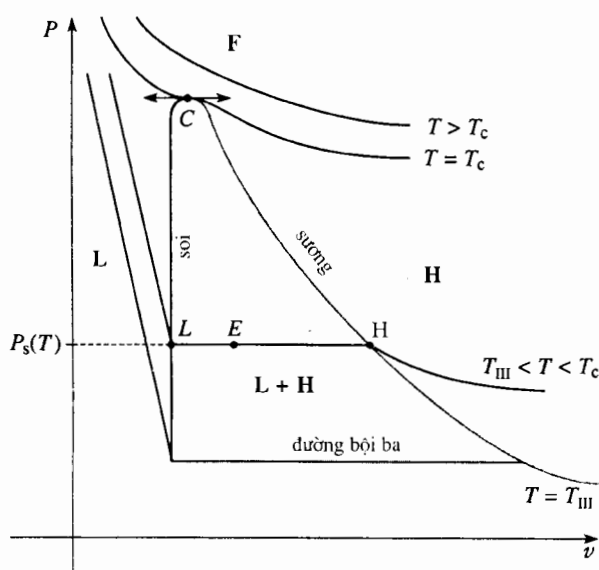
Chúng ta quan tâm đến việc vẽ các đường đẳng nhiệt ở giản đồ (P, v) đối với một chất tinh khiết bất kỳ nào đó và giới hạn ở biến đổi trạng thái lỏng - hơi. Các kết quả thí nghiệm làm với SF_6 có thể tổng quát hoá cho mọi chất tinh khiết.

Đối với nhiệt độ dưới nhiệt độ tới hạn, chúng ta biết rằng có đoạn nằm ngang của sự thay đổi trạng thái đó là áp suất hơi bão hoà của một chất tinh khiết.

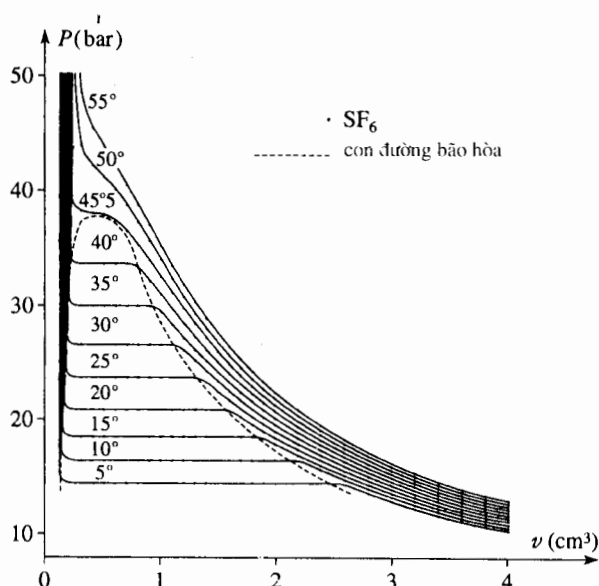
Đối với nhiệt độ trên hoặc bằng nhiệt độ tới hạn, không có sự khác nhau giữa lỏng và hơi, đó là lĩnh vực chất lưu.

Đối với nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ điểm ba, chúng ta biết rằng không thể đạt cân bằng lỏng - hơi: đường đẳng nhiệt ở điểm ba ($T = T_{\text{III}}$) là đường đẳng nhiệt cuối cùng ta phải xét đến.

Các hình 29 và 30 tập hợp tất cả các kết quả. Chúng ta giải thích các giản đồ này.



Hình 29. Các đường cong bão hòa. Lĩnh vực cân bằng lỏng - hơi.



Hình 30. Giản đồ CLAPEYRON. Hệ các đường đẳng nhiệt của SF_6 . (Kết quả thực nghiệm).

4.1.1. Đường cong bão hoà

Điểm H ở giản đồ của hình 29 tương ứng với việc xuất hiện giọt chất lỏng đầu tiên trong quá trình nén đẳng nhiệt một chất khí.

Điểm L tương ứng với sự biến mất của bọt hơi cuối cùng. Quỹ tích các điểm H được gọi là *đường cong hoá sương*, còn quỹ tích các điểm L được gọi là *đường cong hoá bọt*.

Theo các tính chất thực nghiệm thì điểm tới hạn vừa nằm ở đường cong hoá sương vừa nằm ở đường cong hoá bọt. Cả hai đường cong này kết hợp lại tạo ra một đường cong duy nhất gọi là *đường cong bão hoà*.

Đoạn nằm ngang của đường đẳng nhiệt ứng với điểm ba, hay là đường điểm ba, "khép" lại đường cong bão hoà.

4.1.2. Phân vùng ở giản đồ

Mọi điểm tương ứng với nhiệt độ cao hơn T_C thuộc về vùng một pha của chất lưu {F}.

Mọi điểm tương ứng với nhiệt độ giữa T_{III} và T_C và không thuộc về vùng giới hạn bởi đường điểm ba và đường cong bão hoà, là trạng thái một pha của chất tinh khiết:

vùng {L} của lỏng hay vùng {H} của khí.

Cuối cùng tất cả điểm E nằm ở trong vùng {L + H} tương ứng với trạng thái hai pha của chất tinh khiết (hình 31).

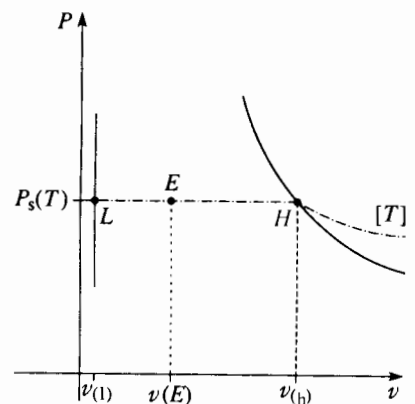
Các điểm L và H của E, trên đường cong bão hoà khi chiếu xuống trục hoành cho thấy tỉ lệ thành phần pha của hệ (hình 31).

• $v_{(l)}$ thể tích riêng của điểm L, đó là thể tích riêng của pha lỏng cân bằng với pha hơi ở nhiệt độ T, cũng như vậy, $v_{(h)}$ là thể tích riêng của pha khí cân bằng ở nhiệt độ T với pha lỏng đối với bất cứ tỉ lệ thành phần nào hỗn hợp hai pha. Nói cách khác, những giá trị $v_{(h)}$ và $v_{(l)}$ này là giá trị chung đối với những điểm trên đoạn nằm ngang của sự hoá lỏng và chúng rõ ràng là các đại lượng đo trực tiếp được.

• $v(E)$ là thể tích riêng của tập hợp hai pha, nghĩa là giá trị trung bình của $v_{(h)}$ và $v_{(l)}$ tính theo tỉ lệ thành phần pha của hệ.

Hơn nữa, sử dụng tính quang tính của thể tích, ta có:

$$mv(E) = m_{(h)}v_{(h)} + m_{(l)}v_{(l)},$$



Hình 31. Đoạn ngang của biến đổi trạng thái.

Ở đây $m_{(h)}$ và $m_{(l)}$ là khối lượng tương ứng với pha hơi và pha lỏng và m là khối lượng tổng cộng của hệ nghiên cứu.

Phép đo $v(E)$ không thể thực hiện độc lập với $v_{(h)}$ và $v_{(l)}$.

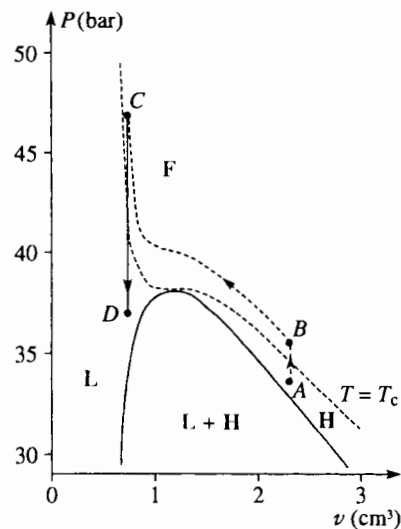
Như đã làm ở giản đồ (P, T) chúng ta có thể nhắm hành trình liên tục để chuyển từ trạng thái hơi sang trạng thái lỏng theo cách "đi vòng quanh điểm tới hạn".

Hình 32 cho thấy đối với SF_6 một đường có thể đi là: điểm A nằm ở đường đẳng nhiệt $\theta_A = 42^\circ\text{C}$; bắt đầu từ điểm này cho hệ chịu nung nóng đẳng tích AB để qua khỏi $T = T_c$ ($\theta_B = 48^\circ\text{C}$), sau đấy nén đẳng nhiệt BC và cuối cùng làm lạnh đẳng tích CD để đưa hệ về lại nhiệt độ ban đầu.

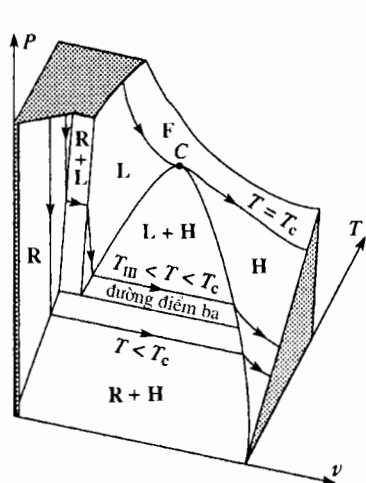
Chú ý:

Giản đồ của hình 29 có thể tổng quát hoá cho các trường hợp biến đổi trạng thái khác của chất tinh khiết (các cân bằng lỏng - rắn và khí - rắn). Các hình 33 và 34 chứng tỏ các giản đồ trạng thái ba chiều cho các mặt đặc trưng của các chất tinh khiết.

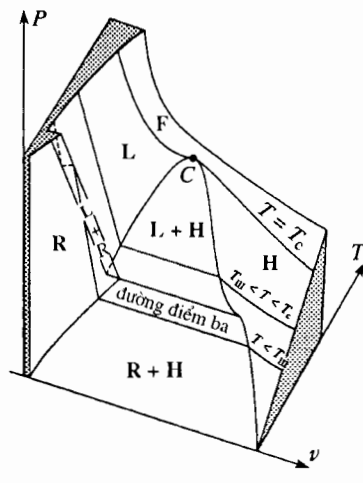
Ở hình 35 chúng ta chú ý một lần nữa vào các hình chiếu của các mặt đặc trưng lên các mặt phẳng: chúng ta lại tìm thấy các giản đồ (P, T) và (P, v) .



Hình 32. Vòng qua điểm tới hạn

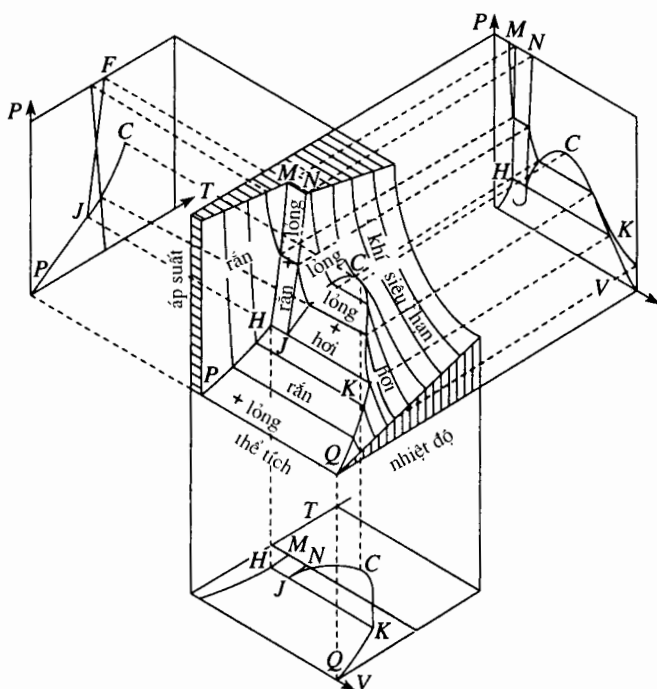


Hình 33. Các mặt đặc trưng của một chất tinh khiết



Hình 34. Các mặt đặc trưng của nước tinh khiết trong một giản đồ áp suất - thể tích riêng - nhiệt độ.

$$\left[\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{nóng chảy}} > 0 \right]$$



Hình 35. Các mặt đặc trưng của một chất tinh khiết và các hình chiếu (P, T) , (P, v) và (T, v) của chúng.

4.2. Trường hợp đặc biệt của điểm tới hạn

Ở điểm tới hạn C, đường đẳng nhiệt ở giản đồ (P, v) có một điểm uốn với tiếp tuyến nằm ngang $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right) = 0$ đối với $T = T_c$ (xem bài tập 6).

Độ chịu nén của chất lưu $\chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)$ như vậy là phân kỳ ở điểm tới hạn.

Chất lỏng có khả năng chịu những biến đổi mạnh về mật độ: nó khuếch tán mạnh ánh sáng nên tại điểm đó ta quan sát được hiện tượng "bạch thạch tới hạn", nghĩa là nếu nhìn ánh sáng truyền qua chất lưu ta thấy lấp lánh ngũ sắc mạnh mẽ.

4.3. Các đường đẳng áp ở giản đồ entropi (T, s)

Chúng ta đã chú ý ở chương 6 có thể có sự sống đời giữa giản đồ entropi và giản đồ Clapeyron.

Trong trường hợp đặc biệt cân bằng lỏng - hơi, chúng ta lưu tâm xét đến giản đồ biểu diễn nhiệt độ phụ thuộc vào entropi riêng của chất tinh khiết mà ta nghiên cứu.

Cũng như chúng ta đã dựng giản đồ (P, v) bằng cách vẽ các đường đẳng nhiệt tương ứng, ở đây chúng ta có thể vẽ các đường đẳng áp. Giản đồ đáng điệu gần gũi được vẽ trên hình 36 và ta hãy bình luận tương tự như đã làm ở giản đồ (P, v) .

4.3.1. Đường đẳng áp ở $P < P_c$

Xét một khối lượng $m = 1\text{ kg}$ của chất tinh khiết ở thể lỏng nhiệt độ ban đầu là T_1 .

Nung nóng đẳng nhiệt chất lỏng đó: entropi của hệ từ từ tăng lên. Vận dụng những hệ thức của chương 6 ở một nhiệt độ T ,

ta có: $s(T) = s(T_1) + c_{P(l)} \ln \frac{T}{T_1}$, khi bong bóng hơi đầu tiên xuất

hiện, tức là ở điểm L, nhiệt độ đạt đến giá trị $T(P_S)$ với P_S là áp suất bão hoà ở nhiệt độ T . Vì đang ở cân bằng, nhiệt độ không thay đổi cho đến điểm H, điểm này tương ứng với việc pha lỏng hoàn toàn biến mất.

Xét một điểm E ở đoạn nằm ngang của biến đổi trạng thái, tọa độ $s(E)$ biểu diễn entropi riêng trung bình của hỗn hợp sao cho $ms(E) = m_{(h)}s_{(h)} + m_{(l)}s_{(l)}$ ở đây $s_{(h)}$ và $s_{(l)}$ là entropi riêng của hơi và lỏng ở $T(P_S)$, đó là hoành độ của các điểm H và L.

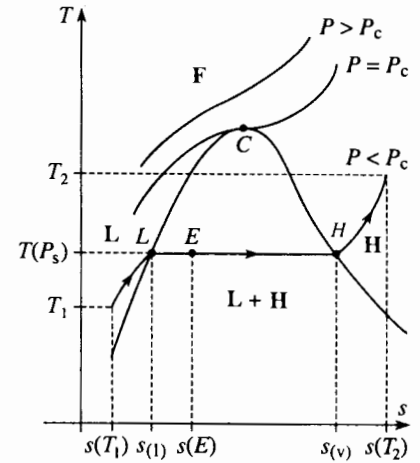
Giống như ở giản đồ (P, v) , điểm H đặc trưng cho pha hơi và điểm L - pha lỏng đối với bất cứ tỉ lệ nào của hỗn hợp cân bằng. Giữa L và H, nhiệt lượng từ môi trường ngoài truyền vào được dùng toàn bộ để làm biến đổi trạng thái. Sự biến đổi trạng thái này kéo theo sự tăng mạnh entropi riêng của hệ như chúng ta đã lưu ý. Nếu từ điểm H trở đi chúng ta tiếp tục nung nóng khí thì entropi của nó tăng lên: theo mô hình khí lí tưởng ta có:

$$s(T_2) = s_{(h)} + c_{P(h)} \ln \frac{T_2}{T(P_S)}.$$

4.3.2. Đường đẳng áp $P \geq P_c$

Ở đây chúng ta nằm trong vùng mà dọc theo đường đẳng áp không xuất hiện sự gián đoạn nào giữa pha lỏng và pha hơi, như vậy là tương ứng với vùng chất lưu. Entropi tăng với nhiệt độ. Đường đẳng áp không còn đoạn nằm ngang nữa.

Đường đẳng áp tới hạn ngăn cách các vùng có pha khác nhau, ngoài ra đường này còn có điểm uốn với tiếp tuyến nằm ngang: đường đẳng áp này có vai trò như là đường đẳng nhiệt tới hạn ở giản đồ (P, v) .



Hình 36. Giản đồ (T, s) - Các đường đẳng áp.

Việc phân vùng ở giản đồ và cách giải thích đều làm tương tự như ở giản đồ (P, v): chúng ta lại tìm thấy được các vùng {E} {L} {H} và {L + H}.

5 Các biến thiên của hàm trạng thái trong quá trình chuyển pha _____

Chúng ta quan tâm đến những sự biến thiên của các hàm trạng thái của một đơn vị khối lượng của chất tinh khiết khi thay đổi pha ở nhiệt độ không đổi.

5.1. áp dụng nguyên lí thứ nhất

5.1.1. Entanpi thay đổi trạng thái

Nếu như chúng ta xét một kilôgam của chất tinh khiết từ trạng thái lỏng ở nhiệt độ T chuyển sang trạng thái khí ở cùng nhiệt độ thì biến thiên entanpi của hệ là $\Delta H = h_{(h)} - h_{(l)}$ vì entanpi là một hàm trạng thái.

$h(l)$ kí hiệu entanpi riêng của pha lỏng cân bằng với pha hơi ở nhiệt độ T và $h_{(h)}$ là entanpi riêng của pha khí cân bằng với pha lỏng ở nhiệt độ T. Những đại lượng này chỉ là hàm của T vì áp suất hơi bão hoà là hàm chỉ của nhiệt độ.

Định nghĩa này được tổng quát hoá cho những chuyển pha khác (lỏng - rắn và rắn - hơi), chúng có cùng đặc điểm.

Người ta gọi entanpi thay đổi trạng thái ở nhiệt độ T, kí hiệu là l_{φ_1, φ_2} , là biến thiên entanpi của một đơn vị khối lượng của chất tinh khiết khi chuyển pha $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$.

$$l_{\varphi_1, \varphi_2}(T) = h_{\varphi_2}(T) - h_{\varphi_1}(T),$$

Ở đây h_{φ} là entanpi riêng của chất tinh khiết ở pha φ có nhiệt độ T. $l_{\varphi_1, \varphi_2}(T)$ được tính ra $J.kg^{-1}$.

Đại lượng này nói lên điều gì? Nếu sự thay đổi trạng thái là thuận nghịch, biến đổi là đẳng áp và đẳng nhiệt. Như vậy $Q_{p, thng} = \Delta H$ và entanpi thay đổi trạng thái là lượng nhiệt năng chuyển giao thuận nghịch giữa hệ và môi trường ngoài.

Rõ ràng là sự truyền nhiệt tương ứng với biến thiên entanpi chỉ trong trường hợp thuận nghịch: H là một hàm trạng thái trong khi đó Q là lượng trao đổi phụ thuộc vào đường đi của hệ.

Ba entanpi thay đổi trạng thái thường dùng là $l_{(h)}$, $l_{(f)}$ và $l_{(r)}$: entanpi hoá hơi, entanpi nóng chảy và entanpi thăng hoa đều là dương cả, vậy phải đun nóng chất tinh khiết để chuyển sang trạng thái hơi ở nhiệt độ không đổi. Đối với các chuyển pha khác cũng như vậy.

Chúng ta đã nói rằng entanpi chuyển pha là hàm của nhiệt độ: hình 37 cho thấy thay đổi $l_{(h)}(T)$ đối với cacbon dioxyt và nitơ điôxyt. Entanpi hoá hơi giảm theo nhiệt độ cho đến khi triệt tiêu ở điểm tới hạn, ở đây không còn gián đoạn lỏng - hơi nữa. Chúng ta có thể chú ý là ở điểm tới hạn các đường cong có tiếp tuyến thẳng đứng (điều này là do số hạng $v_{(h)}$ và $v_{(l)}$ tại điểm đó bị triệt tiêu, chúng ta sẽ nói rõ ở năm thứ hai).

Chú ý:

Entanpi riêng của sự thay đổi trạng thái đôi khi còn được gọi là ẩn nhiệt biến đổi trạng thái: chữ "nhiệt" là đã được giải thích, còn tính từ ẩn cho thấy đại lượng này "ẩn mình" trong chất tinh khiết trong quá trình chuyển pha.

5.1.2. Thí dụ về đo một giá trị entanpi biến đổi trạng thái: entanpi riêng của sự hoá hơi của nitơ

Ở phòng thí nghiệm có thể đo entanpi riêng của sự hoá hơi nitơ bằng cách dùng một thiết bị đơn giản (hình 38).

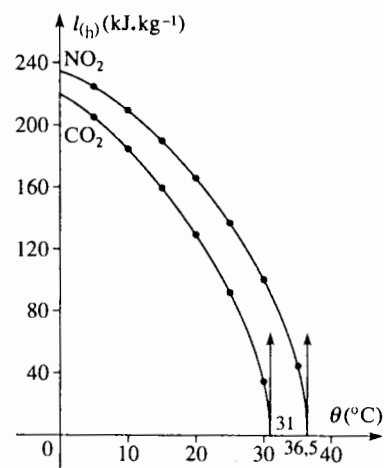
Cung cấp điện một chiều cho điện trở. Nhờ đo cường độ I và hiệu điện thế U ta biết được công suất cung cấp cho điện trở (có thể trực tiếp dùng oát kế).

Điện trở được nhúng hoàn toàn trong nitơ lỏng. Hình 39 cho thấy khối lượng bị tiêu hao như thế nào ở $t_0 = 0$, cân được chỉnh để chỉ $m_0 = 0$.

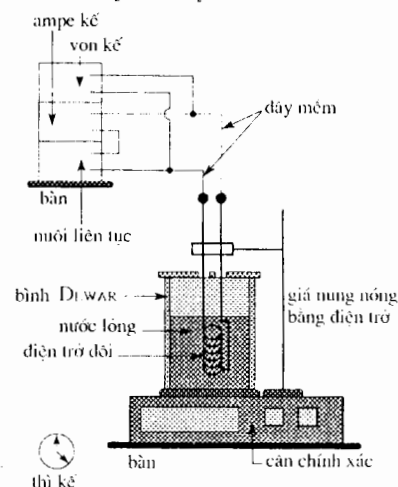
Từ t_0 đến t_1 (khoảng thời gian $\delta t_1 = t_1$) ta quan sát thấy mất khối lượng $\delta m_1 = m_1 - m_0$ do thoát khí. Ở thời điểm t_1 , ta cho dòng một chiều chạy qua điện trở trong nitơ lỏng, cung cấp cho nó công suất P . Từ t_1 đến t_2 (khoảng thời gian $\delta t_2 = t_2 - t_1$) mất đi khối lượng $\delta m_2 = m_2 - m_1$ do thoát khí và do có công suất P cấp cho điện trở.

Từ thời điểm t_2 , ta ngừng cung cấp điện cho điện trở. Từ t_2 đến t_3 (khoảng thời gian $\delta t_3 = t_3 - t_2$) khối lượng mất đi là $\delta m_3 = m_3 - m_2$ lại chỉ do thoát khí.

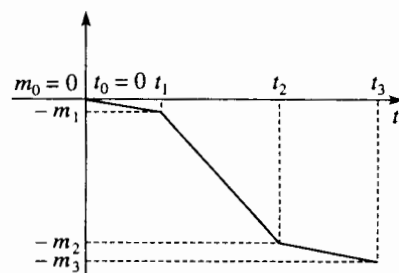
Ta đo được $P = 247W$ và



Hình 37. Biến đổi entanpi của sự bay hơi của CO_2 và NO_2 .



Hình 38. Trên một cân chính xác có đặt bình Dewar chứa nitơ lỏng và một cái giá cho phép giữ một điện trở đối nóng trong nitơ lỏng, như vậy là có thể biết được công suất cung cấp.



Hình 39. Ở $t_0 = 0$ cân được chuẩn cho $m_0 = 0$. Từ t_0 đến t_1 , ta quan sát thấy khối lượng hao hụt do thoát ra, từ t_1 đến t_2 khối lượng hao hụt là do khí thoát ra và do công suất P cấp cho điện trở; từ t_2 đến t_3 lại mất khối lượng do thoát ra.

t_0	$t_1 = 30s$	$t_2 = 75s$	$t_3 = 115s$
$m_0 = 0$	1,60g	56,1g	58,2g

Trước hết tính giá trị gần đúng của độ mất mát khối lượng trong một đơn vị thời gian do thoát khí:

$$\left(\frac{\delta m}{\delta t}\right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta m_1}{\delta t_1} + \frac{\delta m_3}{\delta t_3} \right) = 0,053 \cdot 10^{-3} \text{ kg.s}^{-1}.$$

Sự mất mát khối lượng trong một đơn vị thời gian do hao hụt thoát khí và do công suất cung cấp cho điện trở là:

$$\left(\frac{\delta m}{\delta t}\right)_{P \text{ và thoát khí}} = \frac{\delta m_2}{\delta t_2} = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{ kg.s}^{-1}.$$

Sự mất mát khối lượng trong một đơn vị thời gian do công suất cấp cho điện trở là:

$$\left(\frac{\delta m}{\delta t}\right)_P = \left(\frac{\delta m}{\delta t}\right)_{P \text{ và thoát khí}} - \left(\frac{\delta m}{\delta t}\right)_{\text{thoát khí}} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ kg.s}^{-1}.$$

Gọi l_h là entanpi riêng của sự hoá hơi của nitơ, ta có:

$$l_h \left(\frac{\delta m}{\delta t}\right)_P = P, \text{ với } l_h = 214 \text{ kJ.kg}^{-1}.$$

Giá trị cho ở bảng đối với entanpi riêng của sự hoá hơi của nitơ lỏng là: $198,5 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

Như vậy là chúng ta có được một phép đo đơn giản để đo gần đúng giá trị của entanpi riêng của sự hoá hơi của nitơ.

► Để tập luyện: Bài tập 1 và 3.

5.1.3. Nội năng của biến đổi trạng thái

■ Công trao đổi thuận nghịch

Giả sử một khối lượng m của một chất tinh khiết được chuyển một cách thuận nghịch ở $[T]$ từ trạng thái lỏng sang trạng thái khí. Công của lực nén tương ứng là:

$$\delta W_{\text{rév}} = -P_s(T)dV,$$

Ở đây $P_s(T)$ là áp suất hơi bão hoà ở nhiệt độ T (bởi vì sự chuyển là thuận nghịch và cân bằng được đặc trưng bởi $P = \text{hằng số}$). Lấy tích phân ở $[T]$, ta có:

$$W_{\text{rév}} = -P_s(T)m[v_{(h)}(T) - v_{(l)}(T)].$$

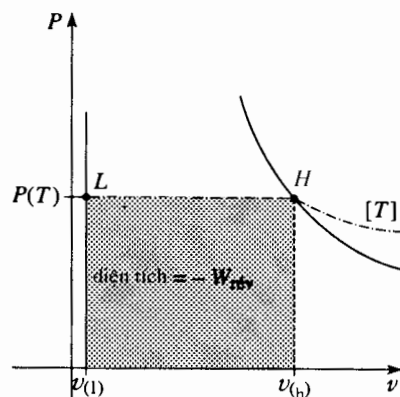
Chú ý

• Đại lượng này chỉ là hàm của nhiệt độ tại đó xảy ra sự biến đổi trạng thái (và tất nhiên là phụ thuộc bản chất chất tinh khiết được nghiên cứu).

Đại lượng này là âm vì sự chuyển lỏng $\rightarrow$ hơi kèm theo việc tăng kích thước của hệ.

Hình 40 cho cách giải thích bằng đồ thị trên giản đồ (P, v) lượng công trao đổi đó.

• Điều quan trọng cần chú ý là công này được trao đổi không có biến thiên về áp suất, cũng như chúng ta đã lưu ý là có sự trao đổi nhiệt mà không có biến thiên nhiệt độ.



Hình 40. Diện tích biểu diễn giá trị tuyệt đối của công thuận nghịch trao đổi khi 1kg lỏng chuyển thành 1kg hơi.

Áp dụng 4

Dùng những giả thiết đơn giản hoá, mà ta sẽ nói rõ phạm vi sử dụng hãy tìm một biểu thức gần đúng của $v_{(h)}(T) - v_{(l)}(T)$ phụ thuộc vào $P_s(T)$ và T . Trong những điều kiện đó suy ra biểu thức của W_{rev} phụ thuộc m , M và T .

Cho một gam hơi nước bão hoà vừa đúng ở 373K; tính công trao đổi kèm theo sự biến đổi trạng thái lỏng - rắn ở $T = 373K$.

Trong phần lớn các trường hợp, $v_{(l)}$ là nhỏ so với $v_{(h)}$ này không còn đúng nữa nếu trạng thái nghiên cứu là rất gần với điểm tới hạn, ở đây:

$$v_{(h)} = v_{(l)}$$

Mặt khác nếu chúng ta vận dụng định luật

của khí lí tưởng cho hơi đúng là bão hoà thì:

$$v_{(h)} = \frac{RT}{MP_s}$$

Nếu áp suất hơi bão hoà là rất lớn thì ta phải xét lại giả thiết này (dùng một phương trình trạng thái khác).

Từ hai giả thiết trên có thể viết:

$$v_{(h)} - v_{(l)}(T) = \frac{RT}{MP_s}$$

Trong những điều kiện này:

$$W_{rev} = -\frac{m}{M}RT = -172 \text{ J.g}^{-1}.$$

■ Biến thiên nội năng riêng

Đến nay chúng ta có thể vận dụng nguyên lí thứ nhất và tính biến thiên nội năng riêng khi biến đổi trạng thái, ta gọi đó là nội năng biến đổi trạng thái:

$$u_{(h)} - u_{(l)} = -P_s(T)[v_{(h)}(T) - v_{(l)}(T)] + h_{(h)} - h_{(l)}.$$

Ta hãy xét trường hợp nước ở 373K :

$$\Delta U = W_{rev} + Q_{rev} = -P_s(373)[v_{(h)} - v_{(l)}] + l_{(h)}.$$

Chúng ta đã tính W_{rev} là vào cỡ -170 J.g^{-1} . Các bảng giá trị cho biết $l_{(h)}(373) = 2260 \text{ J.g}^{-1}$ từ đó tính được $\Delta u = 2090 \text{ J.g}^{-1}$

Chú ý:

- Các đại lượng W_{rev} và Δu luôn luôn trái dấu nhau (trừ trường hợp nóng chảy của nước đá).
- Phần đóng góp vào biến thiên nội năng chủ yếu là do số hạng entanpi. Ta đã giải thích tầm quan trọng của số hạng này (xem áp dụng 2).

5.2. Áp dụng nguyên lí thứ hai: entropi biến đổi trạng thái

Ta hãy đánh giá biến đổi entropi riêng trong quá trình biến đổi trạng thái lỏng - hơi ở nhiệt độ T:

$$\Delta S = s_{(h)} - s_{(l)}.$$

Mặt khác, có thể tính biến thiên entropi bằng cách áp dụng nguyên lí thứ hai:

$$\Delta S = \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} + \mathcal{S}_{\text{sinh ra}} = \frac{Q_{P,\text{rev}}}{T} + 0$$

vì $Q_{P,\text{rev}} = \Delta h$ nên $\Delta S = \frac{\Delta h}{T}$ và cuối cùng ta có:

$$s_{(h)} - s_{(l)} = \frac{h_{(h)} - h_{(l)}}{T} = \frac{l_{(h)}(T)}{T}.$$

Kết quả này là chung cho tất cả biến đổi trạng thái $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$.

Entropi biến đổi trạng thái của một chất tinh khiết ở nhiệt độ T là biến thiên của entropi riêng của chất tinh khiết trong quá trình biến đổi trạng thái ($\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$) đó:

$$s_{(\varphi_2)} - s_{(\varphi_1)} = \frac{h_{(\varphi_2)} - h_{(\varphi_1)}}{T} = \frac{l_{(\varphi_1, \varphi_2)}(T)}{T}$$

Biến thiên này chỉ là hàm của nhiệt độ được tính ra $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Có thể tìm ở chương 6 (áp dụng và bài tập) các thí dụ về giá trị của entropi biến đổi trạng thái và cách giải thích các giá trị này.

Chú ý:

Chúng ta đã cho các đại lượng riêng đối với biến thiên entropi và entanpi của chất tinh khiết; nếu khối lượng của chất tinh khiết bị biến đổi trạng thái là m thì:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = m \frac{h_{(\varphi_2)} - h_{(\varphi_1)}}{T} = m \frac{l_{(\varphi_1, \varphi_2)}(T)}{T}.$$

6 Các đặc trưng của một hệ hai pha lỏng - hơi

6.1. Hàm lượng (độ chuẩn) riêng -

Các định lí mômen

Ta xét một hỗn hợp lỏng - hơi khối lượng tổng cộng là $m = 1\text{ kg}$ và $m_{(l)}$ và $m_{(h)}$ là khối lượng tương ứng của pha lỏng và pha hơi.

Người ta gọi hàm lượng (độ chuẩn) riêng của hơi là đại

lượng $x_{(h)} = \frac{m_{(h)}}{m}$ và hàm lượng (độ chuẩn) riêng của lỏng là

$$x_{(l)} = \frac{m_{(l)}}{m}.$$

Hai đại lượng này liên hệ với nhau bằng hệ thức:

$$x_{(h)} + x_{(l)} = 1. \quad (1)$$

Nếu chúng ta trở lại với giản đồ (P, v) và (T, s) (hình 31 và 36), chúng ta thấy là các tọa độ của E ở mỗi giản đồ có thể viết tương ứng là:

$$v = \frac{1}{m} [m_{(h)} v_{(h)} + m_{(l)} v_{(l)}] \quad (2)$$

$$s = \frac{1}{m} [m_{(h)} s_{(h)} + m_{(l)} s_{(l)}] \quad (3).$$

Như vậy từ (1) và (2) ta có (hình 31) :

$$\text{trên giản đồ } (P, v), \quad x_{(h)} = \frac{v - v_{(l)}}{v_{(h)} - v_{(l)}} = \frac{EL}{HL},$$

Ở đây EL là khoảng cách giữa điểm E và điểm L và HL là khoảng cách giữa L và H. Sau đây sử dụng (1) và (3) (hình 36) ta có:

$$\text{trên giản đồ } (T, s), \quad x_{(h)} = \frac{s - s_{(l)}}{s_{(h)} - s_{(l)}} = \frac{EL}{HL}$$

Ở đây EL là khoảng cách giữa điểm E và điểm L và HL là khoảng cách giữa L và H. Các hệ thức này được gọi là "các định lí mômen" cho phép ta tính hàm lượng riêng của hơi của hỗn hợp hai pha từ các số liệu nhiệt động (ở bảng giá trị hay ở đồ thị).

Áp dụng 5

Cho biết áp suất hơi nước bão hoà trong khoảng 100°C và 300°C tuân theo hệ thức:

$$P_s(\theta) = \left(\frac{\theta}{100} \right)^4,$$

với P_s tính ra bar và θ ra $^\circ\text{C}$.

Hơi nước được xem như khí lí tưởng và nước ở thể lỏng xem như không bị dãn nở và không nén được.

Cho biết $v_{(l)} = 1 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1}$, $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{g}.\text{mol}^{-1}$.

1) Vẽ các đường đẳng nhiệt $\theta_1 = 150^\circ\text{C}$ và $\theta_2 = 200^\circ\text{C}$ (tỉ lệ: trục tung: 1cm cho 1 bar và trục hoành: 2cm cho $50 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1}$).

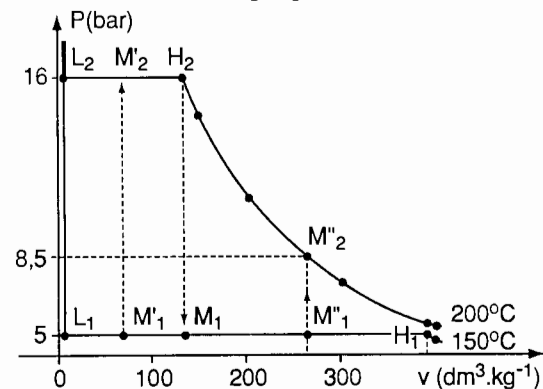
2) Xác định hàm lượng riêng $x_{l(h)}$ của hơi nước ở đoạn nằm ngang hoá lỏng ở $\theta_1 = 150^\circ\text{C}$ với giá trị $v = v_{(h)}(200^\circ\text{C})$

3) Cho một hỗn hợp lỏng - hơi ở $\theta_1 = 150^\circ\text{C}$ đặc trưng bởi $x'_{l(h)} = \frac{x_{l(h)}}{2}$. Người ta thực

hiện hơ nóng đẳng tích đến θ_2 . Hãy mô tả những diễn biến quan sát được, vẽ ra trên giản đồ và xác định trạng thái cuối tương ứng.

4) Cũng câu hỏi như trên, nói chính xác ở nhiệt độ nào cân bằng bị phá vỡ, nếu thực hiện thao tác y như cũ xuất phát từ $x''_{l(h)} = 2x_{l(h)}$.

Giản đồ hình 41 cho phép theo dõi diễn biến.



Hình 41.

► Để luyện tập: Bài tập 2

1) Áp dụng định luật về khí lí tưởng, ta có thể tính:

$$v_{(h)}(150) = 391 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1} \text{ và } v_{(h)}(200) = 135 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1}.$$

Mặt khác, các đường đẳng nhiệt đều thẳng đứng ở vùng lỏng (chất lỏng không nén được và không dãn nở).

Cuối cùng các phương trình đẳng nhiệt của hơi khô suy ra từ định luật về khí lí tưởng là:

$$P = \frac{2160}{v} \text{ và } P = \frac{1932}{v},$$

với các đơn vị đã nói trên.

2) Áp dụng định lí mômen, đơn giản là dọc theo giản đồ ta có $x_{l(h)} = 0,34$. Điểm M_1 biểu diễn trạng thái tương ứng.

3) $x'_{l(h)} = 0,17$; định lí mômen cho phép xác định điểm M'_1 .

$$L_1 M'_1 = \frac{1}{2} L_1 M_1.$$

Biến đổi đẳng tích dẫn đến điểm M'_2 ở đây:

$$x_{2(h)} = \frac{L_2 M'_2}{L_2 H_2} = 0,54.$$

4) $x''_{l(h)} = 0,68$ điểm biến đổi là M''_1 . Đường đẳng tích dừng lại ở 200°C tức là ở M''_2 , mà ở đây hệ một pha 'toàn là khí' ở áp suất 8,5 bar.

Sự cân bằng bị phá vỡ ở nhiệt độ θ_3 sao cho:

$$P_s(\theta_3) = \left(\frac{\theta_3}{100} \right)^4$$

$$\text{và } P_s(\theta_3) = R \frac{\theta_3 + 273}{18.10^{-3} \times 265.10^{-3}}$$

Cân bằng hai biểu thức đó và giải bằng đồ thị, chẳng hạn, phương trình bậc bốn tương ứng, ta có: $\theta_3 = 165^\circ\text{C}$.

6.2. Các hàm trạng thái của hỗn hợp hai pha

Cho một khối lượng $m = 1\text{ kg}$ của chất tinh khiết có hai pha đặc trưng bởi số liệu về nhiệt độ cân bằng T và hàm lượng riêng về hơi $x_{(h)}$.

Chúng ta có thể viết biểu thức của entropi và entanpi riêng của hệ:

$$\begin{aligned} h(T, x_{(h)}) &= x_{(h)}h_{(h)} + x_{(l)}h_{(l)} = x_{(h)}(h_{(h)} - h_{(l)}) + h_{(l)} \\ &= x_{(h)}l_{(h)}(T) + h_{(l)}(T). \end{aligned}$$

Như vậy lượng $x_{(h)}l_{(h)}(T)$ xuất hiện như là biến thiên entanpi riêng (vậy sự truyền nhiệt là thuận nghịch) kèm theo sự bay hơi của phần riêng $x_{(h)}$ của pha lỏng.

Cũng vậy

$$\begin{aligned} s(T, x_{(h)}) &= x_{(h)}s_{(h)} + x_{(l)}s_{(l)} \\ &= x_{(h)}(s_{(h)} - s_{(l)}) + s_{(l)} \\ &= x_{(h)} \frac{l_{(h)}(T)}{T} + s_{(l)}(T). \end{aligned}$$

Ở đây đại lượng $x_{(h)} \frac{l_{(h)}(T)}{T}$ xuất hiện như là biến thiên entropi riêng tương ứng với cùng một sự biến đổi.

6.3. Sử dụng thực tế các giản đồ của chất tinh khiết

Trong nhiều áp dụng thực tế (buồng ngưng ở máy hơi nước, máy lạnh, bơm nhiệt...) các kĩ sư sử dụng giản đồ của chất tinh khiết tương tự như ở hình 42 đối với nước tinh khiết.

Giản đồ này biểu thị mặt phẳng (T, s) ở đây nhiệt độ thay đổi từ 0°C đến 500°C và entropi riêng thay đổi từ $0 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ đến $8 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

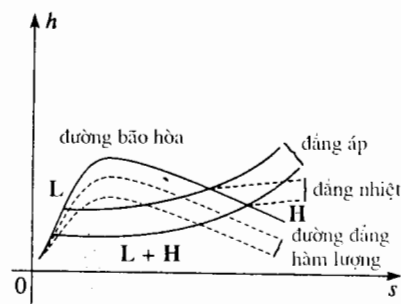
Chú ý:

Ở đây theo quy ước mốc tính entropi riêng xem là $s = 0$ khi $T = 273,15\text{K}$ (0°C).

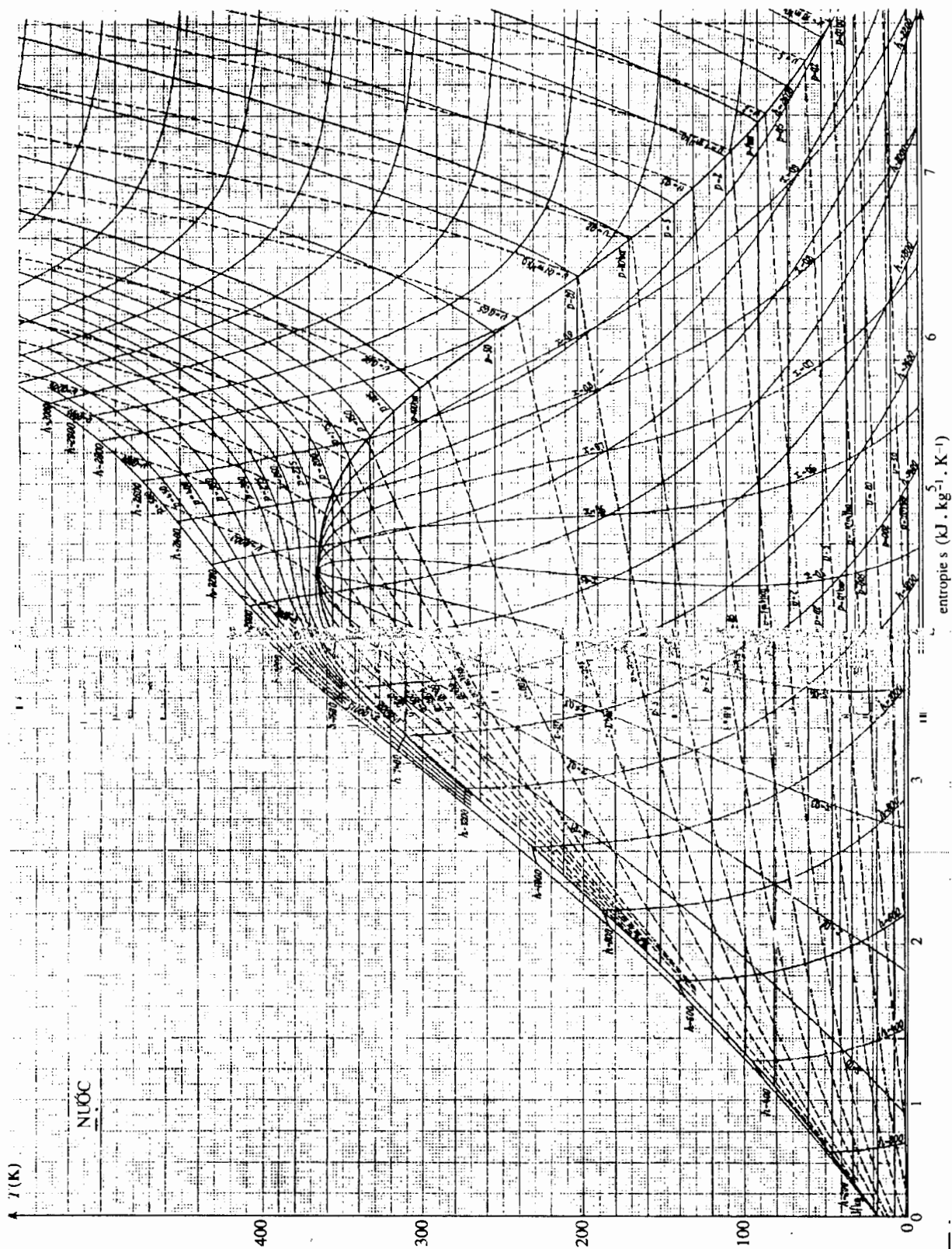
Chúng ta thấy trên giản đồ này có vết của nhiều đường cong:

- mạng hệ các đường đẳng áp từ $P = 0,01 \text{ bar}$ đến $P = 500 \text{ bar}$.

Ta nhớ lại rằng các đầu mút của đoạn nằm ngang của áp suất cho phép vật chất hơn đường cong điểm sương và đường cong điểm bọt;



Hình 43. Giản đồ MOLIER



Hình 42. Giản đồ entropi của (T, s) nước tinh khiết

- mạng các đường cong đẳng tích từ $v = 0,0015 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ đến $50 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$. Đó là các đường cong chấm chấm trên giản đồ;
- mạng các đường đẳng entanpi từ $h = 200 \text{ kJ.kg}^{-1}$ đến 3000 kJ.kg^{-1} ;
- mạng các đường cong có $x_{(h)} =$ hằng số gọi là đường cong đẳng hàm lượng cho $0 < x_{(h)} < 1$ (các giá trị $x_{(h)} = 0$ và $x_{(h)} = 1$ tương ứng với đường cong điểm sương và đường cong bão hoà).

Một điểm bất kì nào của mặt phẳng hoàn toàn được đặc trưng đơn giản bằng cách đọc ở giản đồ.

Áp dụng 6 cho một thí dụ về sử dụng.

Chú ý:

- Tất cả những biến đổi khác (đẳng áp, đẳng nhiệt, đẳng tích, v. v ...) có thể tính toán như áp dụng 6.
- Có một giản đồ khác, rất hay được dùng, gọi là giản đồ MOLLIER (hình 43) biểu diễn h phụ thuộc s .

Giản đồ này được sử dụng ở chương 8.

Áp dụng 6

Một lượng nước vừa đúng bão hoà khối lượng $m = 1 \text{ kg}$ ban đầu được giữ ở $P = 20 \text{ bar}$ và cho giãn đẳng entropi đến áp suất $P = 0,5 \text{ bar}$.

1) Sử dụng hình 42 xác định những đặc trưng của trạng thái đầu và trạng thái cuối (nếu cần thì ngoại suy các đường cong).

2) Tìm biến thiên của các đại lượng trạng thái của hệ trong quá trình biến đổi.

1) Biến đổi là đẳng entropi, nó được biểu diễn bởi đường thẳng đứng. Bảng (hình 43) cho những giá trị khác nhau đọc được trên giản đồ (phải ngoại suy các đường cong $x_{(h)}$ và v):

	$T^\circ(\text{C})$	P (bar)	$x_{(h)}$	s ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	h (kJ.kg^{-1})	v ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)
trạng thái 1	212	20	1	6,34	2800	0,1
trạng thái 2	81	0,5	0,81	6,34	2200	3

Hình 43.

2) Biến thiên entropi là không có theo cách kiến thiết sự biến đổi. Biến thiên entanpi là bằng $h_f - h_i = -600 \text{ kJ.kg}^{-1}$. Biến thiên nội năng được tính từ:

$$h = u + Pv, \quad \text{vậy} \quad \Delta u = \Delta h - \Delta(Pv).$$

Tính ra:

$$\Delta u = u_i - u_f = -550 \text{ kJ.kg}^{-1}.$$

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ CÁC PHA CỦA CHẤT TINH KHIẾT

- Tất cả pha đồng nhất của chất tinh khiết được mô tả bằng cách cho hai thông số cường tính độc lập P và T , chúng phụ thuộc vào những đại lượng riêng (hay mol) tương ứng.
- Một số đại lượng riêng hay mol của một chất tinh khiết ở nhiệt độ T và áp suất P bị gián đoạn khi có chuyển pha.

■ CHẤT TINH KHIẾT Ở HAI PHA

- Ở áp suất nhất định, chỉ có một nhiệt độ ở đấy có sự cân bằng ở hai pha của chất tinh khiết. Nhiệt độ này là độc lập với lượng chất tinh khiết ở từng pha.
- Áp suất cân bằng lỏng - hơi của chất tinh khiết ở nhiệt độ T , kí hiệu là $P_s(T)$ được gọi là *áp suất hơi bão hoà*. Đó là áp suất cực đại mà hơi có thể đạt được ở nhiệt độ T đã cho; nó không phụ thuộc tỉ lệ tương ứng của hai pha.
- Tất cả các chất tinh khiết được đặc trưng bởi sự tồn tại một điểm tới hạn, mà ra khỏi điểm này thì không thể phân biệt được pha lỏng và pha hơi. Hai giá trị $[T_c, P_s(T_c)]$ là duy nhất và đặc trưng cho chất nghiên cứu. Tất cả các trạng thái ngoài điểm tới hạn này gọi là *trạng thái lưu*, hay là trạng thái lưu ngoài tới hạn của chất tinh khiết mà ta xét.
- Đối với phần lớn chất tinh khiết, có một cặp giá trị duy nhất $[P_{III}, T_{III}]$ mà đối với nó ba pha rắn, lỏng, khí đồng thời nằm cân bằng. Điểm tương ứng được gọi là *điểm ba* của chất tinh khiết mà ta xét.

■ ENTANPI BIẾN ĐỔI TRẠNG THÁI

Người ta gọi entanpi biến đổi trạng thái ở nhiệt độ T , ký hiệu là l_{φ_1, φ_2} , là biến thiên entropi của một đơn vị khối lượng của chất tinh khiết khi chuyển pha $\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$.

$$l_{\varphi_1, \varphi_2}(T) = h_{\varphi_2}(T) - h_{\varphi_1}(T),$$

ở đây h_{φ_i} là entropi riêng của chất tinh khiết ở pha φ_i và ở nhiệt độ T .

$$l_{\varphi_1, \varphi_2}(T) \text{ tính ra } J.kg^{-1}.$$

■ ENTROPI BIẾN ĐỔI TRẠNG THÁI

Entropi biến đổi trạng thái của một chất tinh khiết ở nhiệt độ T là biến thiên entropi riêng của chất tinh khiết khi có biến đổi trạng thái ($\varphi_1 \rightarrow \varphi_2$):

$$s_{(\varphi_2)} - s_{(\varphi_1)} = \frac{h_{(\varphi_2)} - h_{(\varphi_1)}}{T} = \frac{l_{(\varphi_1 \rightarrow \varphi_2)}(T)}{T}.$$

Biến đổi này chỉ là hàm của nhiệt độ, được tính ra $J.kg^{-1}K^{-1}$.

■ HỆ HAI PHA LỎNG - HƠI

- Hàm lượng riêng

Người ta gọi hàm lượng hơi riêng là đại lượng $x_{(h)} = \frac{m_{(h)}}{m}$ và hàm lượng lỏng riêng là đại lượng

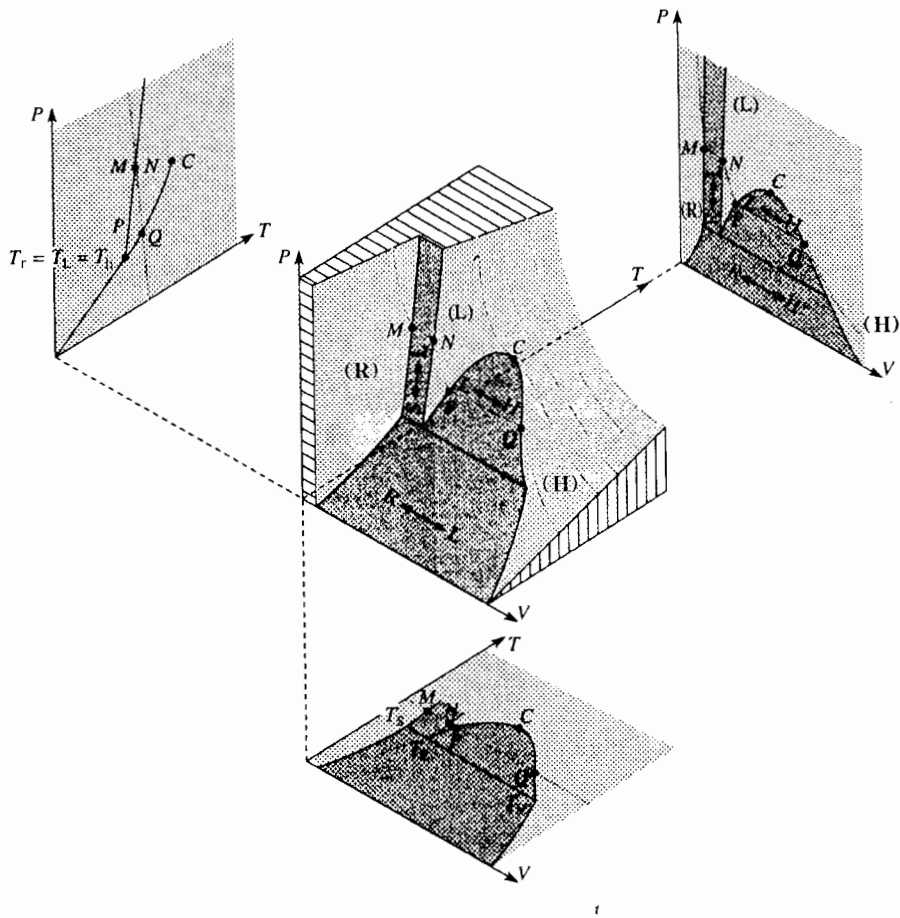
$$x_{(l)} = \frac{m_{(l)}}{m}.$$

- Định lí mômen

$$\text{Trên giản đồ } (P, v), x_{(h)} = \frac{v - v_{(l)}}{v_{(h)} - v_{(l)}} = \frac{EL}{HL}. \text{ Trên giản đồ } (T, s), x_{(h)} = \frac{s - s_{(l)}}{s_{(h)} - s_{(l)}} = \frac{EL}{HL}.$$

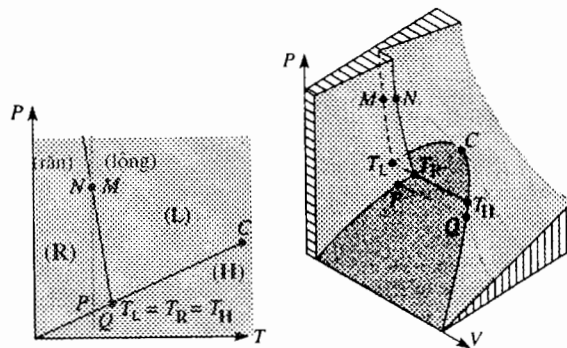
■ CÁC GIẢN ĐỒ BIẾN ĐỔI TRẠNG THÁI

• Của chất tinh khiết



Hình 44.

• Của nước



Hình 45.

CÁC BÀI TẬP

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Entanpi nóng chảy của nước

Chúng ta mô tả một phương pháp đơn giản để xác định entanpi nóng chảy của nước.

1) Trong một bình nhiệt lượng kế có giá trị tính theo nước là $M = 20\text{g}$, người ta đổ vào một lượng nước lỏng khối lượng $m_1 = 200\text{g}$ ở nhiệt độ chung quanh là $\theta_1 = 25^\circ\text{C}$. Sau đấy người ta thêm vào một lượng nước rắn khối lượng $m_2 = 10\text{g}$ ở nhiệt độ $\theta_2 = -5^\circ\text{C}$. Khi đã đạt cân bằng nhiệt, người ta đo giá trị của nhiệt độ cuối cùng $\theta_f = 20,4^\circ\text{C}$.

a) Người ta bỏ qua mất mát của nhiệt lượng kế, hãy tính entanpi nóng chảy của nước đá. Cho nhiệt lượng riêng của nước lỏng là $c_{(l)} = 4,18\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ và của nước rắn là $c_{(r)} = 2,1\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Giả thiết là các đại lượng này không đổi trong phạm vi nhiệt độ thí nghiệm.

b) Tính biến thiên entropi của từng khối lượng nước trong quá trình biến đổi. Hãy nhận xét về dấu của chúng.

2) Bây giờ giả thiết rằng công suất tiêu hao $\mathcal{P}_{\text{tiêu hao}}$ của nhiệt lượng kế là không đổi.

a) Chứng tỏ rằng bằng cách thực hiện hai thao tác thí nghiệm, người ta có thể xác định được một giá trị mới của entanpi nóng chảy của nước. kí hiệu Δt là khoảng thời gian cần thiết để đi đến cân bằng nhiệt.

b) Những kết quả của hai phép đo được tập hợp lại trong bảng sau để tìm ra giá trị mới của l_f .

	Thí nghiệm 1	Thí nghiệm 2
$\theta_1(^{\circ}\text{C})$	25	25
$\theta_2(^{\circ}\text{C})$	-5	0
$\theta_f(^{\circ}\text{C})$	20,4	16,3
$m_1(\text{g})$	200	200
$m_2(\text{g})$	10	20
$\Delta t(\text{ph})$	5	5

2 Biến đổi của một khối lượng nước

Chúng ta lại xét biến đổi nói ở áp dụng 6 và tính biến thiên của những hàm trạng thái trong quá trình biến đổi.

Chúng ta nhớ lại rằng lượng nước vừa đúng bão hoà, khối lượng $m = 1\text{kg}$, chịu biến thiên đẳng entropi từ áp suất $P_1 = 20\text{ bar}$ và nhiệt độ $T_1 = 212^\circ\text{C}$ đến áp suất $P_2 = 0,5\text{ bar}$ và nhiệt độ $T_2 = 81^\circ\text{C}$.

Cho biết: $c_{(l)} = 4,18\text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ đối với nước lỏng và giả thiết rằng nhiệt lượng riêng không phụ thuộc nhiệt độ dọc theo đường cong điểm sương ở gần đồ (T, s) .

1) Tính hàm lượng khí riêng ở trạng thái cuối. Cho biết entanpi riêng của sự bay hơi nước:

$$l_{(h)}(T_1) = 1850\text{ kJ.kg}^{-1} \text{ và } l_{(h)}(T_2) = 2270\text{ kJ.kg}^{-1}.$$

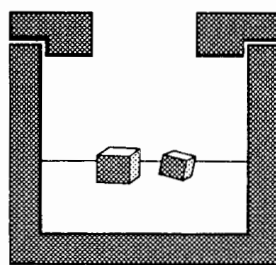
2) Tính biến thiên entanpi kèm theo biến đổi.

3) Đưa ra những giả thiết thích hợp để đánh giá công thuận nghịch trao đổi trong quá trình biến đổi: tìm biến thiên năng lượng trong quá trình biến đổi.

4) So sánh những kết quả ở bài tập này với những kết quả ở áp dụng 6. Đưa ra kết luận.

3 Nước đá có tan hoàn toàn không?

Một nhiệt lượng kế được cách nhiệt hoàn toàn chứa một khối lượng nước ở nhiệt độ T_0 dưới áp suất khí quyển P_0 .



Nước đá ở nhiệt độ T_i được thả vào nhiệt lượng kế. Tìm giá trị của nhiệt độ cuối cùng T của nước đá chứa trong nhiệt lượng kế phụ thuộc vào khối

lượng m của nước đá bỏ vào và cho biết rõ thành phần ở trạng thái cuối.

Cho biết: kí hiệu C_l và C_r là nhiệt dung riêng của nước và của nước đá, l_f là entanpi nóng chảy riêng ở T_f dưới áp suất P_0 .

SỬ DỤNG VỐN KIẾN THỨC

4* Hệ thức CLAPEYRON

Các bảng dưới đây cho biết biến thiên entanpi của thay đổi trạng thái, l_h là hiệu thể tích mol đối với các chất tinh khiết và đối với các cặp (T, P) khác nhau.

Chất	T(K)	P(bar)	$l_h(\text{J.mol}^{-1})$
N ₂ $T_c = 126,2\text{K}$ $P_c = 33,5 \text{ bar}$	77,4	1	5580
	94	5	4980
	104	10	4430
	124	30	1840
Ar $T_c = 151\text{K}$ $P_c = 48 \text{ bar}$	87,3	1	6520
	106	5	5860
	117	10	5290
	139	30	3420
CO $T_c = 133\text{K}$ $P_c = 34,5 \text{ bar}$	81,6	1	6050
	99	5	5130
	109	10	4500
	130	30	1990

Chất	$V_g - V_l$ ($\text{dm}^3.\text{mol}^{-1}$)	$\frac{l_h}{T_c}$	$\frac{P(V_g - V_l)}{T}$
N ₂ $T_c = 126,2\text{K}$ $P_c = 33,5 \text{ bar}$	6,06		
	1,33		
	0,655		
	0,102		
Ar $T_c = 151\text{K}$ $P_c = 48\text{bar}$	6,97		
	1,55		
	0,769		
	0,192		
CO $T_c = 133\text{K}$ $P_c = 34,5 \text{ bar}$	6,32		
	1,30		
	0,650		
	0,109		

1) Đối với mỗi chất tinh khiết, điền thêm vào bảng trên.

2) Đối với mỗi chất tinh khiết vẽ trên cùng đồ thị $\frac{l_h}{T_c}$ phụ thuộc vào $\frac{P(V_g - V_l)}{T}$. Đưa ra kết luận.

Cho các giá trị của độ dốc trung bình chung cho ba đường cong đó. Chọn tỉ lệ xích như sau:

- 1 cm cho 1 $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ theo trục hoành;
- 2 cm cho 10 $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ theo trục tung.

3) Vẽ trên cùng một giản đồ, khác với hình vẽ trước, các đường cong $\ln \frac{P}{P_c} = f\left(\frac{T_c}{T}\right)$. Đưa ra kết luận.

Lấy tỉ lệ xích theo hoành độ là 1 cm cho 0,1 đơn vị của $\frac{T_c}{T}$ và 2cm theo tung độ cho 1 đơn vị của $\ln \frac{P}{P_c}$.

Cho biết quy luật giải tích của biến thiên $\ln \frac{P}{P_c}$ theo $\frac{T_c}{T}$.

4) Lấy đạo hàm của quy luật trên và dùng những kết quả của 2) chứng minh rằng ta có thể viết một định luật dưới dạng:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_h}{T(V_g - V_l)}$$

5 Sự quá nóng chảy của phôtpho

Giả sử chúng ta nghiên cứu "hiện tượng chậm đông rắn": một số có thể tồn tại ở trạng thái lỏng dưới một áp suất cho trước và nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của chất đó. Hiện tượng này có tên gọi là hiện tượng quá nóng chảy. Cần có những điều kiện thực nghiệm riêng và có thể kết thúc trạng thái này bằng cách đưa vào một tinh thể rắn, một tạp chất hay là khuấy lắc bình chứa chất lỏng quá nóng chảy.

Cho một bình cách nhiệt chứa một khối lượng $m = 10\text{g}$ photpho lỏng quá nóng chảy ở nhiệt độ $t = 34^\circ\text{C}$ và áp suất khí quyển.

1) Người ta cho ngừng sự quá nóng chảy và quan sát trạng thái cân bằng hai pha mới của photpho. Xác định khối lượng tương ứng của từng pha đó.

Cho biết đối với photpho:

$$T_f = 317\text{K}, \quad l_f(T_f) = 20,9 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

ở áp suất khí quyển và $c_{p(\text{lỏng})} = 0,795 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (giá trị giả thiết là không phụ thuộc vào nhiệt độ trong phạm vi khảo sát).

2) Tính biến thiên entropi tương ứng.

3) Trạng thái cuối cùng của hệ sẽ như thế nào nếu người ta cho ngừng sự quá nóng chảy một khối lượng photpho như thế khi ban đầu nó ở nhiệt độ $t' = 17,5^\circ\text{C}$.

Cho $C_{p(\text{rắn})} = 0,840 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

6** Biến đổi trạng thái và phương trình

VAN DER WAALS

Chúng ta quan tâm đến một khí thực mà tính chất của nó cho bởi phương trình trạng thái Van der Waals

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

đối với một mol (a và b đều là những hằng số đặc trưng của chất khí).

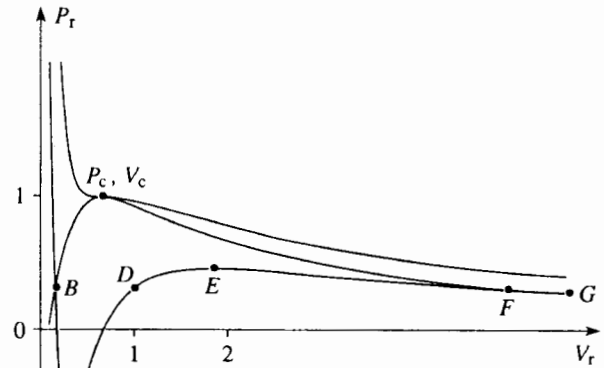
1) Ở giản đồ (P, V) đường đẳng nhiệt tới hạn thể hiện là có một điểm uốn có tiếp tuyến nằm ngang, hãy cho biết hệ thức liên hệ a với P_c và V_c và b với V_c .

2) Chứng tỏ rằng phương trình Van der Waals có thể viết dưới dạng $f(P_r, V_r, T_r) = 0$, ở đây P_r và V_r và T_r là các tọa độ rút gọn của chất khí:

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad V_r = \frac{V}{V_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}.$$

Một phương trình như vậy có lợi ích gì?

3) Đồ thị ở sơ đồ dưới đây vẽ các đường đẳng nhiệt $T_r = 1$ và $T_r = 0,7$ cũng như là đường bão hoà trong hệ tọa độ rút gọn (P_r, V_r)



• Vẽ chồng lên đồ thị đó các đường đẳng nhiệt thực nghiệm quan sát được.

• Hãy nhận xét về những chỗ khác nhau giữa các đường cong này.

a) Cho biết những đoạn AB và FG của đường cong biểu diễn cái gì?

b) Chứng tỏ rằng phần CDE không tương ứng với bất cứ thực tế vật lí nào.

c) Giải thích sự có mặt của các đoạn BC và EF (có thể giải trước bài tập 5).

d) Tính tích phân dọc theo đường đi BCDF của đại lượng $V_r dP_r - \int_{BCDF} (V_r dP_r)$ và chứng tỏ rằng

tích phân đó tương ứng với hiệu của hai diện tích mà ta có thể chỉ ra được.

Mặt khác chứng minh hàm H-TS có cùng giá trị ở điểm B và ở điểm F; suy ra rằng:

$$V_r dP_r - \int_{BCDF} (V_r dP_r) = 0.$$

Đối chiếu hai kết quả và kết luận.

LỜI GIẢI

1 a) Chúng ta có thể xem các quá trình biến đổi của khối lượng nước cũng như của nhiệt lượng kế là đẳng áp, áp suất bên ngoài là không đổi và bằng áp suất khí quyển. Mặt khác theo quan điểm trao đổi nhiệt thì nhiệt lượng kế có tính chất như là một khối lượng nước $M = 20\text{g}$ và có thể xét toàn bộ (nước lỏng m_1 , nhiệt lượng kế M) như là cùng một lượng nước vì nhiệt độ cuối và nhiệt độ đầu của hai hệ con đó là như nhau. Nếu chúng ta bỏ qua tổn hao, cân bằng entanpi của toàn hệ có thể viết như sau:

$$m_2 c_{(v)}(0 - \theta_2) + m_2 l(273) + m_2 c_{(l)}(\theta_f - 0) + (m_1 + M)c_{(l)}(\theta_f - \theta_1) = 0$$

Chúng ta có thể tính ra ẩn số duy nhất $l_f(273)$:

$$l_f(273) = \frac{m_1 + M}{m_2} c_{(l)}(\theta_1 - \theta_f) + c_{(s)}\theta_2 - c_{(l)}\theta_f.$$

Áp dụng bằng số:

$$l_f(273) = 327 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

b) Toàn bộ (nước lỏng m_1 , nhiệt lượng kế M) được làm lạnh đẳng áp từ T_i đến T_f , biến thiên entropi tương ứng là:

$$\Delta S_1 = (m_1 + M)c_{(l)} \ln \frac{T_f}{T_i} = -14,3 \text{ J.K}^{-1}.$$

Đại lượng này là âm vì hệ tương ứng bị lạnh đi: có sự tăng trật tự - hay là tăng thông tin entropi của hệ.

Khối lượng m_2 chịu hơi nóng từ θ_2 đến 0 từ khi nó đang ở thể rắn sau đấy bị thay đổi trạng thái và cuối cùng bị hơi nóng từ 0 đến θ_f khi đã ở trạng thái lỏng.

Biến thiên entropi toàn bộ là:

$$\Delta S_2 = m_2 \left[c_r \ln \left(\frac{273}{T_2} \right) + \frac{l_f(273)}{273} + c_{(l)} \ln \left(\frac{T_f}{273} \right) \right]$$

Tính ra: $\Delta S_2 = 0,4 + 12 + 3,8 = 16,2 \text{ J.K}^{-1}$.

Ba số hạng đầu tiên đều là dương vì chúng tương ứng với tăng mức độ vô trật tự, quan trọng nhất là số hạng liên quan thay đổi trạng thái. Thật vậy đó là quá trình biến đổi làm giảm thông tin nhiều nhất.

Chú ý: Tổng hai số hạng ΔS_1 và ΔS_2 tương ứng với entropi sinh ra vì hệ được giả thiết là cô lập với môi trường ngoài. Ta có $\mathcal{P}_{\text{sinh ra}} > 0$ phù hợp với nguyên lý thứ hai.

2) a) Thực hiện hai thí nghiệm tương tự như trước là đủ, nhưng phải đo khoảng thời gian cần thiết để thiết lập cân bằng. Thực vậy, công suất tổn hao là không đổi, với mỗi thí nghiệm cân bằng entanpi được viết dưới dạng:

$$\mathcal{P}_{\text{tổn hao}} \Delta t = m_2 c_{(v)}(0 - \theta_2) + m_2 l_f(273) + m_2 c_{(l)}(\theta_f - 0) + (m_1 + M)c_{(l)}(\theta_f - \theta_1);$$

như vậy có thể khử đại lượng chưa biết $\mathcal{P}$ của hai phương trình và ta có được phương trình cho l_f (không cần thiết phải tính tổn hao).

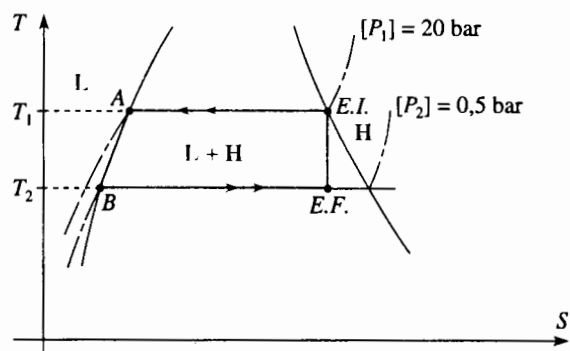
b) Tìm hiệu của hai biểu thức entanpi của hai thí nghiệm là đủ vì khoảng thời gian là như nhau.

$$\begin{aligned} m_2 c_{(v)}(0 - \theta_2) + m_2 l_f(273) + m_2 c_{(l)}(\theta_f - 0) + (m_1 + M)c_{(l)}(\theta_f - \theta_1) &= \mathcal{P}_{\text{tổn hao}} \Delta T \quad (\text{biểu thức 1}) \\ m_2' l_f(273) + m_2' c_{(l)}(\theta_f - 0) + (m_1 + M)c_{(l)}(\theta_f - \theta_1) &= \mathcal{P}_{\text{tổn hao}} \Delta T \quad (\text{biểu thức 2}). \end{aligned}$$

Phép tính cho kết quả: $l_f = 333 \text{ kJ.kg}^{-1}$

Chênh lệch chỉ 2% so với câu hỏi 1) a. như vậy tổn hao là có thể bỏ qua được.

2 a) Chúng ta xét đến sơ đồ dưới đây: biến đổi đẳng entropi mà ta xét được biểu diễn thành một đoạn thẳng đứng ở giản đồ (T, s)



Vì rằng ở đây chúng ta không có những đường cong đẳng hàm lượng, chúng ta phải biểu diễn biến thiên entropi bằng cách dùng những số liệu trong bài. Con đường đi từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối đi qua các điểm A và B cho phép chúng ta đánh giá:

$\Delta \mathcal{F}_{\text{tổng công}} = \Delta \mathcal{F}_{E1 \rightarrow A} + \Delta \mathcal{F}_{A \rightarrow B} + \Delta \mathcal{F}_{B \rightarrow EF}$, hay
 $\Delta \mathcal{F}_{E1 \rightarrow A} = -\frac{l_h(T_1)}{T_1}$ vì biến đổi này tương ứng với hoá lỏng 1kg hơi nước bão hoà ở T_1 ;

$\Delta \mathcal{F}_{A \rightarrow B} = c_{(l)} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$ biến đổi AB tương ứng với sự làm nguội và $c_{(l)}$ là không đổi dọc theo đường cong đẳng lượng;

$\Delta \mathcal{F}_{B \rightarrow EF} = +x_{(h)} l_{(h)}(T_2)$, giai đoạn cuối là sự bay hơi phần $x_{(h)}$ của chất lỏng.

$\mathcal{F}$ là một hàm trạng thái và biến thiên của $\mathcal{F}$ bằng không trong quá trình biến đổi, từ đó ta tìm $x_{(h)}$:

$$x_{(h)} = \left[\frac{T_1}{l_{(h)} T_2} \left| \frac{l_{(h)}(T_1)}{T_1} - c_{(l)} \ln \frac{T_2}{T_1} \right| \right], \text{ vậy } x_{(h)} = 0,8.$$

2) Luôn luôn theo cùng con đường đó:

$$\Delta h = -l_{(h)}(T_1) + c_{(l)}(T_2 - T_1) + x_{(h)} l_{(h)}(T_2) = -581,6 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

3) Bây giờ chúng ta tính công trao đổi:

$W_{E1 \rightarrow A} = -P_s(T_2)(v_{(l)} - v_{(h)})$ có chú ý những giả thiết sau:

• hơi có tính chất như là khí lí tưởng, do đó

$$v_{(h)} = \frac{RT}{PM};$$

• $v_{(l)} \ll v_{(h)}$

$$W_{E1 \rightarrow A} = \frac{RT_2}{M} = 224 \text{ kJ.kg}^{-1}.$$

$W_{A \rightarrow B} = 0$, chất lỏng có thể được xem như không nén, không giãn được.

$$W_{B \rightarrow EF} = -x_{(h)} \frac{RT_1}{M} = -130,8 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Như vậy $W_{\text{tổng cơ}} = 92,3 \text{ kJ.kg}^{-1}$ và $\Delta U = -488,4 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

4) Chúng ta nhắc lại những kết quả ở áp dụng 6:
 $x_{(h)} = 0,81$; $\Delta h = -600 \text{ kJ.kg}^{-1}$ và $\Delta u = -550 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

Các giả thiết đưa ra khi tính $x_{(h)}$ là thích hợp cũng như là tính toán Δh (sai số 3%).

Trái lại, để tính W giả thiết khí là lí tưởng ở áp suất 20 bar là hơi thô thiển (11,2% sai số khi tính Δu) cỡ độ lớn vẫn còn thích hợp.

3 Chúng ta biết rằng ở áp suất đã cho, chỉ có thể tồn tại cả hai pha nước lỏng và nước đá ở một nhiệt độ T_f (hàm của P_o). Có thể trình bày ba trường hợp sau đây:

Trường hợp 1:

Khối lượng m là nhỏ và nước hoàn toàn ở thể lỏng ở trạng thái cuối ở nhiệt độ trên T_f .

Đối với biến đổi đẳng áp (khí quyển) và đoạn nhiệt (nhiệt lượng kế cách nhiệt) này, ta có:

$$0 = \Delta H = [m_o C_l (T - T_o)] + [m C_r (T_f - T_1) + ml + m C_l (T - T_f)] \quad \text{suy ra:}$$

$$T = T_f + \frac{m_o C_l (T_o - T_f) - m [C_r (T_f - T_1) + l]}{(m + m_o) C_l}.$$

Kết quả này là chấp nhận được vì $T > T_f$, như vậy:

$$m' > m_l = m_o \frac{C_l (T_o - T_f)}{C_r (T_f - T_1) + l}.$$

Trường hợp 2:

Khối lượng là đáng kể và nước hoàn toàn là rắn, ở trạng thái cuối nhiệt độ thấp hơn T_f .

Như vậy chúng ta có:

$$0 = \Delta H = [m_o C_l (T_f - T_o) - m_o l + m_o C_r (T - T_f)] + [m C_r (T - T_1)], \text{ như vậy}$$

$$T = T_f + \frac{m_o [C_l (T_o - T_f) + l] - m C_r (T_f - T_1)}{(m + m_o) C_r}.$$

Kết quả này là chấp nhận được vì $T < T_f$, như vậy đối với

$$m > m_2 = m_o \frac{C_l (T_o - T_f) + l}{C_r (T_f - T_1)}.$$

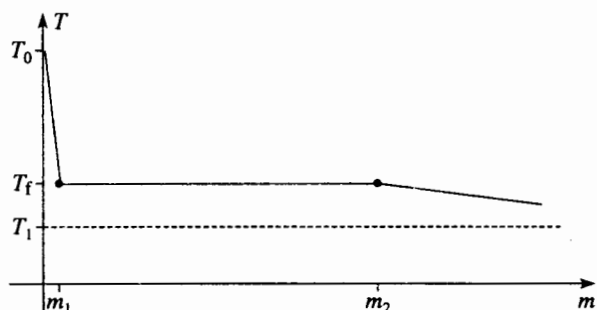
Trường hợp 3:

Đối với một khối lượng m nằm giữa m_1 và m_2 , trạng thái cuối là ở nhiệt độ T_f và gọi x là hàm lượng (riêng hoặc là mol) của nước đá ở trạng thái hai pha đó. Lúc đó cân bằng năng lượng viết như sau:

$$0 = \Delta H = m_o C_l (T_f - T_o) + m C_r (T_f - T_l) + [m - (m + m_o)x]l \quad \text{nếu vậy:}$$

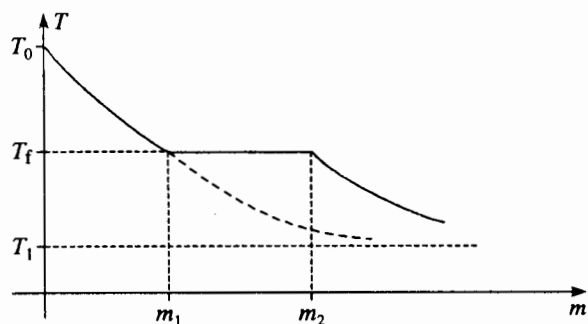
$$x = \frac{m_l + m C_r (T_f - T_l) + m_o C_l (T_f - T_o)}{(m + m_o)l}$$

($x = 0$ nếu $m = m_1$ và $x = 1$ nếu $m = m_2$).



$$C = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_l = 4,18 \cdot 10^{-3} \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ và } l = 336 \cdot 10^{-3} \text{ J.kg}^{-1}$$



Thực tế hơn là sơ đồ có số, bởi vì $m_1 = 0,6m_o$ và $m_2 = 51m_o$ đối với $T_o = 50^\circ\text{C}$ và $T_l = -5^\circ\text{C}$.

4

Chất	$V_g - V_l$ ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\frac{l_h}{T_c}$	$\frac{P(V_g - V_l)}{T}$
N_2	6,06	44,2	7,93
$T_c = 126,2\text{K}$	1,33	39,4	7,16
$P_c = 33,5 \text{ bar}$	0,655	35,1	6,38
	0,102	14,6	2,5
Ar	6,97	43,2	8,1
$T_c = 151\text{K}$	1,55	38,8	7,41
$P_c = 48\text{bar}$	0,769	35,0	6,66
	0,192	22,6	4,20
CO	6,32	45,5	7,85
$T_c = 133\text{K}$	1,30	38,6	6,65
$P_c = 34,5 \text{ bar}$	0,650	33,8	6,04
	0,109	15,0	2,55

$$\frac{l_h}{T_c} \text{ và } \frac{P(V_g - V_l)}{T} \text{ tính ra } \text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

2) Các đường yêu cầu đều là đường thẳng đi qua gốc và có hệ số góc trung bình chung bằng 5,4 (lấy tất cả các điểm của ba chất tinh khiết đang xét). Định luật có được như vậy gần như không phụ thuộc vào chất tinh khiết mà ta xét điều này cần chú ý, nhưng nó chỉ có giá trị đối với những chất lỏng liên kết yếu (không có liên kết hydro hay các mômen lưỡng cực yếu) và đối với các giá trị của $T > 0,6T_c$.

3) Các đường cong tương ứng lại là các đường cong với độ dốc -5,4 và tung độ ở gốc (ngoại suy) bằng 5,4. Chính lần này lại thấy định luật không phụ thuộc vào chất tinh khiết mà ta xét và điều chú ý ở câu hỏi trước ở đây vẫn còn giá trị.

Như vậy theo định luật mà ta yêu cầu là:

$$\ln \frac{P}{P_c} = 5,4 \left(1 - \frac{T_c}{T} \right).$$

4) Vi phân biểu thức trên:

$$\frac{dP}{P} = 5,4 T_c \frac{dT}{T^2}.$$

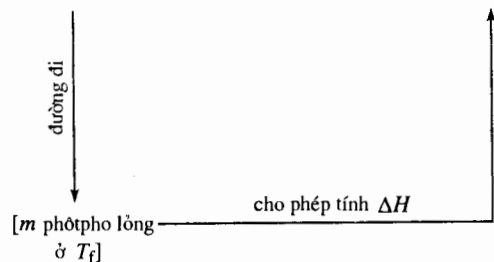
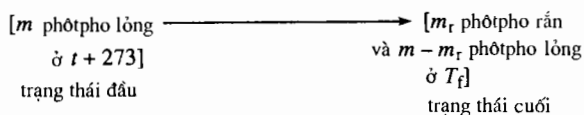
và chú ý rằng $5,4T_c = \frac{l_h T}{P(V_g - V_l)}$, ta có được đúng hệ thức cần tìm.

Hệ thức này có tên là hệ thức **CLAPEYRON**, thực tế là đúng đối với tất cả các biến đổi trạng thái của chất tinh khiết mà ta sẽ chứng minh chung ở năm thứ hai.

Hệ thức này hấp dẫn ở chỗ nó cho biết độ dốc ở một điểm bất kì của đường cong cân bằng của chất tinh khiết hai pha.

S 1) Hiện tượng quan sát diễn biến theo cách chỉ có một áp suất và hệ (tức là khối lượng m của photpho) là cô lập nhiệt, ta có thể viết $H_{cuối} - H_{đầu} = 0$. Chúng ta có thể chọn một đường đi đặc biệt để tính đại lượng đó vì H là hàm trạng thái.

Trạng thái cuối là có hai pha ở $P = 1$ bar và nhiệt độ cuối là T_f . Cho m_r là khối lượng của photpho rắn ở trạng thái cuối.



$$\Delta H = 0 = mC_{P(l\text{ong})}(T_f - t - 273) - m_r l_f(T_f)$$

$$m_r = \frac{mC_{P(l\text{ong})}(T_f - t - 273)}{l_f(T_f)}$$

thay số vào, được $m_r = 3,8\text{g}$.

2) Biến thiên entropi là:

$$\Delta S = mC_{P(l\text{ong})} \ln \frac{T_f}{t+273} - \frac{m_r l_f [T_f]}{T_f}$$

thay số vào, có được:

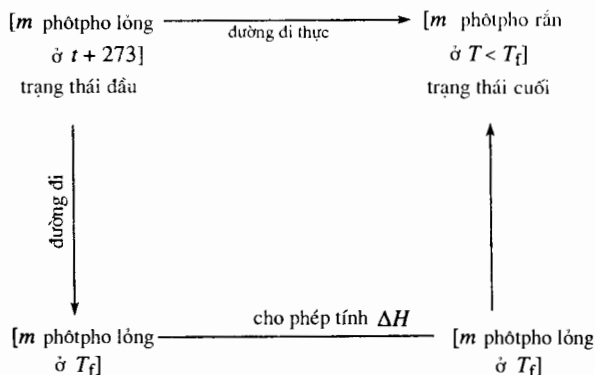
$$\Delta S = +0,255 - 0,251 = +0,004 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Số hạng thứ nhất là dương vì nó tương ứng với sự tăng nhiệt độ của một pha lỏng và như vậy là

tương ứng với sự mất thông tin (tăng vô trật tự) và số hạng thứ hai là âm vì sự chuyển từ lỏng sang rắn tương ứng với sự tăng trật tự, như vậy là tăng thông tin. Tổng hai số hạng đó đúng là dương, hệ là cách nhiệt.

3) Nếu nhiệt độ là $17,5^\circ\text{C}$, ta có thể nghĩ rằng trạng thái cuối sẽ là "rắn toàn bộ" ở nhiệt độ dưới T_f .

Sử dụng cùng phương pháp như ở **1)**



$$\Delta H = m[C_{P(l\text{ong})}(T_f - t - 273) - l_f(T_f) + C_{P(r\text{ắn})}(T - T_f)] = 0$$

Vậy $T = 316,8\text{K}$. Hệ như vậy là chỉ có pha rắn (rất gần với nhiệt độ cân bằng rắn - lỏng).

Chú ý:

- Hiện tượng quá nóng chảy này cũng xảy ra đối với nước: ở các địa cực, nước đủ tinh khiết để có hiện tượng này.
- Không phải chỉ quan sát được bằng thực nghiệm sự chậm đông rắn như thấy ở đây. Sự chậm bay hơi cũng như sự chậm hoá lỏng hay quá bão hoà cũng được biết đến và cũng được ứng dụng.

Thí dụ như quá trình xảy ra trong buồng bọt là quá trình sử dụng chất nước ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi. Khi có một hạt mang điện đi qua chất lỏng này, sự chậm thay đổi trạng thái ngừng dọc theo quỹ đạo của hạt, phần ngoài quỹ đạo nước vẫn cứ ở trạng thái chậm sôi. Như vậy có thể thấy được quỹ đạo nhờ chụp bằng phim ảnh, nó cho phép dựng lại quỹ đạo đó).

6) 1) Viết các đạo hàm bậc nhất và bậc hai của $P(V)$ rồi cho bằng không là đủ để có được các hệ thức cần tìm. Rõ ràng điều này dựa trên cơ sở là chất lỏng tuân theo phương trình VAN DER WAALS ở điểm tới hạn:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (1), \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (2)$$

$$\text{Vậy đối với (1): } -\frac{RT}{V_c - b^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\text{và đối với (2): } \frac{2RT}{V_c - b^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

$$\text{Như vậy (1): } \frac{RT_c}{V_c - b^2} = \frac{2a}{V_c^3} \text{ và (2): } \frac{2RT_c}{V_c - b^3} = \frac{6a}{V_c^4}$$

$$\text{Chia (1) cho (2) ta có } V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \text{ và cuối cùng, áp dụng phương trình trạng thái ta được } P_c = \frac{a}{27b^2}.$$

Chúng ta rút ra:

$$a = 3P_c V_c^2, \quad \text{và} \quad b = \frac{V_c}{3}.$$

2) Thay a và b bằng các giá trị trên ta có:

$$\left(P + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r.$$

Phương trình này không phụ thuộc vào những đặc trưng của chất lưu với điều kiện là chất lưu tuân theo phương trình VAN DER WAALS: tất cả các chất lưu VAN DER WAALS có thể được nghiên cứu nhờ phương trình rút gọn, không phụ thuộc vào bản chất của chất đó.

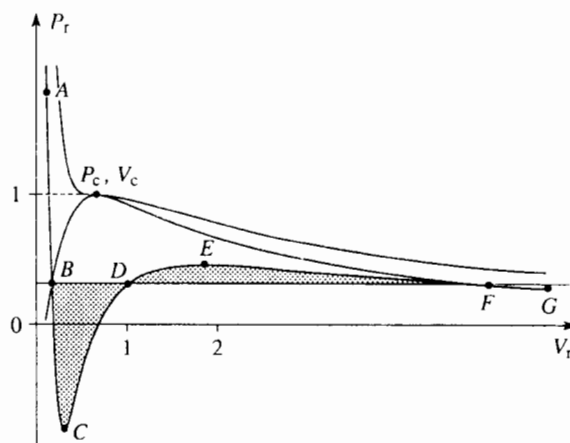
3) • Xem sơ đồ dưới đây.

• a) Phần AB biểu diễn đường đẳng nhiệt chất lỏng tinh khiết (như vậy là phương trình VAN DER WAALS ứng dụng được cho chất lỏng).

Còn phần FG biểu diễn đường đẳng nhiệt của hơi khô.

Chú ý: hai phần đó của đường cong đều trong vùng chất tinh khiết một pha (xem đường cong bão hoà).

b) Phần CDE của đường cong tương ứng với độ dốc dương của đường đẳng nhiệt, điều này cho thấy là ở $[T]$ áp suất và thể tích của hệ biến đổi cùng chiều, điều không thể chấp nhận được về mặt vật lý (đối với một chất lỏng áp suất luôn luôn là một hàm giảm khi thể tích tăng).



c) Phần BC: chúng ta ở trong một vùng mà chất tinh khiết phải cân bằng lỏng - hơi, nhưng ở đây đường đẳng nhiệt VAN DER WAALS tương ứng với sự mô tả chất lỏng thuần túy: thật vậy, nó có cùng dáng đi như ở phần AB, nó cho phép giải thích tính chất của một số chất tinh khiết nào đó. Những tính chất này trong một số điều kiện đặc biệt nào đó, có thể vẫn ở trạng thái lỏng khi áp suất dưới áp suất bão hoà $P_s(T)$ ở nhiệt độ T cho trước. Hiện tượng này có tên gọi là sự chậm bay hơi.

Phần EF: ở đây đường cong tương tự như phần FG và cho phép mô tả như là hơi: vì ở đây, chúng ta vẫn ở bên trong đường cong bão hoà, phương trình cho phép giải thích như là sự chậm hoá lỏng hay sự quá bão hoà: một chất tinh khiết có thể ở trạng thái hơi với áp suất trên $P_s(T)$.

Hai trạng thái nửa bền này đã được quan sát thấy và được dùng trong một số lĩnh vực vật lý (xem bài tập 5).

d) Tính $d(P, V_r) = V_r dP_r + P_r dV_r$ và tích phân giữa V và F ta có:

$$\int_{BCDF} (V_r dP_r) = [P_r V_r]_B^F - \int_{BCDF} (P_r dV_r), \text{ hay}$$

P_r ở B và F như nhau, vậy

$$\int_{BCDF} (V_r dP_r) = P(V_F - V_B) - \int_{BCDF} (P_r dV_r)$$

Tích phân thứ nhất tương ứng với diện tích dưới đoạn nằm ngang của sự bay hơi và tích phân thứ hai nằm dưới đường đẳng nhiệt VAN DER WAALS.

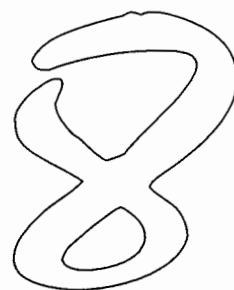
Mặt khác khi biến đổi trạng thái thì $\Delta H = T \cdot \Delta S$ và $T_B = T_F$, hàm $H-TS$ có cùng giá trị ở B và ở F.

Hơn nữa $d(H - TS) = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS$, bởi vì $H = UPV$ và T là không đổi dọc theo đoạn nằm ngang. Sử dụng đồng nhất thức nhiệt động học ta có:

$$d(H - TS) = VdP = 0, \text{ hơn nữa } V_r dP_r = 0 \text{ và } \int_{BCDF} (V_r dP_r) = 0.$$

Như vậy hai diện tích xác định ở trên đều bằng nhau, điều này chỉ có thể xảy ra khi hai diện tích gạch gạch trên sơ đồ là bằng nhau.

CÁC MÁY NHIỆT



Mở đầu

Máy là một hệ thực hiện biến đổi năng lượng. Những máy đầu tiên là thuần túy cơ học: đòn bẩy, puli, mặt phẳng nghiêng cho phép nâng vật lên, làm biến đổi năng lượng cung cấp bởi con người hoặc con ngựa thành thế năng; cái cối xay tạo ra công lấy từ động năng của gió hoặc của nước.

Những máy hơi nước đầu tiên được chế tạo vào đầu thế kỷ XVIII. Ở thế kỷ tiếp theo, các nhà kỹ sư đã nghĩ ra và phát triển nhiều loại động cơ và máy nhiệt khác như các máy làm lạnh. Nhiệt động học ra đời là do nhu cầu hiểu biết hoạt động và cải tiến phẩm chất của chúng.

Chính trong khi nghiên cứu các máy nhiệt mà các nhà lý thuyết ở thế kỷ XIX đã tiến đến việc định nghĩa năng lượng, trao đổi nhiệt, entropi và đưa ra những nguyên lý nhiệt động học.

MỤC TIÊU

■ Hoạt động của các máy nhiệt hai nguồn nhiệt

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

■ Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học

■ Nguyên lý thứ hai của nhiệt động học

Trong phần lớn các máy nhiệt, một chất lỏng lưu thông giữa hai bộ phận. Trạng thái của chất lỏng (nhiệt độ, áp suất, thể tích riêng, trạng thái lỏng hay khí) biến đổi liên tục từ điểm này sang điểm khác. Tất cả các phần của chất lưu qua một chuỗi liên tục các trạng thái và trao đổi năng lượng. Trước khi xét một số thí dụ về máy nhiệt, sau đây nghiên cứu những quy luật tổng quát chi phối các hoạt động của chúng, ta phải tìm hiểu những đặc điểm trao đổi năng lượng của chất lưu đang chảy.

Sự chảy ổn định của chất lưu

1. 1. Thí dụ về máy nén

1.1.1. Mô tả

Nhiệm vụ của máy nén là nạp khí từ môi trường đồng nhất áp suất P_1 sang môi trường đồng nhất khác áp suất P_2 .

Ta xét trường hợp đơn giản là nén theo thể tích (hình 1).

Chất lưu được hút ở áp suất P_1 qua xupap Σ_1 . Nếu hút chậm, chúng ta có thể giả thiết là áp suất trong thân bơm không đổi và bằng P_1 . Khi hai xupap đóng, chất lưu được nén đến áp suất P_2 . Khi $P = P_2$ xupap Σ_2 mở, chất lưu bị đẩy vào nơi có áp suất P_2 . Nếu quá trình này là đủ chậm, áp suất được giữ bằng P_2 trong cả thân bơm.

1.1.2. Công thao tác. Giảm đồ WATT

Giả sử V_1 là thể tích cực đại của thân bơm và V_2 là thể tích ứng với lúc mở xupap Σ_2 .

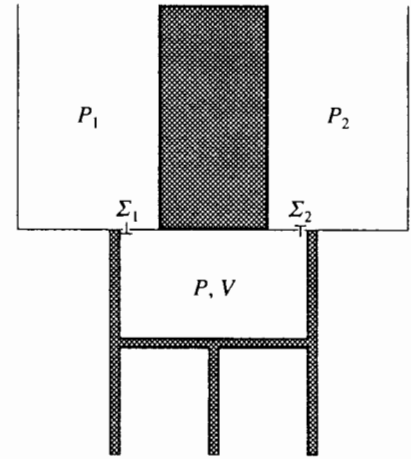
P là áp suất trong xylanh và V là thể tích của nó, ta biểu diễn trình tự biến đổi đối với một chu trình của xylanh (hình 2) trong mặt phẳng (P, V) . Giảm đồ như vậy được gọi là giảm đồ WATT.

Đối với một quá trình thuận nghịch, công thao tác tổng cộng đối với một chu trình của pittông là:

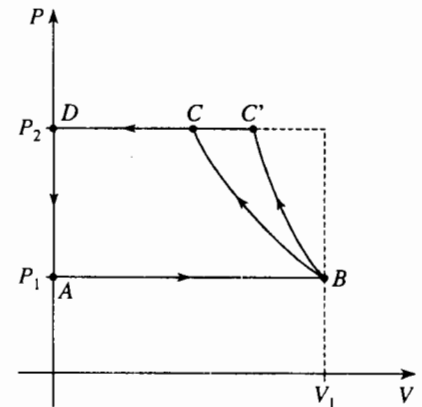
$$W_{OP} = \oint P dV ,$$

tích phân được tính theo chu trình kín ABCDA.

Đại lượng đó gọi là công nạp W_1 đó là công hiệu dụng phải hao tốn. Nó khác với công tổng cộng cung cấp cho chất lưu để nạp bao gồm công của các lực nén lên xuống.



Hình 1. Nén theo thể tích.



Hình 2. Giảm đồ WATT của xylanh đối với sự nén đẳng nhiệt BC hay đẳng entropi (BC').

Chú ý:

- W_i cũng có thể biểu diễn bằng:

$$W_i = \oint V dP, \text{ vì } \oint d(P, V) = 0.$$

- Nếu ma sát không có thể bỏ qua, thì $W_{op} > W_i$

1.1.3. Giảm đồ CLAPEYRON

Trạng thái tại chỗ (cục bộ) của chất lưu được xác định bởi áp suất P và thể tích riêng v . Biến đổi trong hành trình của máy nén được biểu diễn trên giản đồ $P(v)$ (hình 3).

Nếu m_o là khối lượng của chất lưu được nạp trong mỗi chu trình của xylanh:

$$W_{op} = \oint V dP = m_o \oint v dP.$$

Công nạp riêng là:

$$W_i = \frac{W_i}{m_o} = \oint v dP$$

1.1.4. Cân bằng năng lượng và entanpi

Xét hệ kín gồm chất lưu nạp trong một chu kì. Có thể phân tích công nhận được như sau:

- công chất lưu nhận được khi đi từ trên xuống dưới, trong khi hút $W_1 = + P_1 V_1$;
- công chất lưu nhận được khi đi từ dưới lên, trong khi nén: $W_2 = - P_2 V_2$;
- công cung cấp bởi người thao tác (hay bởi động cơ chạy máy nén): W_m .

Nếu Q là nhiệt lượng nhận được khi thao tác, biến thiên nội năng là:

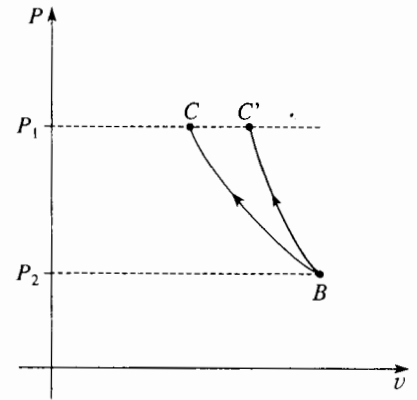
$$\Delta U = Q + P_1 V_1 - P_2 V_2 + W_m.$$

Ta lại tìm thấy hàm entanpi:

$$H = U + PV, \text{ và } \Delta H = Q + W_m.$$

Như vậy đại lượng nhiệt động đặc trưng cho những trao đổi năng lượng hữu ích là entanpi.

Hệ thức đó áp dụng được cho khối lượng đã nạp sau một số chu kỳ nào đó. Chúng ta có được một biểu thức độc lập với khoảng thời gian khi xét đến những đại lượng quy về đơn vị khối lượng (kí hiệu bằng chữ nhỏ):



Hình 3. Giản đồ CLAPEYRON của chất lưu đối với biến đổi đẳng nhiệt BC và đẳng entropi BC'.

- entanpi riêng h;
- nhiệt lượng q nhận bởi một đơn vị khối lượng;
- công mà cơ cấu nhận được ứng với một đơn vị khối lượng w_m

$$\Delta h = q + w_m$$

Áp dụng 1

Nghiên cứu một máy nén

Một máy nén hút khí của khí quyển (nhiệt độ $T_o = 295\text{ K}$ và áp suất $P_o = 1,0\text{ bar}$) và nén đến áp suất $P_1 = 3,0\text{ bar}$ ở nhiệt độ $T_1 = 350\text{ K}$. Lưu lượng của nó là 1 kg.s^{-1} .

Giả thiết rằng khí có tính chất như một khí lý tưởng, có khối lượng mol là $M = 29\text{ g.mol}^{-1}$ và có nhiệt dung riêng ở áp suất không đổi là $c_p = 1,00\text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, và rằng trong quá trình nén trạng thái cục bộ của nó biến đổi theo quy luật polytropic

$$Pv^k = \text{hằng số}.$$

Tất cả ma sát đều bỏ qua. Xác định công suất cơ học cung cấp bởi động cơ và công suất nhiệt thay đổi.

Chúng ta bắt đầu bằng việc tính hệ số k: quy luật polytropic cũng áp dụng cho các biến (T, P):

$$P_o^{1-k} T_o^k = P_1^{1-k} T_1^k, \text{ từ đó } k = 1,18.$$

Khi không có ma sát, công của động cơ là bằng công nạp:

$$w_m = w_t = \int_A^B v dP \text{ với } v = v_o \left(\frac{P_o}{P} \right)^{\frac{1}{k}}.$$

$$w_1 = \frac{k}{k-1} (P_1 v_1 - P_o v_o) = \frac{k}{k-1} \frac{R}{M} (T_1 - T_o),$$

$$\text{vậy } w_1 = 101\text{ kJ.kg}^{-1}.$$

Như vậy, công của động cơ bằng 101 kJ đối với một kg khí được nạp, tức là 101 kJ một giây. Vậy công suất của động cơ bằng 101 kW.

Nhiệt truyền được tính theo hiệu:

$$\Delta h = c_p \Delta T = 55,0\text{ kJ.kg}^{-1},$$

$$\text{từ đó } q = -46\text{ kJ.kg}^{-1}.$$

Công suất nhiệt (nhiều hơn, thí dụ ở máy làm lạnh) bằng, về giá trị tuyệt đối, 46 kW.

1.2. Cân bằng năng lượng đối với sự chảy ổn định

Một chất lưu chảy từ môi trường A sang môi trường B. Chú ý rằng $T_A, T_B, v, \dots$ là những đại lượng cục bộ của chất lưu trong các môi trường A và B. Sự chảy là ổn định, những đại lượng cục bộ cho một điểm của kênh dẫn là không đổi theo thời gian.

Chú ý:

Điều này không có nghĩa là phần tử của chất lưu ở trạng thái bất biến.

Ở chế độ ổn định, nhiệt độ tại một điểm của kênh dẫn nước nóng là không đổi đối với thời gian nhưng nó sẽ giảm khi phần tử ra xa nồi hơi.

Giữa A và B chất lưu trao đổi năng lượng dưới dạng nhiệt và cơ (hình 4) q và w_m là nhiệt lượng và công hữu ích trao đổi bởi một đơn vị khối lượng của chất lưu.

Công hữu ích là công trao đổi với một hệ cơ bên ngoài chất lưu thí dụ cánh quạt hay tuabin. Như vậy nó không bao gồm công của các lực nén thực hiện bởi các phần khác của chất lưu.

Chúng ta thực hiện cân bằng năng lượng giữa A và B đối với một phần tử trung mô, khối lượng δm :

- biến thiên nội năng $U_B - U_A = \delta m(u_B - u_A)$;
- biến thiên động năng: $\mathcal{E}_{K_B} - \mathcal{E}_{K_A} = \delta m(e_{K_B} - e_{K_A})$;
- biến thiên thế năng trọng trường: $\delta mg(z_B - z_A)$, z là độ cao.

Từ nguyên lí thứ nhất có thể viết:

$$(U_B - U_A) + (\mathcal{E}_{K_B} - \mathcal{E}_{K_A}) + (\mathcal{E}_{\text{pext}_B} - \mathcal{E}_{\text{pext}_A}) = Q_{AB} + W_{AB},$$

$$\text{hay } \delta m(U_B - U_A) + \delta m(e_{K_B} - e_{K_A}) = \delta mg(z_B - z_A) \\ = \delta m q + \delta m w_{\text{pres}} + \delta m w_m.$$

Ta tính công của các lực nén (hình 5):

$$W_{\text{pres}} = \int_{A_1}^{B_1} P dV - \int_{A_2}^{B_2} P dV = \int_{A_1}^{A_2} P dV - \int_{B_1}^{B_2} P dV = P_A V_A - P_B V_B,$$

$$\text{hay } w_{\text{pres}} = P_A v_A - P_B v_B.$$

Đẳng thức trên chỉ đúng khi sự chảy là ổn định.

Có thể viết cân bằng năng lượng:

$$(u_B - P_B v_B) - (u_A - P_A v_A) + e_{K_B} - e_{K_A} + g(z_B - z_A) = w_m + q$$

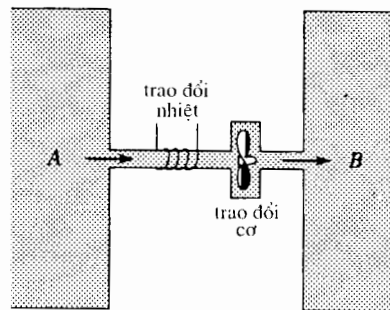
Chúng ta biết rằng entanpi riêng: $h = u + Pv$.

Trong trường hợp sự chảy ổn định, công trao đổi với cơ cấu và sự truyền nhiệt được biểu diễn thành hàm của entanpi:

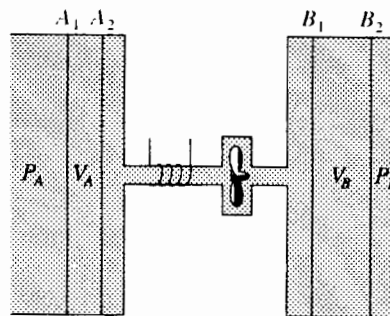
$$h_B - h_A + e_{K_B} - e_{K_A} + g(z_B - z_A) = w_m + q.$$

Đối với máy nén nghiên cứu ở §1.1, biến thiên thế năng và động năng là bằng không, và chúng ta tìm thấy đối với một chu trình đầy đủ:

$$\Delta h = w_m + q.$$



Hình 4. Chất lưu thông ổn định từ A đến B.



Hình 5. Phần tử chất lưu đi từ thể tích giữa hai tiết diện A_1 và A_2 sang thể tích giữa các tiết diện B_1 và B_2

Như vậy chúng ta có thể áp dụng cân bằng entanpi cho các phần tử làm việc đổi chiều (thực tế là cho xylanh và pittông) với điều kiện là xét đến một số nguyên chu kỳ.

Chú ý: Sự giãn *JOULE-THOMSON* là một trường hợp đặc biệt của sự chảy ổn định mà không có công hữu ích không có động năng, không có biến thiên thế năng trọng trường và không có trao đổi nhiệt. Vậy ta có: $\Delta h = 0$.

2 Các thí dụ về máy nhiệt

2.1. Nghiên cứu máy hơi nước

2.1.1. Mô tả

Chúng ta xét máy hơi nước đơn giản, thí dụ máy hơi nước của WATT chế tạo năm 1769. Nước chảy theo một mạch kín giữa nồi hơi, một xylanh, một bộ ngưng tụ và một cái bơm (hình 6).

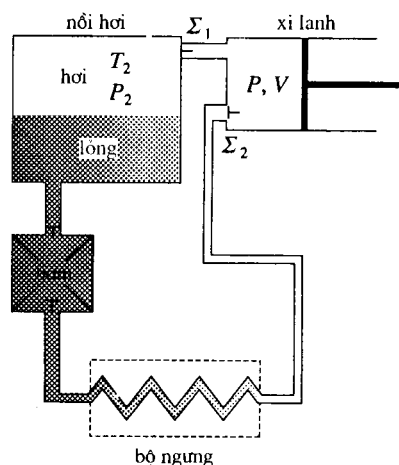
Chúng ta có thể mô tả hoạt động của máy, một cách lí tưởng hoá.

Trong nồi hơi, nước lỏng cân bằng với hơi. Như vậy nhiệt độ T_2 liên hệ với áp suất P_2 , chính nhiệt độ đó được quy định bởi xupap thoát Σ_1 . Ở mỗi chu kỳ của xylanh, một khối lượng hơi nước m_0 , ở điều kiện (P_2, T_2) đi qua xupap Σ_1 để vào xylanh. Thể tích của xylanh đạt được giá trị V_0 thì Σ_1 đóng lại. Chất lưu dẫn theo cách đẳng entropi cho đến khi xylanh đạt thể tích cực đại V_1 : áp suất lúc đó là P_1 và hơi bị ngưng tụ một phần. Gọi x là hàm lượng hơi nước có trong xylanh ở cuối quá trình dẫn. Pittông trở lại trạng thái ban đầu (thể tích xylanh gần như bằng không) bằng cách đẩy hơi nước đến buồng ngưng thông qua xupap Σ_2 . Hơi nước sẽ ngưng tụ lại ở áp suất không đổi P_1 và chảy ra khỏi bình ngưng ở trạng thái lỏng với nhiệt độ là T_1 .

Máy bơm nâng áp suất nước lỏng từ P_1 đến P_2 , và nước được phun vào nồi hơi (nén đoạn nhiệt gần như đẳng tích).

Xylanh thực hiện N chu kỳ trong một đơn vị thời gian. Chuyển động qua lại của pittông kéo theo một hệ cơ nhờ đó nó cung cấp công suất. Máy này nhận năng lượng dưới dạng nhiệt và sinh ra công cơ học.

Chú ý: Tuy là cũ, máy hơi nước ngày nay vẫn còn tính thời sự. Máy hơi nước được dùng ở các nhà máy nhiệt điện hay điện nguyên tử: điện năng sinh ra bằng cách chuyển từ cơ năng thu



Hình 6. Sơ đồ máy hơi nước WATT.

được. Trong những máy hiện nay, hơi nước được đun quá nhiệt, nghĩa là khi ra khỏi nồi hơi, hơi nước được đưa lên một nhiệt độ cao hơn trước khi dẫn ra. Hơn nữa công cơ học thường được thực hiện bởi một tuabin, tốt hơn là thực hiện ở xylanh.

2.1.2. Các giản đồ WATT của xylanh và của bơm

P là áp suất của hơi trong xylanh và V là thể tích của xylanh, vẽ giản đồ $P(V)$ của xylanh (hình 7) (điều này bao hàm áp suất P là đồng nhất).

Ta sơ đồ hoá cái bơm thành một cái bình có thể tích cực đại là V' . Ở mỗi chu kỳ, nước lỏng, không nén được, được nhận vào ở áp suất P_1 , sau đó đưa lên áp suất P_2 . Việc chuyển từ P_1 sang P_2 được tiến hành hầu như không thay đổi thể tích vì $v_{(l)}(H_2O) \ll V'$. Giản đồ WATT của bơm được vẽ ở hình 8.

2.1.3. Giản đồ CLAPEYRON

Chúng ta có thể biểu diễn biến thiên của một đơn vị khối lượng chất lưu trên giản đồ CLAPEYRON $P(v)$, ở đây P là áp suất chất lỏng và v là thể tích riêng (hình 9). Chu trình được phân ra như sau:

- AB : nén chất lỏng trong bơm;
- BC : làm nóng nước lỏng trong nồi hơi;
- CD : bay hơi;
- DE : dẫn trong xylanh;
- EF : hoá lỏng.

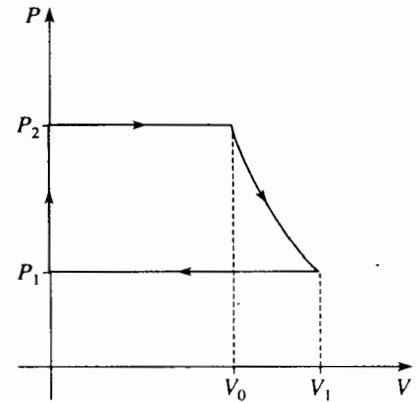
Các điểm B và C trùng nhau trên giản đồ: các đường đẳng nhiệt T_1 và T_2 của chất lỏng chồng lên nhau (tính chất ít co giãn của chất lỏng, xem hình 3.3, chương 7).

Chú ý rằng những phần khác nhau của giản đồ CLAPEYRON không cần tương ứng với các giản đồ WATT: trong khi nạp vào pittông, chất lỏng vẫn ở trạng thái D và khi nó được đưa vào buồng ngưng, nó vẫn ở trạng thái E. Trong một máy cần phân biệt rõ các bộ phận và chất lưu chạy trong đó.

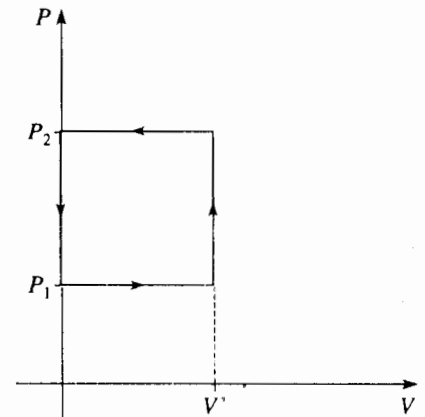
Mỗi phân tử của chất lưu vẽ một chu trình ABCDEA. Nhưng một chu trình của máy thông tương ứng với một chu trình của chất lưu. Nếu lượng nước trong nồi hơi nhiều thì chu trình chất lưu dài hơn.

2.1.4. Cân bằng entanpi

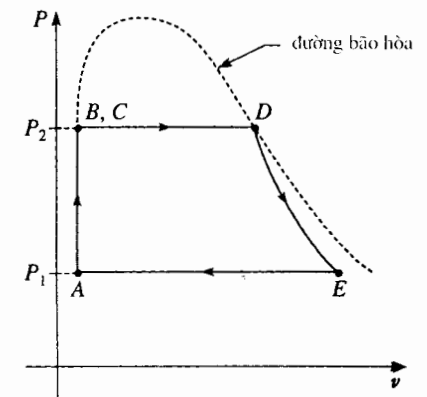
Chúng ta có thể xác định công hay nhiệt trao đổi xuất phát từ cân bằng entanpi. Bởi vì chúng ta luôn luôn bỏ qua các biến



Hình 7. Giản đồ WATT của xylanh



Hình 8. Giản đồ WATT của bơm



Hình 9. Giản đồ CLAPEYRON của chất lưu. Các trạng thái B và C gần như là trùng nhau ở giản đồ.

thiên của thế năng và động năng, cân bằng được rút lại là:

$$\Delta h = w_m + q.$$

Trong khi đi qua xylanh, chất lỏng đi từ trạng thái $D(P_2, T_2, x = 1)$ sang trạng thái $E(P_1, T_1, x)$. Có thể xác định entanpi riêng cho hai trạng thái này.

Quá trình dẫn là nhanh, chúng ta giả thiết là đoạn nhiệt:

$$w_m = h_E - h_D.$$

Trong một chu trình, một khối lượng m_o đi qua xylanh và:

$$W_{cyl} = m_o(h_E - h_D).$$

Xylanh thực hiện N chu trình trong một đơn vị thời gian. Công suất cơ học máy nhận được từ xylanh là:

$$\mathcal{P}_{cyl} = Nm_o(h_E - h_D).$$

Công suất này là âm.

Cũng vậy, về phía bơm, công suất cơ học nhận được ở máy là:

$$\mathcal{P}_{bom} = Nm_o(h_B - h_A).$$

Về phía nồi hơi, chất lỏng đi từ trạng thái $B(P_2, T_1, x = 0)$ sang trạng thái $D(P_2, T_2, x = 1)$. Nó không trao đổi công hữu ích và cân bằng entanpi được quy về:

$$q_{nồi\ hơi} = h_D - h_B.$$

Chúng ta có thể biểu diễn sự trao đổi nhiệt này nhờ nhiệt dung riêng c của nước lỏng và $l_h(T_2)$ là entanpi riêng của sự bay hơi ở nhiệt độ T_2 :

$$q_{nồi\ hơi} = c(T_2 - T_1) + l_h(T_2).$$

Vậy nhiệt nhận được bởi chất lỏng trong nồi hơi ở mỗi chu trình là:

$$Q_{nồi\ hơi} = m_o[c(T_2 - T_1) + l_h(T_2)].$$

và công suất nhiệt nhận được là:

$$\mathcal{P}_{nồi\ hơi} = Nm_o[c(T_2 - T_1) + l_h(T_2)].$$

Về phía buồng ngưng, máy nhường năng lượng dưới dạng truyền nhiệt cho một máy làm lạnh (có thể đơn giản là khí quyển). Với cùng những kí hiệu, nhiệt trao đổi ở đây là:

$$Q_{ngưng} = h_A - h_E = -xm_o l_h(T_1) \quad \text{và} \quad \mathcal{P}_{ngưng} = Nxm_o l_h(T_1).$$

2.1.5. Cân bằng năng lượng và hiệu suất

Bắt đầu một chu trình của xylanh, máy sẽ cùng ở một trạng thái, theo nguyên lí thứ nhất:

$$\Delta U = 0 \quad \text{và} \quad \Delta U = W + Q_{nồi\ hơi} + Q_{ngưng},$$

W là âm, $Q_{\text{nổi hơi}}$ là dương và $Q_{\text{ngưng}}$ là âm. Từ đó ta rút ra:

$$W < Q_{\text{nổi hơi}}.$$

Máy chỉ chuyển một phần năng lượng tiêu thụ ở nổi hơi để chuyển thành công cung cấp cho cơ cấu cơ học. Vì W là năng lượng "nhận được" và $Q_{\text{nổi hơi}}$ là năng lượng hao tổn, hiệu suất ρ xác định như sau:

$$\rho = \frac{|W|}{Q_{\text{nổi hơi}}} = -\frac{W}{Q_{\text{nổi hơi}}} = \frac{Q_{\text{nổi hơi}} + Q_{\text{ngưng}}}{Q_{\text{nổi hơi}}}.$$

Rõ ràng là ρ nhỏ hơn 1.

Chú ý: Chúng ta có được cùng kết luận như trên khi cân bằng entanpi ứng với một chu trình chất lưu:

$$\Delta h = w_m + q_{\text{nổi hơi}} + q_{\text{ngưng}} = 0.$$

2.1.6. Hiệu suất và nhiệt độ

Trong một bảng hàm nhiệt động của nước (hình 10) ta thấy:

- P_s : áp suất hơi bão hoà;
- v : thể tích riêng của hơi bão hoà;
- l_h : ẩn nhiệt bay hơi riêng;
- $s_{(l)}$: entropi riêng của nước bão hoà;
- $s_{(h)}$: entropi riêng của hơi bão hoà.

t (°C)	100	150	200
P_s (bar)	1,013	4,760	15,55
v (m ³ .kg ⁻¹)	1,673	0,3924	0,1273
l_h (kJ.kg ⁻¹)	2255	2113	1942
$s_{(l)}$ (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1,306	1,841	2,329
$s_{(h)}$ (kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	7,350	6,832	6,432

Hình 10.

Ta giả thiết rằng quá trình dẫn là đủ nhanh để là đoạn nhiệt và ma sát là không đáng kể. Vậy đó là dẫn đẳng entropi.

■ Trường hợp thứ nhất

Nhiệt độ nổi hơi $T_2 = 150^\circ\text{C}$ và nhiệt độ buồng ngưng là 100°C .
Hàm lượng x là:

$$s_{(h)}(T_2) = (1 - x)s_{(l)}(T_1) + xs_{(h)}(T_1), \text{ vậy } x = 0,91.$$

Chúng ta từ đó có thể suy ra $q_{\text{ngưng}}$ và $q_{\text{nổi hơi}}$, và chúng ta tìm được hiệu suất $\rho = 0,13$.

Ngay khi toàn bộ năng lượng thoát ra do đốt cháy được sử dụng và nếu bỏ qua cả năng lượng do ma sát, thì cũng chỉ có một phần nhỏ của năng lượng cung cấp cho nổi hơi là được chuyển một cách có hiệu quả thành công.

■ Trường hợp thứ hai

Nếu nhiệt độ T_2 được đưa đến 200°C , hiệu suất tăng lên:

$$x = 0,85 \quad \text{và} \quad \rho = 0,19.$$

Nghiên cứu đầy đủ hơn cho thấy với cùng một giá trị T_1 , hiệu suất là một hàm tăng theo T_2 .

2.2. Máy làm lạnh dùng không khí

2.2.1. Nguyên lí

Mục đích là làm lạnh, hay là để giữ cho nhiệt độ không đổi sao cho một căn phòng luôn ở nhiệt độ T_1 mà nhiệt độ xung quanh là T_2 cao hơn T_1 .

Để làm việc đó, người ta có thể dùng không khí chung quanh, làm cho nó biến đổi như sau:

- khí của buồng (trạng thái A) được nén và đạt trạng thái B. Nếu nén đủ, nhiệt độ T_B lớn hơn là T_2 ;
- đẩy cho khí vào bộ trao đổi ở áp suất không đổi P_B , ở đây nó truyền nhiệt ra môi trường chung quanh. Có thể giả thiết là điều kiện thao tác đủ lâu để cuối thao tác này (trạng thái C) nhiệt độ T_C bằng T_2 ;
- tiếp theo là cho khí giãn để đến được trạng thái D, ở áp suất P_A sau đó lại cho vào buồng để làm lạnh. Nếu nhiệt độ T_D thấp hơn nhiệt độ T_1 , mục đích đặt ra là đã thực hiện được.

Như vậy đặc trưng chủ yếu của những máy lạnh là nhờ vào công cơ học (ở đây là động cơ kéo máy nén) môi trường nóng nhận nhiệt còn môi trường lạnh nhường nhiệt. Những máy này làm đảo ngược chiều tự nhiên của trao đổi nhiệt, rõ ràng là ngược với nguyên lí thứ hai.

Chú ý: Các máy lạnh thông thường hay sử dụng các chất lưu làm chất chịu sự biến đổi trạng thái vì rõ ràng là chúng trao đổi nhiệt nhiều hơn, xét theo một thể tích cho trước: chất freon (CCl_2F_2) được dùng trong phần lớn máy lạnh gia dụng.

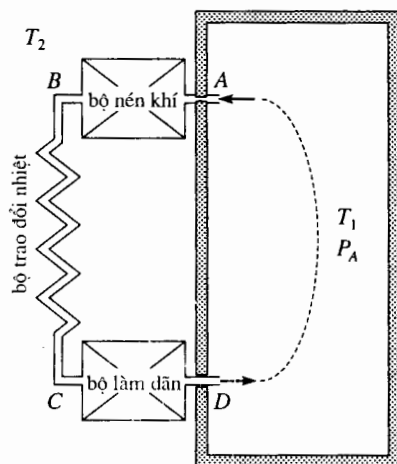
Phẩm chất của các máy này cao hơn so với máy ta nghiên cứu ở đây.

2.2.2. Mô hình hoá

Không khí được xem như là khí lí tưởng, vậy tỉ số γ của các nhiệt dung là không đổi.

Nén và giãn là đủ nhanh để các phân tử của chất lưu chịu biến đổi như là đoạn nhiệt. Bỏ qua ma sát, biến đổi cũng được xem như là thuận nghịch.

Trong quá trình giãn (đẳng entropi theo giả thiết nói trên) chất lưu cung cấp công cho bên ngoài. Chúng ta giả thiết rằng công này là hoàn toàn được một thiết bị thích hợp trao cho máy nén.



Hình 11. Nguyên lí của máy làm lạnh dùng không khí.

Công do động cơ cung cấp, tác động lên máy nén là:

$$W_m = W_{\text{máy nén}} - |W_{\text{dãn}}| = W_{\text{máy nén}} + W_{\text{dãn}}.$$

Nhiệt độ T_C ở cuối của quá trình làm lạnh sẽ bằng T_2 nếu thao tác này là vô cùng lâu. Chúng ta giả thiết các điều kiện nói trên là đáp ứng được để cho các phép tính được đơn giản.

Chúng ta có thể xem không khí thoát ra ở nhiệt độ T_D được làm nóng lên đến nhiệt độ T_1 , rồi lại được nhận vào máy nén. Như vậy cách bố trí cho phép giữ nhiệt độ của buồng không đổi mặc dầu có "nhiệt bên ngoài".

Ta có thể nghiên cứu máy này như là nếu như một lượng khí nhất định thực hiện một chuỗi chu kỳ theo vòng kín.

2.2.3. Trao đổi năng lượng

Các biến thiên động năng và thế năng đều bỏ qua. Cân bằng entanpi cho ta tìm công hữu ích hay là nhiệt trao đổi đối với mỗi giai đoạn của chu trình. kí hiệu q_1 và q_2 là nhiệt trao đổi của một đơn vị khối lượng của chất lỏng tương ứng với buồng và của môi trường ngoài.

Nếu sự dãn nở CD là đẳng entropi định luật LAPLACE cho:

$$T_D = T_2 \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Hệ thực tế là một máy lạnh nếu $T_D < T_1$, tức là:

$$\frac{P_A}{P_B} > \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}.$$

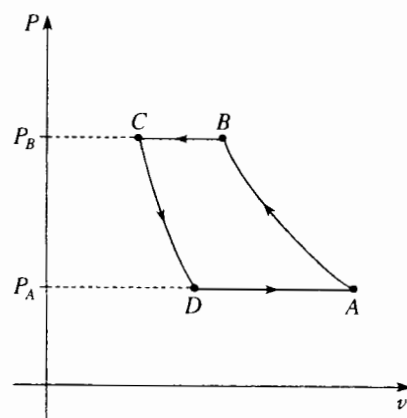
Khi điều kiện đó được thực hiện, giản đồ CLAPEYRON của chất lưu (hình 12) cho phép nhận định công tổng cộng là dương.

- ở phía buồng: $q_1 = h_A - h_D = c_p(T_1 - T_D)$;
 - ở phía bộ trao đổi nhiệt: $q_2 = h_C - h_B = c_p(T_2 - T_B)$;
 - đối với toàn bộ chu trình: $\Delta h = 0 = w + q_1 + q_2$.
- Vậy $w = c_p(T_1 - T_D + T_2 - T_B)$.

2.2.4. Hiệu suất làm lạnh

Mục đích của máy lạnh là thực hiện chuyển nhiệt từ buồng có nhiệt độ T_1 vào chất lưu chuyển động (ở đây là không khí). Để thực hiện sự chuyển q_1 này phải cung cấp cho máy một công w .

Hiệu suất làm lạnh e_F là tỉ số giữa năng lượng hữu ích và năng lượng tiêu tốn. Khi tính hiệu suất ta không kể đến nhiệt nhường



Hình 12. Giản đồ CLAPEYRON của máy lạnh dùng không khí.

cho môi trường ngoài vì nhiệt này không tạo ra giá trị có ý nghĩa gì cho máy.

$$e_F = \frac{q_1}{w} = \frac{q_1}{-q_2 - q_1} = \frac{1}{-\frac{q_2}{q_1} - 1}.$$

e_F cũng có thể tính theo nhiệt độ:

$$e_F = \frac{1}{\frac{T_B - T_2}{T_1 - T_D} - 1}.$$

Ta có thể xác định tỉ số của các nhiệt độ và biểu diễn e_F thành hàm của áp suất

$$\frac{T_B}{T_1} = \frac{T_2}{T_D} = \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \text{và} \quad e_F = \frac{1}{\left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}.$$

Hiệu suất là một hàm giảm theo tỉ số các áp suất $\frac{P_A}{P_B}$. Hiệu

suất sẽ cực đại đối với giá trị cực tiểu của tỉ số này nhưng vẫn còn phù hợp với hoạt động của máy lạnh. Chúng ta có hiệu suất cực đại là:

$$e_{F_{\max}} = \frac{1}{\frac{T_2}{T_1} - 1}.$$

Hiệu suất cực đại này không lợi ích gì vì lúc bấy giờ T_D sẽ bằng T_1 : không có năng lượng nào lấy khỏi buồng và không phải cung cấp một công nào cả. Trên giản đồ CLAPEYRON, chu trình sẽ rút lại thành biến đổi đẳng entropi chạy theo hai chiều. Thực tế T_D cần phải thấp đáng kể so với T_1 . Ta hãy làm rõ hơn qua một áp dụng tính bằng số. Ta lấy:

$T_1 = 270\text{K}$; $T_2 = 300\text{K}$; $c_p = 1,00 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\gamma = 1,4$ và $P_A = 1,00 \text{ bar}$. Công suất làm lạnh mong muốn là 1 kW .

Trước hết lấy $P_2 = 1,50 \text{ bar}$. Chúng ta tính được $T_D = 267\text{K}$ và $e_F = 8,14$. 1 kg khí thổi qua sẽ lấy đi ở buồng một năng lượng bằng 3kJ . Để có công suất làm lạnh là 1 kW , lưu lượng khí phải là $\frac{1}{3} \text{ kg.s}^{-1}$. Bây giờ ta xét $P_2 = 2,50 \text{ bar}$. Ta tìm được

$T_D = 231\text{K}$ và $e_F = 3,35$. Để có cùng công suất làm lạnh chỉ cần

lưu lượng khí $\frac{1}{39} \text{ kg.s}^{-1}$ là đủ. Mất mát năng lượng do ma sát

mà chúng ta không tính đến là không lớn và hiệu suất là gần bằng hiệu suất lí thuyết.

3 Nghiên cứu lí thuyết các máy nhiệt

3.1. Các đặc trưng của máy nhiệt

Như vậy chúng ta vừa thấy trong các thí dụ trước:

Lợi ích của một máy nhiệt là nó cho phép chuyển đổi năng lượng.

Sự truyền năng lượng giữa máy và môi trường ngoài có thể thuộc loại:

- công (máy nén của máy lạnh, xem §2.2, bơm của máy hơi nước, xem §2.1).
- nhiệt (bộ trao đổi của máy lạnh, nồi hơi và bộ ngưng của máy hơi nước).

Để hoạt động liên tục, ở chế độ ổn định máy nhiệt thực hiện các chu trình.

Trong phần lớn máy nhiệt, một chất lưu (không khí, nước, freon,...) chảy giữa các bộ phận khác nhau.

Các biến đổi mà chất lưu trải qua cho phép thay đổi năng lượng giữa máy và môi trường ngoài.

3.2. Động cơ và máy thu

Một máy nhiệt là một động cơ nếu nó cung cấp công. Điều này lại có nghĩa rằng công tổng cộng máy trao đổi với môi trường xung quanh trong một chu trình là âm.

Ngược lại, máy thu là một máy nhận công. Các máy thu thông thường là máy lạnh và bơm nhiệt.

3.3. Cân bằng năng lượng và cân bằng entropi

Xét một máy nhiệt mà, đối với một chu trình hoạt động, đã trao đổi:

- một công W với môi trường ngoài;
- các lượng nhiệt Q_i với các nguồn nhiệt độ T_i (không đổi, ít nhất là trong khoảng một chu trình).

3.3.1. Cân bằng năng lượng

Đối với một chu trình của máy, áp dụng nguyên lý thứ nhất ta được:

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta(U + \mathcal{E}_{K_M} + \mathcal{E}_{\text{Pext}}) = W + \sum Q_i,$$

và vì $\mathcal{E}$ là một hàm trạng thái $\Delta \mathcal{E} = 0$.

Cân bằng năng lượng đối với một chu trình của máy nhiệt là:

$$W + \sum_i Q_i = 0.$$

3.3.2. Cân bằng entropi

Áp dụng nguyên lý thứ hai cho toàn bộ (máy, các môi trường ngoài).

$\Delta S_{\text{tổng cộng}} = \mathcal{S}_{\text{sinh ra}} \geq 0$ vì cả tập hợp này có thể xem như là cô lập và:

$$\Delta S_{\text{tổng cộng}} = \Delta S_{\text{nguồn nhiệt}} + \Delta S_{\text{nguồn công}} + \Delta S,$$

với $\Delta S_{\text{nguồn nhiệt}} = - \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ (xem chương 6); $\Delta S_{\text{nguồn công}} = 0$,

bởi vì nguồn công này chỉ trao đổi nhiệt với máy theo định nghĩa $\Delta S = 0$, vì rằng hoạt động của máy là theo chu trình và S là hàm trạng thái.

Cân bằng entropi đối với một chu trình của máy nhiệt là:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

Hệ thức này có tên là "bất đẳng thức CLAUSIUS".

3.4. Máy một nguồn nhiệt

3.4.1. Định nghĩa và thí dụ

Máy một nguồn nhiệt (máy đơn nhiệt) chỉ trao đổi nhiệt với một nguồn duy nhất.

Một lò sưởi điện là một máy thu đơn nhiệt. Nó nhận công W dưới dạng điện và nó trả lại bằng cách truyền nhiệt cho buồng mà nó cần sưởi ấm: $Q = |W| > 0$.

Động cơ một nguồn nhiệt (động cơ đơn nhiệt) thú vị hơn. Ta có thể hình dung một con tàu lấy năng lượng nước chung quanh, biến đổi thành cơ năng và để lại đằng sau một luồng nước lạnh, hay hơn thế nữa, luồng nước đá. Ta sẽ thấy không thể có máy kiểu này vì trái với những nguyên lý của nhiệt động học.

3.4.2. Không thể có động cơ một nguồn nhiệt

Xét một máy một nguồn nhiệt, mà cứ mỗi chu trình máy trao đổi nhiệt với một nguồn có nhiệt độ T_0 và một công W . Từ các cân bằng năng lượng và entropi, ta rút ra:

$$Q = -W \quad \text{và} \quad \frac{Q}{T_0} \leq 0.$$

T_0 buộc phải là dương, từ đó ta suy ra W là dương.

Không thể có động cơ một nguồn nhiệt.

Chú ý: Có thể chứng minh rằng điều khẳng định đó là tương đương với nguyên lý thứ hai của nhiệt động học.

3.5. Máy hai nguồn nhiệt

3.5.1. Định nghĩa và thí dụ

Một máy hai nguồn nhiệt trao đổi nhiệt với hai nguồn có nhiệt độ T_1 và T_2 . Giả thiết rằng $T_1 > T_2$ và gọi hai nguồn đó là "nguồn nóng" (T_1) và "nguồn lạnh" (T_2).

Hai thí dụ nghiên cứu ở đầu chương này là những máy hai nguồn nhiệt: máy hơi nước là một động cơ và máy lạnh là một máy thu.

Phần lớn các máy nhiệt thông dụng là máy hai nguồn nhiệt.

3.5.2. Giản đồ Raveau

Có thể phân loại các máy theo nhiều tiêu chuẩn: động cơ và máy thu, máy có thể có và máy không thể có, máy có ích và máy vô ích. Tiêu chuẩn về "có thể hay không có thể" ở đây không phải xét theo kĩ thuật mà xét theo các nguyên lý của nhiệt động học.

Theo quan điểm lí thuyết, một máy có thể được biểu diễn bởi một điểm trong mặt phẳng có tọa độ (Q_1, Q_2) ở đây Q_1 và Q_2 biểu diễn các lượng nhiệt trao đổi trong một chu trình với nguồn nóng và nguồn lạnh.

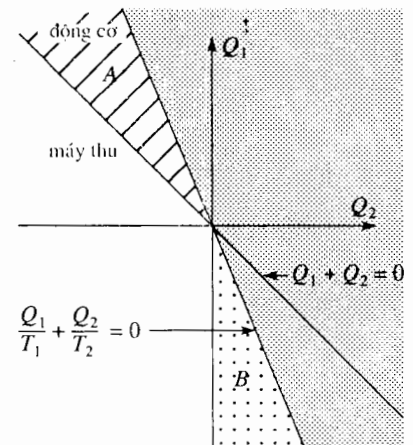
Đối với T_1 và T_2 cho trước, tập hợp các máy hai nguồn nhiệt được biểu diễn bởi giản đồ Raveau (hình 13).

Theo cân bằng năng lượng thì: $W = -Q_1 - Q_2$.

Nếu máy là một động cơ $Q_1 > -Q_2$. Các động cơ được biểu diễn bởi những điểm nằm trên đường thẳng $Q_1 + Q_2 = 0$.

Theo cân bằng entropi thì: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$.

Các máy có thể có như vậy là nằm dưới đường thẳng:



-  các máy không thể có
-  các động cơ có thể có và có ích (A)
-  các máy thu có thể có và có ích (B)

Hình 13. Giản đồ RAVEAU

$$Q_1 = -\frac{T_1}{T_2}Q_2 \text{ với } \frac{T_1}{T_2} > 1, \text{ đó là vị trí của đường thẳng này.}$$

Đường thẳng này ứng với trường hợp giới hạn của các máy *thuận nghịch*.

Các *động cơ* hai nguồn nhiệt tương ứng với phần A ở giản đồ. Chúng ta cần nhận xét rằng động cơ nhận nhiệt của nguồn nóng và nhường nhiệt cho nguồn lạnh. Không có thể chuyển hoàn toàn nhiệt lượng Q_1 thành ra công cơ học.

Trong những *máy thu*, chỉ những máy hữu ích là những máy làm đảo ngược chiều trao đổi nhiệt tự phát. Đó là những máy làm lạnh và những bơm nhiệt tương ứng với vùng B: nguồn nóng nhận nhiệt và nguồn lạnh cung cấp nhiệt cho máy.

3.5.3. Hiệu suất của một động cơ hai nguồn nhiệt

Hiệu suất ρ là tỉ số giữa công *cung cấp* bởi động cơ và nhiệt *nhận được* từ nguồn nóng. Nhiệt nhường cho nguồn lạnh ở đây được xem như một hiệu ứng phụ không có lợi ích không giá trị gì.

$$\rho = -\frac{W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Theo cân bằng entropi:

$$\frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1}.$$

Hiệu suất của động cơ hai nguồn nhiệt là thấp hơn một giá trị giới hạn phụ thuộc nhiệt độ hai nguồn:

$$\rho \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Hiệu suất cực đại sẽ có được trong trường hợp giới hạn của động cơ *thuận nghịch*.

Có một giới hạn lí thuyết là do các nguyên lí nhiệt động học, không phụ thuộc gì vào các hạn chế kĩ thuật. Có những nguyên nhân khác nhau về tính không thuận nghịch làm cho hiệu suất thực tế của máy dùng hai nguồn nhiệt là luôn luôn thấp hơn giới hạn lí thuyết.

Khi nguồn lạnh đã cho trước, thì hiệu suất cực đại lí thuyết là một hàm tăng theo nhiệt độ nguồn nóng. Các kĩ sư vào đầu thế kỷ XIX đã hiểu điều đó theo kinh nghiệm trước khi tìm ra bằng lí thuyết. Họ đã chú ý hiệu suất tăng cùng với áp suất trong nồi hơi, áp suất này lại tăng theo nhiệt độ (xem §2.1.6).

Áp dụng 2

Công cụ đại sử dụng được từ hai nguồn có nhiệt dung hữu hạn.

Người ta bố trí hai bình giữ nhiệt (cách nhiệt) mỗi bình chứa một khối lượng nước $m = 1,00$ tấn nước; một bình ở $T_{10} = 360K$, bình kia ở nhiệt độ $T_{20} = 280K$.

Giả sử người ta muốn chế tạo một động cơ làm việc với hai nguồn đó, công cụ đại mong muốn có thể đạt được là bao nhiêu?

Cho biết: nhiệt dung c_p của nước là $4,18kJ.kg^{-1}.K^{-1}$.

Cách bố trí này không phải chính xác là một máy làm việc với hai nguồn nhiệt vì nhiệt độ của nguồn thay đổi theo thời gian. Tuy nhiên có thể xem sự thay đổi đó là không đáng kể đối với khoảng thời gian một chu trình của máy.

Cho T_1 và T_2 là nhiệt độ (biến số) của hai nguồn.

Công cụ đại có được đối với một động cơ thuận nghịch là:

$$Q_2 = -Q_1 \frac{T_1}{T_2}.$$

Với hệ thức này chúng ta có thể xác định các nhiệt độ cuối, rồi W nhờ cân bằng năng lượng.

Khi nguồn nóng nhường đi một lượng nhiệt vi phân δQ_1 , T_1 thay đổi một lượng:

$$dT_1 = -\frac{\delta Q_1}{mc_p}.$$

hay $\delta Q_2 = -\delta Q_1 \frac{T_1}{T_2}$ và T_2 thay đổi một lượng:

$$dT_2 = \frac{T_1 \cdot \delta Q_1}{T_2 mc_p}$$

Ta có phương trình vi phân:

$$\frac{dT_2}{T_2} = -\frac{dT_1}{T_1}.$$

Chú ý đến các điều kiện ban đầu, nghiệm của phương trình là:

$$T_1 T_2 = T_{10} T_{20}.$$

Trạng thái cuối được đặc trưng bởi nhiệt độ T_f bằng nhau đối với cả hai nguồn, vậy $T_f = \sqrt{T_{10} T_{20}}$.

Cân bằng năng lượng của máy đối với toàn bộ hoạt động là:

$$W - Q_1 + Q_2 = 0,$$

vậy $W = mc_p(T_f - T_{10} + T_f - T_{20})$.

Công cụ đại mà máy có thể cung cấp là:

$$W = mc_p(T_{10} + T_{20} - 2\sqrt{T_{10} T_{20}})$$

Vậy $|W| = 2,1.10^7 J$.

► Để luyện tập: Bài tập 1, 2 và 5

3.5.4. Máy lạnh hai nguồn nhiệt

Máy lạnh phải nhận nhiệt của nguồn lạnh. Nó được định nghĩa bởi Q_2 .

Máy lạnh thuộc về một điểm ở vùng B của giản đồ RAVEAU (hình 13) và chúng ta suy ra $Q_1 < 0$ và $W > 0$.

Hiệu suất làm lạnh của máy lạnh e_F là tỉ số giữa năng lượng hữu ích và năng lượng hao tổn:

$$e_F = \frac{Q_2}{W}.$$

Nhiệt lượng Q_1 cũng không phải là hữu ích cũng không phải là hao tổn, nó không có mặt trong e_F , vậy:

$$e_F = -\frac{Q_2}{Q_1} + Q_2 = \frac{1}{-\frac{Q_1}{Q_2} - 1}.$$

Theo cân bằng entropi thì: $-\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_1}{T_2}.$

Hiệu suất của một máy làm lạnh hai nguồn nhiệt được giới hạn bởi một giá trị phụ thuộc vào nhiệt độ của hai nguồn :

$$e_F \leq \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}$$

Hiệu suất là cực đại trong trường hợp giới hạn của máy thuận nghịch.

Khi nguồn nóng đã được cho trước (đối với đa số trường hợp, đó là môi trường xung quanh) hiệu suất lí thuyết cực đại là một hàm tăng theo nhiệt độ của nguồn lạnh. Nó sẽ tiến tới 0 khi T_2 tiến tới 0. Các nguyên lí nhiệt động học ngăn cấm đạt tới nhiệt độ OK. Cải tiến các kĩ thuật có được nhiệt độ thấp, người ta chỉ có thể ngày càng tiến dần đến OK mà thôi.

Trái với hiệu suất của động cơ, hiệu suất ở đây có thể lớn hơn 1. Kết quả này phù hợp với kết quả tìm được ở máy làm việc dùng không khí.

3.5.5. Bơm nhiệt hai nguồn nhiệt

Máy bơm nhiệt là máy dùng để cung cấp nhiệt cho nguồn nóng. Một máy lạnh có thể xem như là một bơm nhiệt nếu người sử dụng ở nguồn nóng. Nếu Q_2 là dương, nhiệt nhận được bởi nguồn nóng là lớn hơn công W mà người sử dụng cung cấp. Nhiệt lượng Q_2 nói chung là không tốn kém (thí dụ không khí xung quanh hoặc hồ ao), để nung nóng cần ít tiêu thụ năng lượng.

Hiệu suất nhiệt e_T là tỉ số năng lượng có ích $|Q_1|$ và năng lượng hao tổn W :

$$e_T = -\frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{1 + \frac{Q_2}{Q_1}}.$$

Theo cân bằng entropi: $\frac{Q_2}{Q_1} \geq -\frac{T_2}{T_1}$.

Hiệu suất (hay hệ số hiệu quả nhiệt) của một bơm nhiệt hai nguồn nhiệt bị giới hạn bởi một giá trị phụ thuộc vào nhiệt độ các nguồn:

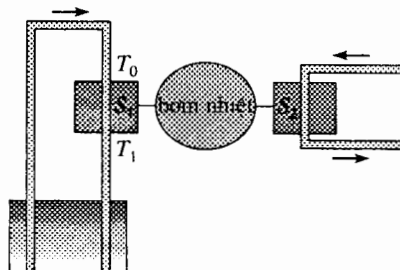
$$e_T \leq \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}}.$$

Dấu bằng tương ứng với trường hợp máy là thuận nghịch.

Áp dụng 3

Sưởi nóng địa nhiệt

Người ta dùng nước nóng từ một mạch nước ngầm dưới đất để sưởi ấm đô thị. Sự chuyển năng lượng cho mạch sưởi được thực hiện bởi một cái bơm nhiệt. Người ta mô hình hoá quá trình như sau (hình 14)



Hình 14. Nguyên lý sưởi ấm đô thị bằng địa nhiệt

Nước được bơm lên ở nhiệt độ $T_0 = 70^\circ\text{C}$. Nước đi vào tiếp xúc với một hệ (S_1) ở nhiệt độ không đổi $T_1 = 40^\circ\text{C}$ thấp hơn là T_0 , theo cách truyền nhiệt hệ này được truyền năng lượng. Nước lại tiếp tục được bơm đổ ra đất ở nhiệt độ mà ta giả thiết là bằng T_1 .

Hệ (S_1) được xem là nguồn lạnh của bơm nhiệt. Nguồn nóng là hệ (S_2) có nhiệt độ $T_2 = 70^\circ\text{C}$ không thay đổi.

Hiệu suất nhiệt là bằng 50% hiệu suất cực đại.

Nước cung cấp cho các lò sưởi được nóng lên do tiếp xúc với (S_2).

Hãy xác định, với một joule truyền cho hệ sưởi, khối lượng nước đã bơm và công cung cấp cho bơm nhiệt.

Cho biết: nhiệt dung của nước c_p là $4,18\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Hiệu suất nhiệt là $e_T = 5,7$

Đối với 1J nhường cho hệ sưởi, công của động cơ thực hiện bơm nhiệt là bằng 0,17 J.

Chú ý: Luôn luôn chú ý là chuyển đổi nhiệt độ ra theo kelvin.

Điều khác là năng lượng chuyển cho nguồn lạnh là lấy từ nguồn nóng, bằng 0,83J.

Nếu m là khối lượng nước dùng để chuyển 1 J:

$$mc_p(T_0 - T) = 0,83\text{J},$$

vậy $m = 6,5 \cdot 10^{-6}\text{kg}.$

3.5.6. Chu trình CARNOT

Một chu trình hai nguồn nhiệt thuận nghịch được gọi là chu trình CARNOT.

Hiệu nhiệt độ giữa hệ và nguồn quy định tính không thuận nghịch của trao đổi nhiệt. Tiếp xúc với các nguồn, hệ biến đổi đẳng nhiệt.

Khi nó không tiếp xúc với các nguồn hệ biến đổi đoạn nhiệt và thuận nghịch, vậy là đẳng entropi.

Một chu trình hai nhiệt độ thuận nghịch, hay là chu trình CARNOT, được cấu tạo bởi hai đường đẳng nhiệt nối với hai đường thẳng entropi.

Mặc dầu những chu trình đó có tính chất là những giới hạn lí thuyết $\rho_{\max}$, $e_{F_{\max}}$ và $e_{T_{\max}}$ về mặt kĩ thuật các máy tương ứng này là khó thực hiện được.

Vì vậy các máy nhiệt thông thường làm việc theo những chu trình kiểu khác (xem §2.1, 2.2 và các bài tập).

4 Biểu diễn chu trình của một máy nhiệt

4.1. Giản đồ CLAPEYRON

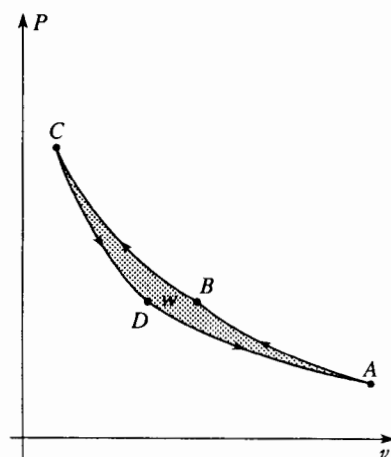
Giản đồ có các toạ độ (P, v) là cách biểu diễn tự nhiên nhất của chu trình vì hai đại lượng đều là trực tiếp đo được. Diện tích của chu trình biểu diễn giá trị tuyệt đối của công. Chu trình là động cơ nếu nó vẽ theo chiều kim đồng hồ và là máy thu trong trường hợp ngược lại. Hình 15 vẽ chu trình CARNOT đối với khí lí tưởng.

4.2. Giản đồ entropi

Giá trị entropi với các toạ độ (T, s) cho phép biểu diễn trao đổi nhiệt khi mà biến đổi của chất lưu được giả thiết là thuận nghịch.

Chu trình là động cơ nếu nó đi theo chiều kim đồng hồ: nhiệt tổng cộng trao đổi là dương và công là âm. Nó là máy thu trong trường hợp ngược lại.

Các quá trình nén và giãn thường được mô hình hoá là đẳng entropi, những quá trình này được biểu diễn đơn giản bằng những đoạn thẳng đứng.



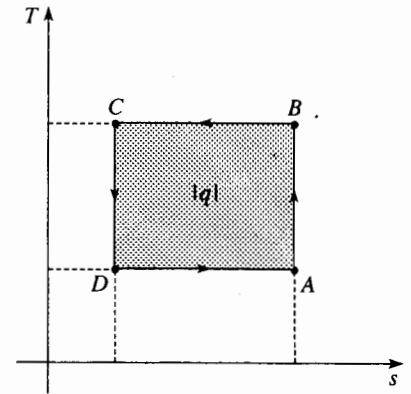
Hình 15. Chu trình CARNOT của khí lí tưởng. Chu trình biểu diễn là máy thu: AB và CD: đẳng entropi; BC và DA: đẳng nhiệt.

Một chu trình CARNOT được biểu diễn bởi một hình chữ nhật (hình 16).

Hình 17. Biểu diễn chu trình của máy hơi nước nghiên cứu ở §2.1. Ta nhận thấy rằng chu trình này rất gần với chu trình CARNOT.

Các đường đẳng hàm lượng (đường cong $x = \text{cte}$, trong lĩnh vực cân bằng lỏng-hơi) được vẽ thêm lên giản đồ đó. Trạng thái của chất lưu ở cuối của quá trình dẫn được xác định bằng đồ thị ($x = 0,85$ đối với trường hợp thứ hai của §2.1.6).

Các đường cong đẳng entanpi cũng có thể biểu diễn trên giản đồ, điều này cho phép xác định các sự trao đổi năng lượng của chất lưu ở các phần khác nhau của máy (không vẽ ở hình 17).



Hình 16. Chu trình CARNOT (máy thu)

4.3. Giản đồ MOLLIER

Giản đồ MOLLIER biểu diễn biến đổi của chất lưu theo các tọa độ (h, s). Trao đổi năng lượng nói chung là được biểu diễn bởi các biến thiên entanpi, như vậy là trực tiếp đọc được trên giản đồ. Các tọa độ nằm ngang s cho phép biểu diễn một cách đơn giản các quá trình nén và giãn đẳng entropi.

Trong lĩnh vực cân bằng nước - hơi, các đường đẳng áp và đẳng nhiệt lẫn lộn nhau. Đọc theo đường đẳng áp:

$$dh = Tds.$$

Đó là những đường thẳng mà độ dốc là bằng nhiệt độ. Đặc biệt, ở điểm tới hạn, độ dốc của đường thẳng nhiệt là bằng nhiệt độ tới hạn.

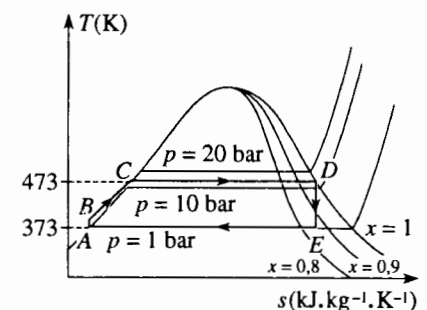
Trong lĩnh vực khí, nếu chúng ta giả thiết là khí lí tưởng thì:

- các đường đẳng nhiệt là những đường nằm ngang (h chỉ phụ thuộc T);
- các đường đẳng áp có dạng hàm mũ:

$$h = h_0 + \exp\left(\frac{s-s_0}{c_p}\right).$$

Bên trong vùng cân bằng nước - hơi, hàm lượng hơi x là tỉ lệ với chiều dài của đoạn đẳng nhiệt kể từ đường sôi. Như vậy có thể vẽ các đường đẳng hàm lượng và dùng chúng để xác định theo giản đồ hàm lượng hơi.

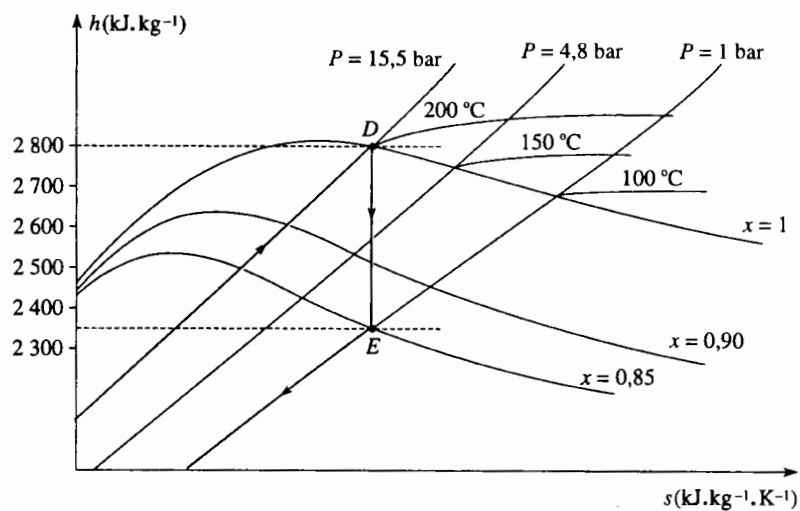
Hình 18. Vẽ giản đồ MOLLIER của nước. Có thể nhận thấy rằng hơi nước không có các tính chất hết như khí lí tưởng.



Hình 17. Chu trình của máy hơi nước ở tọa độ (T, s).

Chúng ta vẽ trên giản đồ này biến đổi của chất lưu đối với máy hơi nước nghiên cứu ở §2.1. Chúng ta có thể đọc ở đây hàm lượng khí ở điểm E, ở cuối sự dẫn, cũng như công hữu ích trao đổi về phía xy lanh.

$$w_m = h_E - h_D = 450 \text{ J.kg}^{-1}$$



Hình 18. Giản đồ MOLLIER của nước và chu trình riêng phần của máy hơi nước.

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ CÂN BẰNG NĂNG LƯỢNG

Trong trường hợp sự chảy ổn định, công trao đổi với một cơ cấu và sự truyền nhiệt được biểu thị theo hàm của entanpi:

$$h_B - h_A + e_{KB} - e_{KA} + g(z_B - z_A) = w_m + q$$

■ MÁY NHIỆT

• Đặc điểm

Lợi ích của máy nhiệt là cho phép chuyển đổi năng lượng. Để làm việc liên tục, ở chế độ ổn định, máy nhiệt thực hiện các chu trình. Các biến đổi ở chất lưu cho phép các sự trao đổi năng lượng giữa máy và môi trường ngoài.

• Động cơ và máy thu

Một máy nhiệt là một động cơ nếu nó cung cấp công. Điều này lại có nghĩa là công tổng cộng trao đổi bởi máy trong một chu trình là âm. Ngược lại, một máy thu là một máy nhận công. Các máy thu thường dùng là máy lạnh và bơm nhiệt.

• Cân bằng năng lượng và entropi

• Cân bằng năng lượng đối với một chu trình máy nhiệt là: $W + \sum_i Q_i = 0$.

• Cân bằng entropi đối với một chu trình của máy nhiệt là: $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$.

• Không thể có động cơ một nguồn nhiệt.

■ MÁY NHIỆT HAI NGUỒN NHIỆT

• Hiệu suất của động cơ hai nguồn nhiệt là thấp hơn một giá trị giới hạn phụ thuộc vào nhiệt độ hai nguồn:

$$\rho \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Hiệu suất cực đại có được trong trường hợp giới hạn của động cơ thuận nghịch.

• Hiệu suất của một máy lạnh hai nguồn nhiệt là bị giới hạn bởi một giá trị phụ thuộc vào nhiệt độ hai nguồn:

$$e_r \leq \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}.$$

Hiệu suất cực đại ở trường hợp giới hạn máy là thuận nghịch.

• Hiệu suất (hay là hệ số hiệu quả nhiệt) của một bơm nhiệt hai nguồn nhiệt là bị giới hạn bởi một giá trị phụ thuộc vào nhiệt độ các nguồn: $e_T \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_1}}.$

Dấu bằng tương ứng với trường hợp máy là thuận nghịch.

• Chu trình CARNOT

Chu trình hai nguồn nhiệt thuận nghịch, hay chu trình CARNOT, gồm có hai đường đẳng nhiệt nối liền bởi hai đường đẳng entropi.

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

Máy lạnh dùng freon

ĐỀ BÀI

Freon là chất lưu rất hay được dùng trong các máy lạnh vì áp suất hơi bão hoà là vào cỡ vài bar ở nhiệt độ thông thường. Hơn nữa khí này ít tạo ra phản ứng, người ta vẫn xem đó là khí không có tác hại cho đến khi người ta rõ tác hại của khí freon lên tầng ôzôn của khí quyển trên cao. Các đặc trưng của freon 12 được nêu ra ở bảng trên

Nhiệt độ (K)	273	278	303
áp suất hơi bão hoà (bar)	3,1	3,6	7,4
ẩn nhiệt bay hơi riêng (kJ.kg ⁻¹)	155	152	139

Chất lưu được nén được áp suất $P_1 = 7,4$ bar, sau đó ở áp suất không đổi, sau đó chất lưu trao đổi năng lượng với môi trường ngoài bằng cách truyền nhiệt, nhiệt độ môi trường ngoài là 293K. Khi ra khỏi bộ trao đổi, chất lưu là chất lỏng ở 303K (trạng thái A).

Chất lưu đi qua *bộ dẫn*, ở đây tốc độ không biến thiên đáng kể, áp suất được giảm đến $P_2 = 3,1$ bar (trạng thái B). Bộ dẫn là một bộ phận không có phần chuyển động. Chất lưu thực hiện sự dẫn JOULE-THOMSON.

Nó đi qua bộ trao đổi nhiệt thứ hai, ở đây, dưới áp suất không đổi, nó nhận nhiệt của môi trường lạnh có nhiệt độ trên 278K.

Nó bay hơi trong bộ trao đổi và ra khỏi ở trạng thái khí ở 273K (trạng thái C).

Nó đi vào máy nén, bị nén lại, chúng ta giả thiết đây là nén đẳng entropi, và lên đến áp suất P_1 (trạng thái D). Nó bị lạnh đi và hoá lỏng trong bộ trao đổi.

1) Vẽ đường đi của chu trình ở giản đồ (T, s).

2) Xác định hàm lượng hơi x_B ở cuối quá trình dẫn.

Cho biết: Nhiệt dung c của chất lỏng là bằng 0,5 kJ.kg⁻¹.K⁻¹.

3) Xác định công của máy nén đối với một khối lượng m của chất lỏng, với giả thiết rằng hơi là khí lí tưởng.

Cho biết: nhiệt dung c_p của khí ở áp suất không đổi là bằng 0,25 kJ.kg⁻¹.K⁻¹ và $\gamma = 1,4$.

4) Xác định hiệu suất làm lạnh của chu trình. So sánh với hiệu suất chu trình CARNOT cũng dùng những nguồn như vậy.

HƯỚNG DẪN

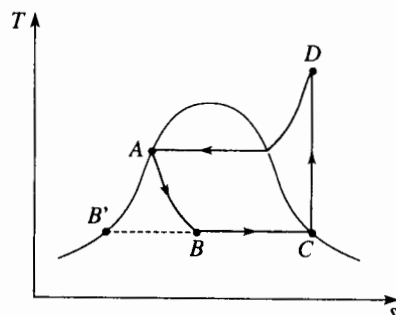
Một sự tăng entanpi ở nhiệt độ không đổi dẫn đến việc làm giảm hay làm tăng entropi?

LỜI GIẢI

1) Chất lưu nhường nhiệt cho môi trường xung quanh giữa D và A. Entropi của nó giảm.

Sự dẫn đẳng entanpi là đoạn nhiệt và không thuận nghịch. Entropi tăng giữa A và B.

Chất lưu nhận nhiệt giữa B và C. Entropi của nó tăng.



Hàm nhiệt động nào được giữ nguyên trong khi dẫn JOULE THOMSON?

Để xác định biến thiên entanpi giữa A và B có thể tưởng tượng một đường đi mà chất lỏng lạnh đến nhiệt độ T_B , sau đấy bay hơi một phần. Điều này cho phép dùng hàm lượng x_B . Công trong biến đổi đoạn nhiệt khi lí tưởng được tính một cách đơn giản nhờ biến thiên nhiệt độ.

Đâu là nguyên nhân của sự không thuận nghịch?

Cuối giai đoạn nén, chất lỏng là một "hơi khô" ở nhiệt độ trên nhiệt độ cân bằng với chất lỏng.

2) Cho B' là giao điểm của đường đẳng nhiệt 273K với đường sôi:

$$h_B - h_A = 0 = h_B - h_{B'} + h_{B'} - h_A,$$

$$h_B - h_{B'} = x_B l_h(273) \quad \text{và} \quad h_B - h_A = -c(T_A - T_B).$$

Suy ra $x = 0,097$.

3) $w_m = h_D - h_C = c_p(T_D - T_C)$

Khí được giả thiết là lí tưởng, $T_D = T_C \left(\frac{P_D}{P_C} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$.

Từ đó: $w_{\text{máy nén}} = 19 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

4) Đối với một đơn vị khối lượng chất lỏng, nhiệt nhận được từ nguồn lạnh là:

$$q_2 = h_C - h_D = (1 - x_B) l_h(T_B),$$

vậy: $q_2 = 140 \text{ J.kg}^{-1}$

Hiệu suất làm lạnh là:

$$e_F = \frac{q_2}{w_m} = 7,4.$$

Hiệu suất cực đại đối với hai nguồn (278K và 293K) là 18,5.

Sự khác nhau đó là do tính không thuận nghịch của trao đổi nhiệt (tuỳ theo trường hợp chất lưu là nóng hơn hay lạnh hơn nguồn) và tính không thuận nghịch của quá trình dẫn JOULE - THOMSON. Tuy nhiên người ta vẫn dùng quá trình dẫn này với lí do bộ dẫn là đơn giản.

CÁC BÀI TẬP

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Động cơ nhiệt mặt trời

Để cho hoạt động một cái bơm nhằm bơm nước giếng người ta có ý định chế tạo một máy hơi nước dùng nguồn nóng là một bộ thu năng lượng mặt trời và nguồn lạnh là nước hút lên từ giếng.

Bộ thu phải nhận một thông lượng mặt trời là 1 kW. Người ta chấp nhận một nửa công suất đó được chuyển cho nước bay hơi ở nhiệt độ 60°C .

Hơi nước dẫn cung cấp công suất cơ học cho bơm, sau đó đi vào bộ ngưng ở đây nhiệt độ là 20°C . Ở đầu ra một cái bơm nâng áp suất chất lưu để đưa chất lưu vào nồi hơi.

Hệ hoàn toàn kín, hơi nước là khí duy nhất có mặt.

1) Hiệu suất nhiệt động học cực đại của động cơ là bao nhiêu? Người ta có thể đạt được công suất cơ học cực đại là bao nhiêu?

2) Thừa nhận là hiệu suất nhiệt động bằng 80% hiệu suất cực đại và hiệu suất cơ học của bơm là 50%. Hỏi lưu lượng nước bơm được nếu độ sâu của giếng là 20m.

Cho biết: $g = 9,81\text{m.s}^{-2}$.

3) Hỏi nhiệt độ nước bơm được tăng lên bao nhiêu?

Cho biết: nhiệt dung riêng c của nước lỏng là $4,18\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

4) Tại sao hệ phải kín.

2 Chu trình STIRLING

Một chất khí, xem như là lí tưởng (với C_V không đổi) thực hiện một chu trình động cơ gồm hai đường đẳng nhiệt (nguồn nóng ở nhiệt độ T_1 và nguồn lạnh ở nhiệt độ T_2) và hai đường đẳng tích.

1) Vẽ đường đi của chu trình ở các tọa độ (P, v) .

2) Chứng tỏ rằng nhiệt lượng trao đổi trong các quá trình biến đổi đẳng tích là đối ngược nhau.

3) Thừa nhận rằng những sự trao đổi nhiệt này được thực hiện bởi *hệ tái sinh*, ở bên trong máy, và chỉ có những trao đổi nhiệt với bên ngoài xảy ra ở các pha đẳng nhiệt. Xác định hiệu suất của chu trình.

Bình luận kết quả.

3 Máy lạnh kiểu hấp thụ

Máy lạnh kiểu hấp thụ là máy lạnh *ba nguồn nhiệt* không có trao đổi công với bên ngoài. Năng lượng được cấp dưới dạng nhiệt, ở nhiệt độ cao T_0 , cho một *ống đun*.

Bộ bay hơi tiếp xúc nhiệt với nguồn lạnh nhiệt độ T_2 .

Bộ ngưng tiếp xúc nhiệt với môi trường ngoài, nhiệt độ là T_1 .

Chúng ta không mô tả ở đây các cơ cấu vật lí cho phép làm thế nào để chất lưu *nhận được* năng lượng bằng cách truyền nhiệt cho bộ bay hơi.

Xác định và tính hiệu suất làm lạnh cực đại theo ba nhiệt độ T_0 , T_1 và T_2 .

4 Chế độ chuyển tiếp của máy lạnh

Bên trong của máy lạnh là một hệ có nhiệt dung C nhiệt độ T_2 ít biến đổi. Sự cách nhiệt là không hoàn chỉnh, nó trao đổi với môi trường bên ngoài ở nhiệt độ T_1 một công suất nhiệt tỉ lệ với chênh lệch nhiệt độ:

$$\mathcal{P}_1 = G(T_1 - T_2).$$

Động cơ làm cho máy lạnh hoạt động cung cấp một công suất cơ học $\mathcal{P}_m$.

Giả thiết rằng hiệu suất (hiệu quả) làm lạnh của máy là bằng với máy thuận nghịch làm việc giữa T_1 và T_2 nhân với hệ số η .

- 1) Thiết lập phương trình vi phân cho $T_2(t)$.
- 2) Xác định giá trị của T_2 sau một thời gian khá dài.
- 3) Biểu diễn dưới dạng tích phân thời gian cần để đạt nhiệt độ T_2 . Tính ra bằng số thời gian đó đối với vài giá trị của T_2 .

Cho biết: $C = 100 \text{ kJ.K}^{-1}$, $G = 10 \text{ kW.K}^{-1}$;

$$\eta = 0,5; \mathcal{P}_m = 120 \text{ W và } T_1 = 300 \text{ K.}$$

5 Tuabin khí

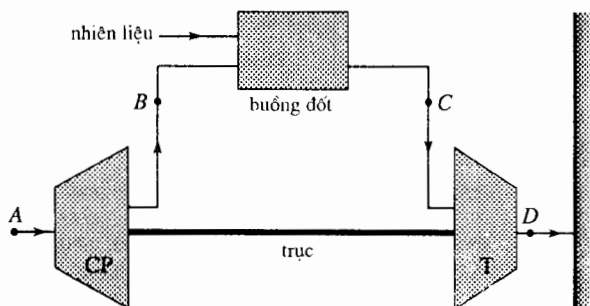
Chu trình của một động cơ tuabin đơn giản có thể sơ đồ hoá như sau.

Ở trạng thái A, khí ở các điều kiện khí quyển (P_o, T_o).

Nó đi tiếp vào máy nén (CP), ở đây khí bị nén với giả thiết là đẳng entropy.

Khi ra khỏi máy nén, nó ở trạng thái B ($P_B = aP_o, T_B$) và đi vào buồng đốt ở đây chất đốt được phun vào và bốc cháy. Để đơn giản người ta xem rằng sự đốt trong tương đương với việc cung cấp năng lượng bằng cách truyền nhiệt và thành phần hoá học của chất lưu là không thay đổi. Sự đốt cháy là đẳng áp, đưa chất lưu đến trạng thái C.

Trong tuabin (T) chất khí bị giãn và chúng ta giả thiết là giãn đẳng entropy cho đến áp suất ban đầu P_o (trạng thái D). Nó làm chuyển động phần chuyển động của tuabin và cung cấp cho phần này công cơ học. Máy nén được làm chuyển động bởi tuabin lắp trên cùng một trục.



Giả thiết rằng động năng của khí là có thể bỏ qua được ở các trạng thái A, B, C và D. Khí được xem như là lí tưởng, do đó tỉ số nhiệt dung γ là không phụ thuộc nhiệt độ

- 1) Làm rõ phép gần đúng xem sự đốt trong như là đem nhiệt từ ngoài vào.
- 2) Có thể xem biến đổi của chất lưu là tuần hoàn hay không?
- 3) Vạch chu trình của chất lưu ở toạ độ (P, v) rồi toạ độ (T, s).
- 4) Biểu diễn hiệu suất của động cơ theo nhiệt độ, rồi theo hệ số nén a .

SỬ DỤNG VỐN KIẾN THỨC

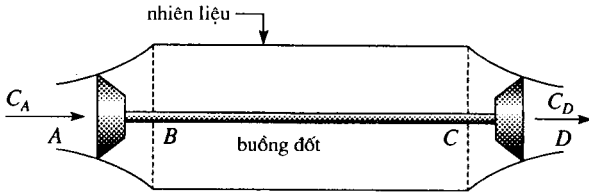
6 * Tuabin phản lực

Chu trình của một tuabin phản lực đơn giản có thể sơ đồ hoá như sau:

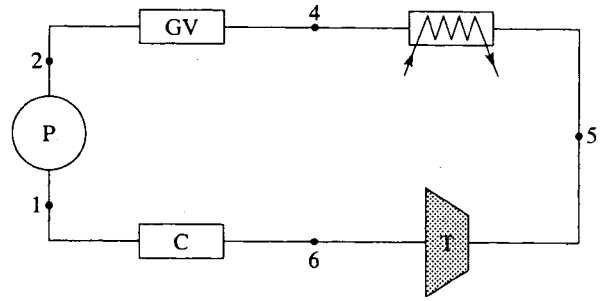
Ở trạng thái A, khí ở điều kiện khí quyển (P_o, T_o) và vận tốc c_A (các vận tốc biểu diễn theo hệ quy chiếu của máy, được ký hiệu là c để khỏi nhầm lẫn với thể tích riêng). Nó đi tiếp vào máy nén, ở đây nó bị hãm lại và được nén đến trạng thái B ($P_B = aP_o, T_B$, bỏ qua vận tốc). Giả thiết rằng biến đổi là đoạn nhiệt và thuận nghịch.

Ra khỏi máy nén, khí đi vào buồng đốt, ở đây chất đốt được phun vào và bốc cháy. Để đơn giản ta xem là sự đốt trong là tương đương với đưa năng lượng từ ngoài vào bằng cách truyền nhiệt, thành phần hoá học của chất lưu là không thay đổi. Sự cháy là đẳng áp và đưa khí đến trạng thái C, vận tốc luôn luôn được bỏ qua. Khí tự giãn ra trong tuabin để trở về áp suất P_o ban đầu. Trong quá trình giãn (giả thiết là đoạn nhiệt và thuận nghịch), khí làm quay tuabin và tuabin lại kéo chạy máy nén. Giả thiết rằng toàn bộ năng lượng khí cấp cho tuabin được truyền cho máy nén. Bây giờ đạt đến trạng thái D ($P_D = P_o, T_D$, vận tốc c_D).

Không khí được xem như là khí lí tưởng, như vậy tỉ số γ giữa các nhiệt dung không phụ thuộc nhiệt độ



- 1) Làm rõ phép gần đúng xem sự cháy trong như là đem nhiệt từ ngoài vào.
- 2) Vẽ chu trình của chất lưu với các toạ độ (P, v) rồi (T, s).
- 3) Xác định hiệu suất năng lượng ρ của động cơ. Biểu diễn ρ theo hàm của nhiệt độ, rồi theo hệ số nén a .



- 1) Xác định nhiệt độ T_5 (ở đầu ra của bộ quá nhiệt) sao cho ở cuối quá trình giãn, chỉ còn hơi bão hoà, không có chất lỏng.
 - 2) Điều kiện nói trên được thoả mãn, vẽ đường đi của chu trình trên giản đồ (T, s).
- Tại sao trên giản đồ này các điểm 1 và 2 trùng nhau?

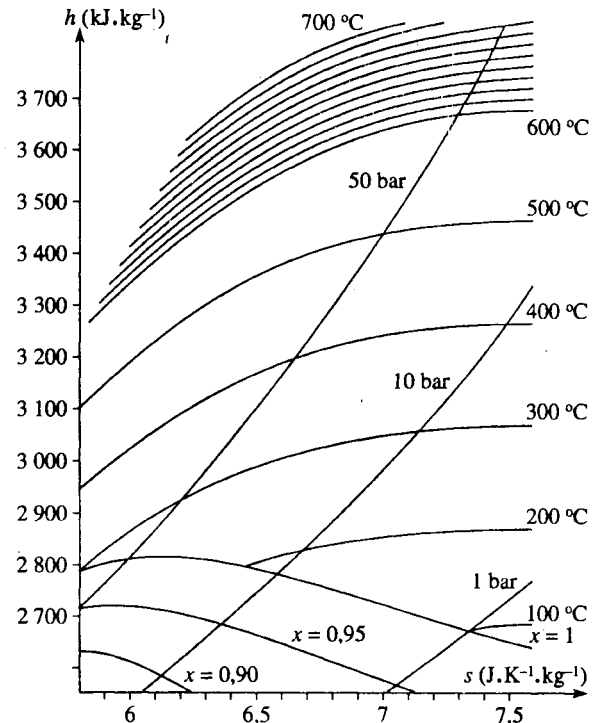
7 * Máy hơi nước quá nhiệt

Máy hơi nước của WATT (xem §2) tỏ ra có chỗ bất tiện là sau khi giãn phải cấp một hỗn hợp hơi nước và chất lỏng. Điều này kéo theo nhiều tổn hao nhiệt.

Để loại bỏ sự bất tiện này và tăng hiệu suất, người ta đã dùng cách làm quá nhiệt hơi.

Thiết bị gồm những phần tử sau:

- một bơm P thực hiện nén chất lỏng, giả thiết là nén đẳng entropi;
- một máy sinh hơi nước (GV) thực hiện việc nung nóng và bay hơi. Chất lưu ở trạng thái lỏng bão hoà ở 3 và ở trạng thái hơi bão hoà ở 4;
- bộ quá nhiệt S cho phép làm nóng hơi ở áp suất không đổi. Việc làm nóng này được thực hiện bởi sự trao đổi nhiệt với khí sinh ra khi đốt cháy;
- tuabin (T) trong đó chất lưu bị giãn đoạn nhiệt thuận nghịch, không làm thay đổi đáng kể động năng, cung cấp công cơ học;
- bộ ngưng (C) trong đó chất lưu ngưng tụ đẳng áp.



3) Xác định năng lượng trao đổi bởi 1kg chất lưu trong mỗi phần của máy. Tính hiệu suất của động cơ.

Cho biết:

Các áp suất biến đổi trạng thái là 1 bar và 50 bar.

Ẩn nhiệt bay hơi của nước là 2256 kJ.kg^{-1} ở 1 bar và 1641 kJ.kg^{-1} ở 50 bar.

Nhiệt dung riêng trung bình của nước lỏng trong vùng nhiệt độ là $4,45 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. Dùng giản đồ MOLLIER đơn giản vẽ ở trên.

8 Nhiệt độ cực đại của một hệ cô lập

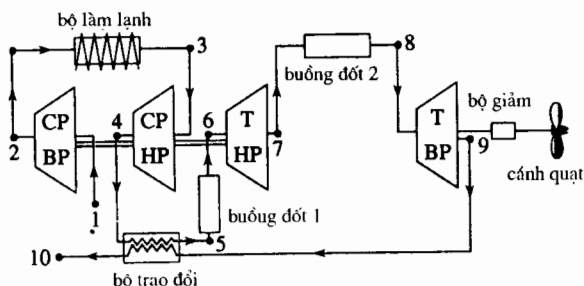
Ba vật đồng nhất cùng nhiệt dung C tạo nên các nguồn của một máy nhiệt. Tập hợp tạo nên một hệ cô lập về cơ và về nhiệt. Các nhiệt độ ban đầu là $T_{30} = 300\text{K}$, $T_{20} = 200\text{K}$ và $T_{10} = 100\text{K}$. Xác định nhiệt độ cao nhất mà một trong các nguồn này đạt được.

Đề xuất một máy có thể đạt được kết quả trên.

9** Động cơ tuabin tàu thủy (chở hàng)

Nên giải xong bài tập 5 trước khi làm bài toán này.

Một động cơ tuabin, không đơn giản như đã nghiên cứu ở bài tập 5, bao gồm một máy lạnh, một bộ trao đổi, hai máy nén: áp suất thấp (BP) và áp suất cao (HP), hai tua bin (HP và BP) và hai buồng đốt ở đây, giữ áp suất không đổi, nâng nhiệt độ chất lưu dùng trong hệ.



Chất lưu là không khí được xem là khí lí tưởng.

Khí đi theo đường 1, 2, .. 10 và chỉ có các biến thiên áp suất do các máy nén và các tuabin tạo ra.

Các quá trình đốt cháy được xem như là sự cung cấp nhiệt cho hệ và hệ là chỉ có một loại khí không bị biến đổi hóa học (xem các bài tập 5 và 6).

Các máy nén là hoàn toàn đoạn nhiệt. Nếu w_1 là công riêng cung cấp cho chất lưu bởi một máy nén đẳng entropi làm việc ở cùng trạng thái ở đầu vào và cùng một áp suất ở đầu ra, công riêng thực là bằng:

$$w = \frac{w_1}{\eta_1},$$

η_1 là hiệu suất của máy nén.

Tuabin cũng là đoạn nhiệt và động năng của khí khi vào cũng như khi ra là có thể bỏ qua. Cho w_2 là công hữu ích riêng mà khí cung cấp trong một tuabin đẳng entropi hoạt động với cùng trạng thái của chất lưu ở đầu vào và cùng áp suất ở đầu ra. Vì lí do không thuận nghịch của quá trình dẫn thực tế, công hữu ích riêng mà chất khí cung cấp trong tuabin là bằng $w = \eta_2 w_2$; η_2 là hiệu suất của tuabin.

Cả hai tuabin phải như sau:

$$\frac{P_6}{P_7} = \frac{P_8}{P_9}.$$

Tuabin HP lắp cùng một trục với máy nén, kéo máy nén chạy thông qua trục.

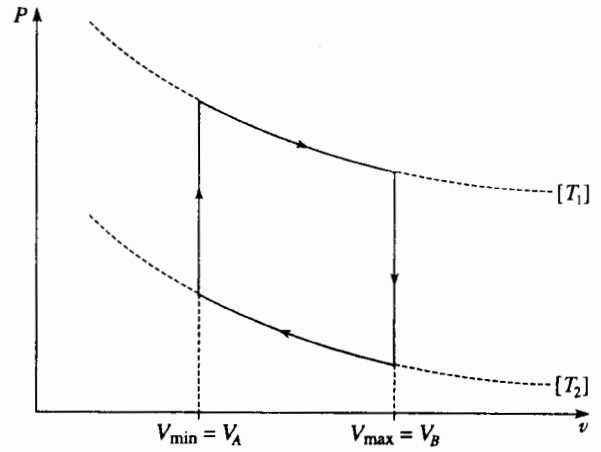
Trong bộ trao đổi, khí nóng ra khỏi tuabin làm nóng khí lạnh trước khi đi vào buồng đốt thứ nhất. Sự trao đổi này là hoàn toàn cách nhiệt, vậy công suất nhiệt trao đổi toàn phần là bằng không. Hiệu quả (hiệu suất) của nó được định nghĩa là:

$$e = \frac{T_5 - T_4}{T_9 - T_{10}} = 0,80.$$

1) Điền thêm vào bảng biểu diễn trạng thái của chất lưu ở từng giai đoạn của chu trình:

P(bar)	1		2,15			5,7				1
T(K)	283		300			943		955		
Điểm trên sơ đồ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

2



2) Vẽ đường đi của chu trình của chất khí theo toạ độ (P, v) và (T, s).

3) Tính các nhiệt lượng và công riêng trao đổi ở các giai đoạn khác nhau.

4) Xác định và tính hiệu suất toàn bộ của động cơ. Người ta mong muốn tạo ra cho cánh quạt một công suất là 3000 kW. Xác định lưu lượng riêng D của khí cũng như là công suất nhiệt mà khí chuyển cho bộ làm lạnh.

5) Bộ trao đổi có lợi ích gì? Bộ làm lạnh được thực hiện như thế nào? Tại sao người ta lại quan tâm đến việc chia quá trình nén, đốt và dẫn ra thành hai giai đoạn?

Cho biết: $\eta_1 = 0,86$; $\eta_2 = 0,88$; $\gamma = 1,4$; $e = 0,80$ và $C_p = 1,00 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

2) Làm nóng đẳng tích $Q_A = C_V(T_1 - T_2)$ và thể tích V_A .

Làm lạnh đẳng tích $Q_B = C_V(T_2 - T_1)$ và thể tích $V_B > V_A$.

3) Gọi Q_1 và Q_2 là nhiệt trao đổi với hai nguồn:

$$W = -(Q_1 + Q_2) \quad \text{và} \quad \rho = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Theo các đường đẳng nhiệt:

$$Q_1 = +nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad \text{và} \quad Q_2 = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right).$$

Chúng ta suy ra được rằng hiệu suất bằng hiệu suất của một máy thuận nghịch giữa T_1 và T_2 .

$$\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Kết quả này có thể dự đoán được vì các trao đổi nhiệt đẳng tích là nội bộ trong máy, điều đó làm cho các quá trình này tương đương với các quá trình đoạn nhiệt xét theo phương diện trao đổi nhiệt với bên ngoài. Ta có được một chu trình "tương đương" với chu trình CARNOT.

Hiệu suất lý thuyết này hầu như không chấp nhận được, bộ tái sinh lý tưởng là không thể quan niệm được.

LỜI GIẢI

1) 1) Hiệu suất cực đại $\rho = 1 - \frac{293}{333} = 0,12$; công suất cực đại $\mathcal{P}_{\max} = 60 \text{ W}$.

2) Bơm 1kg nước cần $W = mgh = 196 \text{ J}$.

Công suất cơ học dùng là 24 J.s^{-1} . Vậy lưu lượng là $d = 0,12 \text{ kg.s}^{-1}$.

3) Công suất nhiệt chuyển cho nguồn lạnh là:

$$\mathcal{P}_{\text{lạnh}} = 0,45 \text{ kW} = 0,45 \text{ kJ.s}^{-1}.$$

Trong một giây, $0,12 \text{ kg}$ nước được bơm lên. Nhiệt độ tăng lên là:

$$\Delta T = \frac{0,45}{0,12 \times 4,18} = 0,9 \text{ K}.$$

4) Áp suất luôn luôn thấp hơn áp suất khí quyển.

3 Năng lượng người dùng tiêu tốn là nhiệt lượng Q_o cung cấp cho chất lưu ở bộ đun. Năng lượng hữu ích là nhiệt lượng Q_2 lấy ở nguồn lạnh.

Vậy

$$e_F = \frac{Q_2}{Q_o}$$

Cân bằng entropi, hay bất đẳng thức CLAUSIUS:

$$\frac{Q_o}{T_o} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_1} \leq 0.$$

Cân bằng năng lượng:

$$Q_o + Q_1 - Q_2 = 0.$$

Ta có thể suy ra:

$$e_F \leq \frac{T_2(T_o - T_1)}{T_o(T_1 - T_2)} = e_{F_{max}}.$$

Chúng ta cũng có thể hình dung cách lập luận sau: máy lạnh hai nguồn nhiệt làm việc giữa T_1 và T_2 được cung cấp bởi công lấy từ một động cơ hai nguồn nhiệt làm việc giữa T_o và T_1 . Rõ ràng là ta tìm được cùng kết quả.

4 1) Cân bằng năng lượng cho bên trong máy trong thời gian dt :

$$-\eta e_F \mathcal{P}_m dt + G(T_1 - T_2)dt = C dT_2, \text{ với } e_F = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}.$$

Từ đó có phương trình vi phân:

$$C \frac{dT_2}{dt} = -\eta T_2 \frac{\mathcal{P}_m}{T_1 - T_2} + G(T_1 - T_2).$$

2) Chế độ ổn định có được khi $\frac{dT_2}{dt} = 0$, từ đó:

$$T_{2perm} = 260K$$

3) Chúng ta đặt: $x = \frac{T_2}{T_1}$; $A = \frac{G}{C} = 10^{-4} s^{-1}$,

và $B = \frac{\eta \mathcal{P}_m}{C T_1} = 2 \cdot 10^{-6} \cdot s^{-1}:$

$$t = \int \frac{1}{2B \frac{u}{1-u} - A(1-u)} du.$$

x	0,97	0,95	0,90	0,87	0,867
$T_2(K)$	291	285	270	261	260(,1)
t(s)	235	693	3900	16700	71000

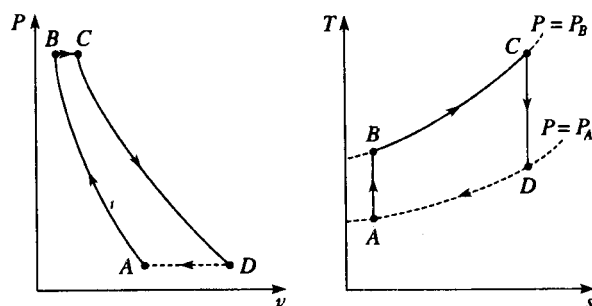
Chúng ta lại tìm thấy đúng nhiệt độ giới hạn bằng 260K.

5 1) Không khí gồm 80% đinitơ là khí trơ trong sự đốt cháy.

Ngay cả khi sự đốt cháy là hoàn toàn 80% chất lưu không bị biến đổi hoá học. Quả thật, một phần nhỏ của 20% (O_2) còn lại là bị tiêu thụ (sự cháy không hết và lượng chất đốt ít).

2) Nói chặt chẽ thì không phải như vậy. Nhưng ta luôn luôn có thể giả thiết rằng khí thoát ra là tương đương với khí nóng, bị lạnh đẳng áp khi tiếp xúc nguồn lạnh, rồi lại được đưa vào máy. Đường đẳng áp DA giả định là khép kín chu trình lại.

3)



$$4) \frac{|W_{total}|}{q_{BC}} = \frac{|(h_B - h_A) + (h_C - h_D)|}{(h_B - h_C)} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}.$$

$$\text{hay } \frac{T_B}{T_A} = \frac{T_C}{T_D} = a^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \text{ vậy } \rho = 1 - \frac{1}{a^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}.$$

6 1) và 2) Chu trình chất lưu là giống như động cơ tuabin ở bài tập 5.

3) Năng lượng hữu ích là động năng thu được và năng lượng tiêu tốn là nhiệt lượng q_{BC} .

Các công trao đổi về phía máy nén và tuabin là đối ngược nhau, công hữu ích tổng cộng bằng 0 ở A và D. Vậy:

$$h_D - h_A + e_{K_D} - e_{K_A} = 0 + q_{BC} = h_C - h_B$$

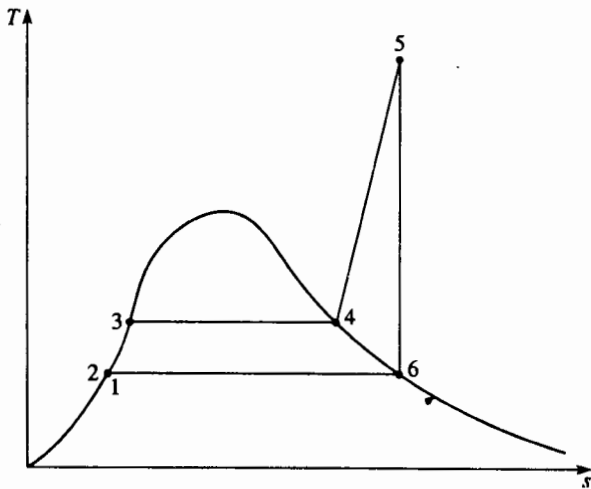
$$\rho = \frac{e_{K_D} - e_{K_A}}{q_{BC}} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

Hay $\frac{T_B}{T_A} = \frac{T_C}{T_D} = a^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$, vậy $\rho = 1 - \frac{1}{a^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$.

Ta lại tìm thấy kết quả ở bài tập 5.

7) 1) Trạng thái 5 là chỗ giao nhau của đường đẳng entropi đi qua đường cong điểm sương và đường đẳng áp 1 bar, và đường đẳng áp 50 bar. Ta đọc được trên giản đồ nhiệt độ là 640°C hay 913K.

2) Nước lỏng gần như không nén được, sự nén đoạn nhiệt kéo theo một sự tăng nhiệt độ không đáng kể.



3) Đối với 1kg chất lưu:

• công của máy bơm là:

$$w_P = h_2 - h_1 = w_{(l)}(P_2 - P_1) = 4,9 \text{ kJ};$$

• công (âm) trao đổi với tuabin là:

$$w_T = h_6 - h_5 = 2675 - 3755 = -1080 \text{ kJ};$$

• nhiệt nhận được trong nồi hơi là:

$$q_{\text{nồi hơi}} = 4,45(264 - 100) + 1641 = 2371 \text{ kJ};$$

• nhiệt nhận được ở bộ quá nhiệt:

$$q_S = h_5 - h_1 = 3755 - 2795 = 960 \text{ kJ};$$

• nhiệt (âm) trao đổi trong bộ ngưng:

$$q_C = h_1 - h_6 = l_{(h)}(1 \text{ bar}) = -2256 \text{ kJ}.$$

Chú ý rằng tổng của những năng lượng ấy là bằng không với một ít sai số do đọc.

Hiệu suất $\rho = \frac{|w_P + w_T|}{q_{\text{nồi hơi}} + q_S}$, hay

$$\rho = 1 - \frac{|q_C|}{q_{\text{nồi hơi}} + q_S}; \quad \text{vậy } \rho =$$

0,32.

8) Cân bằng năng lượng:

$$C(T_1 + T_2 + T_3) = C(T_{10} + T_{20} + T_{30})$$

Cân bằng entropi của hệ:

$$\Delta S_{\text{nguồn}} + \Delta S_{\text{máy}} = \Delta S_{\text{nguồn}} = C \ln \left(\frac{T_1 T_2 T_3}{T_{10} T_{20} T_{30}} \right) \geq 0.$$

Trong trường hợp thuận nghịch tối ưu:

$$T_1 T_2 T_3 = T_{10} T_{20} T_{30} \quad \text{và} \quad T_1 + T_2 + T_3 = T_{10} + T_{20} + T_{30}$$

Giả sử T_3 cực trị:

$$dT_3 = 0, \text{ từ đó } dT_1 + dT_2 = 0 \text{ và } \frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} = 0, \text{ vậy } T_1 = T_2.$$

Như vậy $T_{3\max}$ là nghiệm của phương trình:

$$T_{3\max}(T_{10} + T_{20} + T_{30} - T_{3\max})^2 = 4 T_{10} T_{20} T_{30}$$

từ đó: $T_{3\max} = 400K.$

Nguồn có nhiệt độ T_3 có thể xem như là nguồn nóng của một bơm nhiệt. Cũng có thể cung cấp cho nó bởi một động cơ hai nguồn nhiệt làm việc giữa hai nguồn nhiệt khác, chúng sẽ ngừng hoạt động khi $T_1 = T_2$.

9) 1)

P(bar)	1	2,15	2,15	5,7	5,7	5,7	2,39	2,39	1	1
T(K)	283	364	300	413	698	943	760	955	769	484
Điểm ở sơ đồ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Thí dụ tính: Xác định T_2

Nếu biến đổi là thuận nghịch, giá trị T_2 sẽ là:

$$T'_2 = T_1(2,15)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 352K,$$

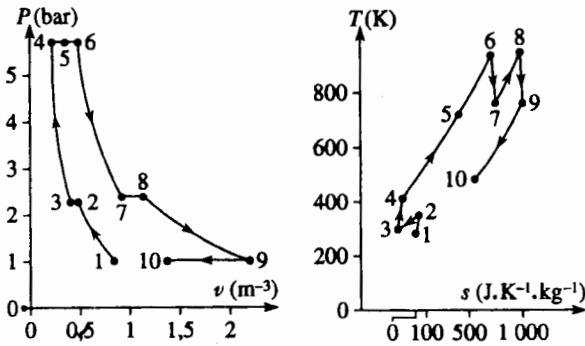
và công:

$$w' = c_p(T'_2 - T_1).$$

Công thức là: $w = \frac{w'}{\eta_l} = \Delta h = c_p(T_2 - T_1),$

từ đó $T_2 = T_1 - \frac{T'_2 - T_1}{\eta_l},$ vậy: $T_2 = 364K.$

2)



3) $w_{12} = c_p(T_2 - T_1) = 81 \text{ kJ.kg}^{-1};$
 $w_{34} = c_p(T_4 - T_3) = 113 \text{ kJ.kg}^{-1};$
 $w_{67} = c_p(T_7 - T_6) = -183,4 \text{ kJ.kg}^{-1};$
 $w_{89} = c_p(T_9 - T_8) = -186 \text{ kJ.kg}^{-1};$
 $q_{56} = c_p(T_6 - T_5) = 245 \text{ kJ.kg}^{-1};$
 $q_{78} = c_p(T_8 - T_7) = 81 \text{ kJ.kg}^{-1};$
 $q_3 = c_p(T_3 - T_2) = -64 \text{ kJ.kg}^{-1};$

Hơn nữa tổng của tất cả các năng lượng này là bằng: $c_p(T_{10} - T_1).$

4) $\rho = \frac{|\text{tổng các công}|}{\text{nhiệt nhận được trong buồng đốt}},$ vậy:

$$\rho = 1 - \frac{(T_2 - T_3)(T_{10} - T_1)}{(T_6 - T_5)(T_8 - T_7)} = 0,40.$$

Công riêng nhường cho cánh quạt là

$$|w_{\text{toàn bộ}}| = 176 \text{ kJ.kg}^{-1}.$$

Để có công suất $3000 \text{ kJ.s}^{-1},$ phải cho khí lưu thông với lưu lượng $D = \frac{176}{3000} \text{ kg.s}^{-1}.$ Vậy $D = 17,1 \text{ kg.s}^{-1}.$

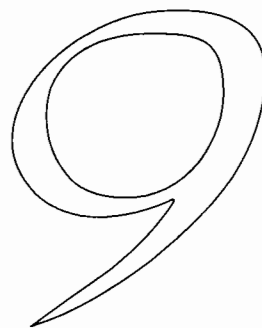
Máy lạnh lấy đi một năng lượng bằng $\frac{64}{176}$ công cung cấp cho cánh quạt. Công suất nhiệt cấp cho máy lạnh là: $\mathcal{P}_{\text{máy lạnh}} = 1090 \text{ KW}.$

5) Bộ trao đổi cho phép làm nóng khí không tiêu tốn chất đốt vì nó dùng một năng lượng đã bị mất đi. Nó tiết kiệm chất đốt cho buồng đốt 2.

Bộ làm lạnh được cấu tạo bởi một đường vòng dẫn nước lạnh, nước này là thoải mái, không mất tiền với tàu thủy chở hàng.

Việc nén một kì không làm lạnh và đốt một kì không làm dẫn trung gian (đối với những áp suất cuối cùng như nhau) nhiệt độ cực đại sẽ rất cao.

ÁP DỤNG HAI NGUYÊN LÍ CHO CHẤT LƯU ĐỒNG NHẤT KHÔNG LÝ TƯỞNG (PTSI)



Mở đầu

Trong toàn bộ chương này, trừ bài tập cuối cùng, chúng ta quan tâm đến một chất tinh khiết, lỏng, đồng nhất, trong phạm vi nhiệt độ và áp suất khảo sát tuân theo phương trình trạng thái:

$$f\left(P, \frac{V}{n}, T\right) = 0.$$

Chúng ta sẽ chứng minh rằng việc áp dụng hai nguyên lý nhiệt động học, sự hiểu biết phương trình trạng thái và nhiệt dung ở áp suất không đổi của hệ, cho phép ta tìm được biểu thức của các hàm trạng thái nội năng, entanpi và entropi của hệ chất lưu nghiên cứu.

Như vậy, chúng ta cũng sẽ có khả năng nghiên cứu những biến đổi của hệ này giống như chúng ta đã làm đối với khí lý tưởng (và đặc biệt là đối với hai quá trình làm dẫn của JOULE).

MỤC TIÊU

- Các hệ số nhiệt l_p , l_v .
- Quan hệ giữa các hệ số.
- Tìm các hàm trạng thái của chất lưu.
- Hiệu ứng JOULE - THOMSON.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

- Nhiệt dung chất lưu C_p và C_v .
- Phương trình trạng thái.
- Các nguyên lý thứ nhất và thứ hai.
- Vi phân toàn phần của một hàm; định lý và SCHWARTZ.

Những kết quả thực nghiệm nghiên cứu về chất lưu đồng nhất

1.1. Phương trình trạng thái

1.1.1. Giảm đồ AMAGAT

Nghiên cứu thực nghiệm những tính chất nhiệt đàn hồi của chất lưu cho phép có được những đường cong cho biết sự biến đổi của các thông số trạng thái về áp suất, thể tích và nhiệt độ.

Nhiều phép đo đã được thực hiện nhất là ở nửa sau của thế kỉ XIX và đã cho phép vẽ những đường đẳng nhiệt $P(v)$ trong giản đồ CLAPEYRON mà chúng ta đã được biết các kết quả khi xét sự biến đổi trạng thái. Xuất phát từ các phép đo trước đó, ta có thể vẽ những đường cong khác như các đường đẳng nhiệt $\frac{PV_m}{RT} = f(P)$

hay đơn giản hơn $PV_m = g(P)$ ở T không đổi, trong đó V_m là thể tích mol của chất lưu. Những đường cong này là rất bổ ích để phân tích với mục đích là có được phương trình trạng thái của chất lưu. Hình 1 cho thấy các đường cong mà nhà vật lí Pháp EMILE AMAGAT (1841 - 1915) vẽ được đối với một số chất lưu.

1.1.2. Tìm phương trình trạng thái

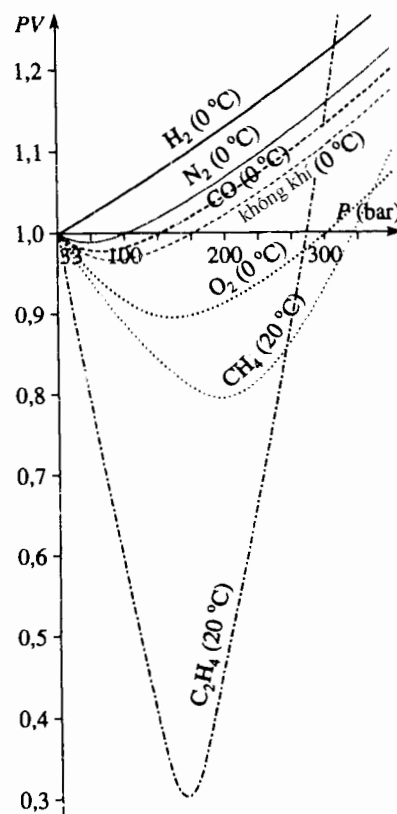
Những đường cong này cho phép thiết lập phương trình trạng thái chất lưu, thật vậy:

- Khi áp suất tiến đến 0, lượng $\frac{PV_m}{RT}$ tiến đến 1 bất kể đường

đẳng nhiệt nào và đối với chất lưu nào, chất lưu tiến đến tính cách lí tưởng, được biểu diễn bởi phương trình trạng thái $PV_m = RT$.

- Khi áp suất tăng, hệ mất dần tính cách lí tưởng, chúng ta có thể mô hình hoá sự biến đổi của những tính chất nhiệt đàn hồi bằng cách khai triển đại lượng $\frac{PV_m}{RT}$ thành chuỗi theo lũy thừa của P :

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B(T) + C(T)P^2 + \dots$$



Hình 1. Các phép đo của AMAGAT. So sánh các đường đẳng nhiệt 0°C và 20°C đối với một số chất khí. Tích PV được cho với $P = 33$ bar.

Để tìm phương trình thích hợp cho áp suất càng cao thì càng "đẩy" khai triển lên.

Các hệ số B, C... phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất hoá học của chất lưu nghiên cứu. Chúng được xác định một cách thực nghiệm từ các đường cong nói trên.

Như vậy từ các đường cong này ta được một phương trình trạng thái của chất lưu ở một phạm vi nhiệt độ và áp suất nào đó. Thí dụ như đioxy ở áp suất dưới 5 bar được biểu diễn bởi phương trình trạng thái:

$$PV_m = RT[1 - 2,73 \cdot 10^{-6}(412 - T))P]$$

với P tính ra bar và T ra K.

Có thể có các loại phương trình khác bằng cách phân tích ở mức độ vi mô các tương tác phân tử: phương trình VAN DER WAALS, đã khảo sát trước đây, rất hay được dùng:

$$\left(P + \frac{n^2 a^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT,$$

xét đối với n mol chiếm thể tích V ở áp suất P và nhiệt độ T.

Như vậy các giá trị của các hệ số a và b là kết quả đồng thời của thực nghiệm (hình 1) và lí thuyết (nhiệt động học thống kê) của chất lưu. Bảng bên cạnh (hình 2) tập hợp một số giá trị của a và b đối với một số chất lưu.

Chất lưu	$10^3 a$ (J.m ³ .mol ⁻²)	$10^3 b$ m ³ .mol ⁻¹
H ₂	24,8	2,66
O ₂	138	3,18
N ₂	130	3,91
CO ₂	366	4,29

Hình 2.

1.2. Nhiệt dung đẳng áp

1.2.1. Đo nhiệt dung

Bây giờ chúng ta có thể trở lại các tính chất năng lượng của chất khí. Chúng ta đã định nghĩa, xuất phát từ nội năng, nhiệt dung đẳng tích của một chất tinh khiết là:

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

sau đây xuất phát từ entanpi, ta đã định nghĩa nhiệt dung đẳng áp:

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

Nhiệt dung này dễ đo nhất bằng thực nghiệm. Chúng ta đã trình bày ở chương 5 §6.2 và 6.3, các phương pháp cổ điển khác nhau để đo C_P : đo điện đối với chất lỏng, đo điện ở chế độ dừng đối với các chất lỏng và chất khí, và phương pháp hỗn hợp đối với chất rắn.

1.2.2. Các giới hạn của mô hình chất lưu lí tưởng

Các kết quả (hình 3) cho thấy đối với khí lưỡng nguyên tử, có những sai lệch đo được so với mô hình khí lí tưởng. Lượng

$\frac{C_{P,m}}{R}$ có thể viết dưới dạng:

$$\frac{C_{P,m}}{R} = a + bT + cT^2,$$

đối với áp suất gần áp suất khí quyển và trong khoảng nhiệt độ [300K; 1500K].

Chúng ta thấy rằng khí lưỡng nguyên tử có nhiệt dung phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất chất khí. Mặt khác, thí nghiệm

chứng tỏ rằng, trái với mô hình khí lí tưởng, tỉ số $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ là

hàm của áp suất.

Đối với nhiệt độ 25°C bảng bên đây (hình 4) cho những giá trị của γ dưới dạng:

$$\gamma = a + bP \text{ với } P \text{ tính ra bar.}$$

Như vậy ở 25 bar, $\gamma_{Ar} = 1,755$, thay cho 1,667 đối với khí lí tưởng đơn nguyên tử và $\gamma_{N_2} = 1,456$ thay cho 1,4 đối với khí lí lưỡng nguyên tử.

Tất cả các kết quả thực nghiệm trình bày ở đây cho thấy rằng chất lưu, nói chung, không có các tính chất như là khí lí tưởng.

Như vậy ta phải tìm cách biểu diễn các hàm trạng thái U, H, S đối với các mô hình chất lưu nói ở trên.

Khí	a	$10^3 b$ (K ⁻¹)	$10^6 c$ (K ⁻²)
Khí lí tưởng hai nguyên tử	3,5	0	0
H ₂	3,495	-0,101	0,243
N ₂	3,247	0,712	-0,041
O ₂	3,068	1,638	-0,512
Cl ₂	3,813	1,220	-0,486
Br ₂	4,240	0,490	-0,179

Hình 3.

Khí	a	$10^4 b$ (bar ⁻¹)
Khí lí tưởng một nguyên tử	1,667	0
He	1,667	2
Ar	1,667	35,3
Khí lí tưởng hai nguyên tử	1,4	0
H ₂	1,405	2,5
N ₂	1,401	22,1

Hình 4.

2 Các hệ số nhiệt của một chất lưu thuần nhất

2.1. Các định nghĩa

Trạng thái cân bằng của hệ chất lưu đồng nhất khép kín có thể mô tả bởi hai biến số độc lập. Thật vậy ba biến số thông thường P, V và T liên hệ với nhau bằng phương trình trạng thái

$$f\left(P, \frac{V}{n}, T\right) = 0 \text{ của chất lưu.}$$

2.1.1. Nhiệt dân nở đẳng nhiệt l_v

Chúng ta sẽ biểu diễn biến thiên vi phân của hàm trạng thái U và S theo các biến số (T , V)

- Biến thiên nguyên tố của entropi là:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (1)$$

- Mặt khác

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad \text{vậy} \\ dU &= C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \end{aligned} \quad (2)$$

theo định nghĩa nhiệt dung đẳng tích.

- Đồng nhất thức nhiệt động học $dU = TdS - PdV$ cho phép từ phương trình (2) viết:

$$\begin{aligned} dS &= C_V \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \\ &= C_V \frac{dT}{T} + l_v \frac{dV}{dT}. \end{aligned} \quad (3)$$

- Đồng nhất (1) và (3) :

$$C_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

và

$$l_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (5)$$

Mỗi đại lượng xuất hiện ở (4) và (5) là một hệ số nhiệt của chất lưu nghiên cứu.

Nhiệt dung đẳng tích của chất lưu đồng nhất mà ta nghiên cứu là:

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

Nhiệt dân nở đẳng nhiệt là đại lượng:

$$l_v = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T.$$

Hơn nữa:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{l_v}{T} dT.$$

Chú ý:

- Tên gọi "các hệ số nhiệt lượng" là rút ra từ hệ thức $\delta Q_{rev} = TdS$, nó dẫn đến $C_V dT = \delta Q_{rev}$ đối với một biến đổi nguyên tố đẳng tích thuận nghịch và $l_V dV = \delta Q_{rev}$ đối với biến đổi nguyên tố đẳng nhiệt thuận nghịch (từ đó có tên l_V).
- Các đơn vị của các hệ số này là $J.K^{-1}$ đối với C_V , và Pa đối với l_V . Chú ý rằng l_V là một đại lượng cường tính trong lúc đó C_V là đại lượng quảng tính.
- Hệ số l_V được viết là l trong nhiều sách.

2.1.2. Nhiệt nén đẳng nhiệt l_P

Bây giờ ta biểu diễn biến thiên nguyên tố của các hàm trạng thái H và S theo các biến (T, P) .

- Biến thiên nguyên tố của entropi là:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (6)$$

- Mặt khác

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP, \text{ vậy :}$$
$$dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP, \quad (7)$$

theo định nghĩa nhiệt dung đẳng áp.

- Nhờ dùng entanpi có thể viết đồng nhất thức nhiệt động học thành:

$$dU = TdS - PdV, \text{ vậy } d(H - PV) = TdS - PdV,$$

đơn giản hoá biểu thức đó, ta được: $dH = TdS + PdV$;

và như vậy:

$$dS = C_P \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP = C_P \frac{dT}{T} + l_P \frac{dP}{T}. \quad (8)$$

$$\text{Đồng nhất (6) và (8): } C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (9)$$

$$\text{và } l_P = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T. \quad (10)$$

Mỗi đại lượng xuất hiện ở (9) và (10) lại là một hệ số nhiệt lượng của chất lưu ta nghiên cứu.

Nhiệt dung đẳng áp của chất lưu đồng nhất ta nghiên cứu là:

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

Nhiệt lượng nén đẳng nhiệt là đại lượng:

$$l_P = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T.$$

Hơn nữa:

$$dS = \frac{C_P}{T} dT + \frac{l_P}{T} dP.$$

Chú ý:

- Tên gọi "các hệ số nhiệt lượng" ở đây rút ra từ hệ thức $\delta Q_{rev} = T dS$ dẫn đến $C_P dT = \delta Q_{rev}$ đối với biến đổi nguyên tố đẳng tích thuận nghịch, và $l_P dP = \delta Q_{rev}$ đối với biến đổi nguyên tố đẳng áp thuận nghịch (từ đó có tên l_P).
- Các đơn vị của các hệ số này là $J.K^{-1}$ đối với C_P và m^3 đối với l_P .
- Chú ý rằng trong nhiều sách hệ số l_P được kí hiệu là h hay k . Chúng tôi muốn tránh hai kí hiệu này; h dành cho entanpi riêng và k đôi khi là kí hiệu hằng số BOLTZMANN k_B .

2.1.3. Các biểu thức vi phân của U và S

Bây giờ chúng ta xét đến các biểu thức vi phân của hàm trạng thái:

Các biến (T, V):

$$dU = C_V dT + (l_V - P) dV \quad (11); \quad \text{và} \quad dS = C_V \frac{dT}{T} + l_V \frac{dV}{T} \quad (12)$$

Các biến (T, P):

$$dH = C_P dT + (l_P + V) dP \quad (13); \quad \text{và} \quad dS = C_P \frac{dT}{T} + l_P \frac{dP}{T} \quad (14)$$

Chỉ còn phải liên kết bốn hệ số cho phương trình trạng thái.

2.2. Các hệ thức CLAPEYRON

Định lí SCHWARTZ (xem giáo trình Toán) là điều kiện cần và đủ trong trường hợp các hàm dùng trong giáo trình này, để cho một vi phân là vi phân toàn phần chính xác. Theo yêu cầu quy định thì, nếu các đạo hàm bậc hai chéo nhau của một hàm là bằng nhau không kể thứ tự đạo hàm, thì vi phân của nó là toàn phần, và ngược lại.

2.2.1. Các biến (T, V)

Chúng ta diễn giải điều kiện trên bởi vì theo hai nguyên lý đU và đS là những vi phân toàn phần:

Đối với hàm trạng thái $U(T, V)$ và $S(T, V)$, định lý SCHWARTZ biểu thị bằng hai hệ thức

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V = \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T \quad \text{và} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V = \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T.$$

Áp dụng (11) và (12) ta có:

$$\left[\frac{\partial(l_V - P)}{\partial T} \right]_V = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T \quad \text{và} \quad \left[\frac{\partial \left(\frac{l_V}{T} \right)}{\partial T} \right]_V = \left(\frac{\partial \left(\frac{C_V}{T} \right)}{\partial V} \right)_T,$$

$$\text{vậy:} \quad \left(\frac{\partial l_V}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T \quad \text{và} \quad \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l_V}{\partial T} \right)_V - \frac{l_V}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T,$$

$$\text{hay còn có:} \quad \left(\frac{\partial l_V}{\partial T} \right)_V - \frac{l_V}{T} = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T.$$

$$\text{Khử} \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T, \quad \text{ta có:}$$

$$l_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (15)$$

sau đó, dùng (12) và (15):

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V,$$

cuối cùng ta có:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V. \quad (16)$$

Các hệ thức:

$$l_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

là các hệ thức CLAPEYRON với các biến là T và V đối với chất lưu đồng nhất.

Những hệ thức này cho phép tìm l_V và sự phụ thuộc vào thể tích của C_V chỉ cần biết được phương trình trạng thái của chất lưu.

Áp dụng 1

1) Cho biểu thức của l_v và $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T$ đối với:

a) khí lí tưởng;

b) khí tuân theo phương trình trạng thái:

$$P(V - nb) = nRT;$$

ở đây b là hằng số

2) Suy ra các biểu thức của dU và dS theo các biến (T, V) đối với hai khí này.

Biểu diễn $U(T, V)$ và $S(T, V)$; ta xem trạng thái gốc có các giá trị U_0 và S_0 đối với cặp (T_0, V_0) . Giả thiết C_v độc lập với T .

1) a) Áp dụng hệ thức CLAPEYRON thứ nhất, ta được:

$$l_v = T \left[\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V} \right)}{\partial T} \right]_V = \frac{nRT}{V} = P,$$

vậy $l_v = P$.

Mặt khác:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = T \left[\frac{\partial^2 \left(\frac{nR}{V} \right)}{\partial T^2} \right]_V = 0.$$

Đối với khí lí tưởng, C_v chỉ phụ thuộc nhiệt độ. Ta lại tìm được định luật JOULE thứ nhất.

$$b) \quad l_v = T \left[\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V-nb} \right)}{\partial T} \right]_V = \frac{nRT}{V-nb} = P, \text{ vậy:}$$

$$l_v = P.$$

Cũng vậy:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = T \left[\frac{\partial^2 \left(\frac{nR}{V-nb} \right)}{\partial T^2} \right]_V = 0.$$

C_v như vậy chỉ là hàm của nhiệt độ. Chất khí này cũng tuân theo định luật JOULE thứ nhất.

2) Từ những kết quả trước suy ra:

$$dU = C_v dT \quad \text{và} \quad dS = C_v \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T}.$$

Lấy tích phân, chú ý đến những chỉ dẫn đã nêu:

• đối với khí lí tưởng.

$$U(T, V) = U_0 + C_v(T - T_0)$$

$$\text{và} \quad S(T, V) = S_0 + C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0};$$

• đối với khí thực:

$$U(T, V) = U_0 + C_v(T - T_0)$$

$$\text{và} \quad S(T, U) = S_0 + C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \left(\frac{V-nb}{V_0-nb} \right).$$

Đối với $b = 0$, chúng ta tìm được đúng những kết quả trước đây.

► Để luyện tập: Bài tập 2A

2.2.2. Các biến số (T, P)

Bây giờ chúng ta dùng điều kiện nói lên là dH và dS , theo hai nguyên lý, là những vi phân toàn phần.

Đối với những hàm trạng thái $H(T, P)$ và $S(T, P)$ định lý SCHWARTZ được thể hiện bởi hai hệ thức:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right]_P = \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right]_T \quad \text{và} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right]_P = \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right]_T.$$

Áp dụng (13) và (14) ta được:

$$\left[\frac{\partial(l_P + V)}{\partial T} \right]_P = \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T \quad \text{và} \quad \left[\frac{\partial \left(\frac{l_P}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = \left[\frac{\partial \left(\frac{C_P}{T} \right)}{\partial P} \right]_T,$$

$$\text{vậy} \quad \left(\frac{\partial l_P}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T \quad \text{và} \quad \frac{1}{T} \left(\frac{\partial l_P}{\partial T} \right)_P - \frac{l_P}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T,$$

$$\text{hay còn được:} \quad \left(\frac{\partial l_P}{\partial T} \right)_P - \frac{l_P}{T} = \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T.$$

Khử $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T$, ta được:

$$l_P = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (17)'$$

Rồi sử dụng (13) và (17) ta có:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

cuối cùng ta được:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P. \quad (18)$$

Các hệ thức $l_P = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ và $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$ là

các hệ thức CLAPEYRON với các biến là T và P đối với một chất lưu đồng nhất.

Các hệ thức này cho phép tìm l_P và sự phụ thuộc theo áp suất của C_P mà chỉ cần biết phương trình trạng thái của chất lưu.

Áp dụng 2

1) Cho biểu thức l_p và

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

đối với:

a) Khí lí tưởng;

b) Khí theo đúng phương trình trạng thái $P(V - nb) = nRT$ ở đây b là đại lượng không đổi.

2) Suy ra các biểu thức của dH và dS với các biến (T, P) của hai khí này. Viết biểu thức $H(T, P)$ và $S(T, P)$; ta xem trạng thái gốc là giá trị H_o và S_o của cặp (T_o, P_o) . Giả thiết C_p độc lập với T .

1) a) Áp dụng hệ thức CLAPEYRON thứ nhất ta được:

$$l_p = -T \left[\frac{\partial \left(\frac{nRT}{P} \right)}{\partial T} \right]_P = -\frac{nRT}{P} = -V$$

Vậy $l_p = -V$.

Mặt khác:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = -T \left[\frac{\partial^2 \left(\frac{nR}{P} \right)}{\partial T^2} \right]_P = 0.$$

C_p như vậy chỉ là hàm của nhiệt độ như là ở khí lí tưởng. Chúng ta lại tìm thấy định luật JOULE thứ hai.

$$\begin{aligned} \text{b) } l_p &= -T \left[\frac{\partial \left(\frac{nRT}{P} + nb \right)}{\partial T} \right]_V = -\frac{nRT}{P} = \\ &= -V + nb, \end{aligned}$$

vậy $l_p = nb - V$.

$$\begin{aligned} \text{Cũng vậy, } \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \\ &= T \left[\frac{\partial^2 \left(\frac{nR}{P} + nb \right)}{\partial T^2} \right]_P = 0 \end{aligned}$$

C_p là hàm chỉ của nhiệt độ.

Tuy nhiên $l_p + V = nb \neq 0$ và chất khí không tuân theo định luật JOULE thứ hai.

2) Người ta rút ra từ những kết quả trên là $dH = C_p dT$ đối với khí lí tưởng và $dH = C_p dT + nb dP$ đối với khí thực.

Hơn nữa, $dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$ bất luận là khí gì.

Như vậy bằng cách lấy tích phân chú ý đến những chỉ dẫn đã nêu trong đề bài:

• đối với khí lí tưởng:

$$H(T, P) = H_o + C_p(T - T_o)$$

$$\text{và } S(T, P) = S_o + C_p \ln \frac{T}{T_o} - nR \ln \left(\frac{P}{P_o} \right);$$

• đối với khí thực:

$$H(T, P) = H_o + C_p(T - T_o) + nb(P - P_o)$$

$$\text{và } S(T, P) = S_o + C_p \ln \left(\frac{T}{T_o} \right) - nR \ln \left(\frac{P}{P_o} \right).$$

Chú ý: H là hàm của P đối với khí thứ hai, khí này không tuân theo định luật JOULE thứ hai. Dù sao, chỉ có khí lí tưởng tuân theo hai định luật của JOULE (xem các ứng dụng 1 và 4).

2.3. Hệ thức MAYER

Vi phân của entropi với các biến (T, V) được viết là:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + l_V \frac{dV}{T}.$$

Mặt khác V là một hàm của T và P vì đối với một chất lưu đồng nhất cả hai biến này là độc lập (điều này nghiệm đúng ở

phương trình trạng thái $f\left(P, \frac{V}{n}, T\right) = 0$), vậy:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP,$$

từ đó

$$dS = \left[\frac{C_V}{T} + \frac{l_V}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \frac{l_V}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T dP.$$

Đem đồng nhất với biểu thức của dS theo các biến (T, P):

$$dS = C_P \frac{dT}{T} + l_P \frac{dP}{T},$$

ta có hệ thức liên hệ C_P và C_V nó tổng quát hơn hệ thức đã được gặp đối với khí lí tưởng.

Đối với một chất lưu đồng nhất, hiệu các nhiệt dung đẳng áp và đẳng tích được cho bởi hệ thức MAYER:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (19)$$

Chú ý rằng hiệu $C_P - C_V$ này luôn luôn dương. Biết rằng có hệ thức $f\left(P, \frac{V}{n}, T\right) = 0$, ta có thể viết:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V} = - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2, \text{ nó có dấu của } -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Ta biết rằng ở nhiệt độ không đổi thể tích giảm khi áp suất tăng, đại lượng này đúng là dương.

Áp dụng 3

Viết hệ thức MAYER đối với khí lí tưởng và đối với khí đã nghiên cứu trong hai áp dụng trên.

Đối với khí lí tưởng:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \frac{nR}{P} \cdot \frac{nR}{V} = nR,$$

vậy $C_{p,m} - C_{v,m} = R$,

đây là hệ thức MAYER đã thấy ở chương 5.

Đối với khí thực, phương trình trạng thái:

$$P(V - nb) = nRT :$$

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \frac{nR}{P} \cdot \frac{nR}{V - nb} \\ &= T \frac{V - nb}{T} \cdot \frac{nR}{V - nb} = nR. \end{aligned}$$

Ta lại tìm thấy cùng một kết quả đối với chất khí này cũng như đối với khí lí tưởng.

Như vậy, chúng ta đã có tất cả các hệ thức cho phép biểu diễn các hàm U , H và S theo các biến (T, V) hay (T, P) đối với một chất lưu đồng nhất không lí tưởng.

Cách biểu diễn trên chỉ xuất phát duy nhất từ chỗ biết C_p và phương trình trạng thái của chất lưu, chúng có thể trực tiếp được xác định từ thực nghiệm. Thật vậy, trong các hệ thức (15) và (19) chỉ có các đạo hàm riêng của các thông số trạng thái của hệ (P, V, T) .

Chú ý: Biết C_p có nghĩa là chúng ta phải có hàm $C_p(T)$ hàm này có thể có được từ thực nghiệm (§1.2).

3 Áp dụng cho các quá trình dẫn

Ở mục cuối này chúng ta quan tâm đến việc ứng dụng những kết quả về quá trình dẫn của JOULE-GAY-LUSSAC và của JOULE-THOMSON mà chúng ta đã trình bày những đặc điểm ở cuối chương 5.

3.1. Sự dẫn JOULE - GAY - LUSSAC

Chúng ta xét một chất lưu bị một sự dẫn vi phân JOULE-GAY-LUSSAC đẳng năng.

Đối với một sự dẫn vi phân này thì $dU = 0$, và ta vừa thấy là:

$$dU = C_v dT + (l_v - P) dV, \quad \text{với } l_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Vậy, đối với sự giãn nở này, ta có:

$$0 = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV.$$

Biến thiên nhiệt độ tương ứng với biến đổi đó là:

$$dT = - \frac{P}{C_V} \left[\frac{T}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - 1 \right] dV.$$

Hệ số $\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ đặc trưng cho biến thiên tương đối của áp suất

đối với nhiệt độ khi có một biến đổi vi phân đẳng tích; đó là một đặc trưng *nhiệt đàn hồi* của chất lưu nghiên cứu. Người ta kí hiệu nó là β .

Đại lượng này xác định được bằng thực nghiệm nhờ những nghiên cứu đã đề cập đến ở §1.1.

Đối với sự giãn nở vi phân JOULE-GAY-LUSSAC biến thiên nhiệt độ của chất lưu đồng nhất cho bởi:

$$dT = - \frac{P}{C_V} (\beta T - 1) dV,$$

ở đây $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ là hệ số giãn nở đẳng tích của chất lưu.

Vậy phép đo thực nghiệm độ biến thiên nhiệt độ trong sự giãn nở cho phép khẳng định các kết quả lí thuyết hay thực nghiệm có được mặt khác ở chất lưu.

Áp dụng 4

1) Chứng tỏ rằng đối với khí lí tưởng biến thiên nhiệt độ trong sự giãn nở vi phân JOULE-GAY-LUSSAC là bằng không.

2) Xét một chất khí theo đúng phương trình VAN DER WAALS. Năm mol của khí này bị giãn nở đẳng năng từ thể tích $V_1 = 20 \text{ dm}^3$ đến thể tích $5V_1$. Hãy tính biến thiên nhiệt độ tương ứng.

Cho biết: $a = 0,138 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-1}$;

$b = 3,18.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$; $C_{V,m} = 20,8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1) Đối với khí lí tưởng ta đã biết $\beta = \frac{1}{T}$,

từ đó $\Delta T = 0$. Kết quả này chúng ta đã biết và được tổng quát hoá ra cho tất cả các chất khí tuân theo định luật JOULE thứ nhất. Như vậy khí nghiên cứu trong các áp dụng trước: $P(V - nb) = nRT$, tuân theo định

luật này; Hệ số β của nó có giá trị $\frac{1}{T}$ và biến thiên theo nhiệt độ là bằng không.

2) Viết biểu thức của P , sau đó tính β .

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad \text{và} \quad \beta = \frac{1}{PT} \left(P + \frac{n^2a}{V^2} \right).$$

$$\text{Vậy} \quad \beta = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{n^2a}{PV^2} \right).$$

Dùng hệ thức đã chứng minh ở trên, ta được:

$$dT = -\frac{P}{C_V} \frac{n^2a}{PV^2} dV,$$

$$\text{vậy} \quad dT = \frac{na}{C_{V,m}} \left(-\frac{dV}{V^2} \right) = \frac{na}{C_{V,m}} d\left(\frac{1}{V}\right);$$

giả thiết $C_{V,m}$ không đổi, tích phân ta được:

$$\Delta T = \frac{na}{C_{V,m}} \Delta\left(\frac{1}{V}\right) = -1,33K.$$

3.2. Sự dẫn JOULE - THOMSON

3.2.1. Biểu thức của dT

Xét chất lưu chịu một sự dẫn vi phân JOULE-THOMSON đẳng entanpi. Đối với dẫn vi phân $dH = 0$ hay

$$dH = C_p dT + (l_p + V) dP, \quad \text{với:}$$

$$l_p = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P;$$

vậy đối với sự dẫn này:

$$0 = C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \right] dP.$$

Biến thiên nhiệt độ tương ứng biến đổi này là:

$$dT = \frac{V}{C_p} \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - 1 \right] dP.$$

Hệ số $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ đặc trưng cho biến đổi tương đối của thể tích

đối với nhiệt độ khi có biến đổi vi phân đẳng áp. Giống như β , đó là một hệ số nhiệt đàn hồi của chất lưu nghiên cứu, đo được bằng thực nghiệm. Hệ số dẫn nở đẳng áp đó của chất lưu được kí hiệu là α :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Đối với sự dẫn nở vì phân JOULE-THOMSON, biến thiên nhiệt độ của chất lưu đồng nhất được cho bởi:

$$dT = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1) dP,$$

ở đây $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ là hệ số dẫn nở đẳng áp của chất lưu.

► Để luyện tập: bài tập 1.

3.2.2. Nhiệt độ (nghịch) đảo - hiệu ứng JOULE-THOMSON

Đại lượng $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1)$ được gọi là hệ số JOULE-THOMSON

và kí hiệu là μ , μ có thể là dương hay âm tùy theo dấu của $(\alpha T - 1)$.

Nếu khí mà ta làm dẫn *ban đầu* ở nhiệt độ T sao cho $T < \frac{1}{\alpha}$,

biến thiên nhiệt độ quan sát được trong quá trình dẫn là âm và biến thiên này là làm lạnh. Nếu không, chất khí sẽ nóng lên trong quá trình dẫn đẳng entanpi này.

Nhiệt độ T_i sao cho $\mu = 0$ được gọi là *nhiệt độ (nghịch) đảo* chất khí nghiên cứu.

Chú ý:

Đối với khí lí tưởng, $\mu = 0$ vì khí tuân theo định luật JOULE thứ hai: entanpi của nó chỉ phụ thuộc vào T .

Sự hạ nhiệt độ khi $T < T_i$ có tên là hiệu ứng JOULE-THOMSON. Nó có ý nghĩa lịch sử và thực tiễn rất cơ bản. Như chúng ta đã biết, sự hoá lỏng khí thực hiện được là nhờ áp dụng hiệu ứng đó (N_2 và O_2 vào năm 1883; H_2 vào năm 1898; He vào năm 1908). Mặt khác các ứng dụng thực tiễn của nhiệt độ thấp là rất phong phú (xem chương 6, §6).

► Để luyện tập: bài tập 2B.

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ CÁC HỆ SỐ NHIỆT LƯỢNG

- $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ là nhiệt dung đẳng tích của chất lưu thuần nhất nghiên cứu.

Đó là đại lượng quảng tính, tính ra $J.K^{-1}$.

- Đại lượng $l_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ là nhiệt giãn nở đẳng nhiệt. Đó là đại lượng cường tính và tính ra Pa.

- $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ là nhiệt dung đẳng áp của chất lưu thuần nhất. Đó là đại lượng quảng tính, tính ra $J.K^{-1}$.

- Đại lượng $l_P = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$ là nhiệt nén đẳng nhiệt. Đó là đại lượng cường tính, tính ra m^3 .

■ CÁC BIỂU THỨC VI PHÂN CỦA U VÀ S

- Theo biến số (T, V) :

$$dU = C_V dT + (l_V - P)dV \text{ và } dS = C_V \frac{dT}{T} + l_V \frac{dV}{T}.$$

- Theo biến số (T, P) :

$$dH = C_P dT + (l_P + V)dP \text{ và } dS = C_P \frac{dT}{T} + l_P \frac{dP}{T}.$$

■ CÁC HỆ THỨC CLAPEYRON

- Đối với các hàm trạng thái $U(T, V)$ và $S(T, V)$, định lý SCHWARTZ thể hiện thành hai hệ thức:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V = \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T \quad \text{và} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V = \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T.$$

Các hệ thức

$$l_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$$

là các hệ thức CLAPEYRON với biến là T và V đối với chất lưu đồng nhất.

Các hệ thức này cho phép tìm được l_V và sự phụ thuộc của C_V vào thể tích mà chỉ cần biết phương trình trạng thái của chất lưu.

- Đối với các hàm trạng thái $H(T, P)$ và $S(T, P)$ định lý SCHWARTZ thể hiện thành hai hệ thức:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right]_P = \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right]_T \quad \text{và} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right]_P = \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right]_T.$$

Các hệ thức:

$$l_p = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p$$

là các hệ thức CLAPEYRON với các biến là T và P đối với các chất lưu đồng nhất.

Các hệ thức này cho phép tìm l_p và sự phụ thuộc vào áp suất của C_p mà chỉ cần biết phương trình trạng thái của chất lưu.

- Đối với chất lưu đồng nhất, hiệu nhiệt dung đẳng áp và đẳng tích được tính theo hệ thức MAYER:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v.$$

■ ÁP DỤNG CHO CÁC QUÁ TRÌNH DẪN

- Đối với sự dẫn vi phân JOULE-GAY-LUSSAC biến thiên nhiệt độ của chất lưu đồng nhất được cho bởi:

$$dT = -\frac{P}{C_v} (\beta T - 1) dV,$$

ở đây $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ là hệ số dẫn đẳng tích của chất lưu.

- Đối với sự dẫn vi phân JOULE-THOMSON, biến thiên nhiệt độ của chất lưu đồng nhất được cho bởi:

$$dT = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1) dP,$$

ở đây $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ là hệ số dẫn nở đẳng áp của chất lưu.

CÁC BÀI TẬP

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Sự dẫn JOULE-THOMSON của chất khí gồm các quả cầu cứng

Ở bài tập này ta chú ý đến chất khí mô tả bởi phương trình trạng thái :

$$P(V - nb) = nRT \text{ với } b = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Chất khí này bị dẫn JOULE-THOMSON từ $P_1 = 5 \text{ bar}$ đến áp suất $P_2 = 1 \text{ bar}$.

1) Viết biểu thức của hệ số JOULE-THOMSON của chất khí này.

2) Tính biến thiên nhiệt độ do dẫn nở tạo ra.

Cho biết: $C_{p,m} = 36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

3) Tính giá trị của biến thiên entropi theo mol trong quá trình dẫn đó ($T_1 = 300 \text{ K}$).

2 Nghiên cứu khí VAN DER WAALS

Ta quan tâm đến khí dioxy O_2 mà người ta mô tả, trong những điều kiện thực nghiệm được chọn, bởi phương trình VAN DER WAALS với:

$$10^3 a = 138 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ và } 10^5 b = 3,18 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Hai phần của bài tập này độc lập với nhau.

A) Các hàm trạng thái với biến (T, V) - làm lạnh đẳng entropi.

1) Biểu diễn hệ số nhiệt l_v đối với khí VAN DER WAALS theo hàm của P, V, n và a.

2) Chứng tỏ rằng nhiệt dung mol $C_{v,m}$ của chất khí không phụ thuộc thể tích.

3) Từ những câu hỏi trên suy ra các biểu thức của các vi phân dU và dS theo các biến (T, V).

4) Người ta thực hiện sự dẫn đẳng entropi 2 mol của khí đó từ trạng thái đầu ($T_1 = 450 \text{ K}$, $V_1 = 0,1 \text{ dm}^3$) đến trạng thái cuối $V_2 = 0,2 \text{ dm}^3$. Tính biến thiên nhiệt độ tương ứng.

$$\text{Cho biết : } \frac{R}{C_{v,m}} = 0,4.$$

B) Hiệu ứng JOULE-THOMSON

Ta xét một mol của chất khí nói ở phần trên.

1) Viết α , hệ số dẫn nở đẳng áp dưới dạng

$$\alpha = \frac{1}{T} f(T, V).$$

2) Từ đó suy ra biểu thức của hệ số làm lạnh (hay làm nóng) đẳng entanpi μ đối với khí VAN DER WAALS.

3) Tìm biểu thức của nhiệt độ (nghịch) đảo của chất khí này phụ thuộc V, a, b và R. Tìm biểu thức tính của $T_i = f(V)$ đối với dioxy.

4) Vẽ đường cong $PV = f(P)$ đối với khí này khi $T = T_i$. Kết luận về hai vùng giới hạn bởi đường cong này.

3 Nghiên cứu một thanh kim loại

Ở bài tập này ta xét đến một thanh kim loại bị kéo. Có thể chứng tỏ rằng đối với hệ kiểu này có thể xem xét tương tự như ở các thí dụ đã xem xét trước đây.

Ta xét mô hình thanh đặc, đồng nhất tiết diện không đổi và hoàn toàn đàn hồi.

Các thông số trạng thái của hệ này là:

- sự kéo F tác dụng lên thanh;
- nhiệt độ T của thanh;
- chiều dài L của thanh.

Các thông số này liên hệ với nhau bằng phương trình trạng thái $g(L, F, T) = 0$ có thể tìm bằng thực nghiệm và tương tự như phương trình trạng thái của chất lưu đồng nhất.

A) Phương trình trạng thái của thanh

1) Định nghĩa hệ số nhiệt đàn hồi kí hiệu là λ , tương đương với hệ số α ở chất lưu.

2) Xác định hệ số k nói lên tính chất nhiệt đàn hồi của dây ở nhiệt độ không đổi.

3) Giả thiết rằng các hệ số này là không đổi trong những điều kiện thực nghiệm đã chọn, tìm phương trình trạng thái của thanh với $T = T_0$ và $L = L_0$ khi không kéo.

B) Kéo đẳng entropi

Bây giờ chúng ta xét entropi và entanpi của thanh có khối lượng m với các biến (T, F) .

1) Xác định các hệ số nhiệt C_F và l_F của thanh tương tự như các hệ số C_P và l_P .

2) Biết rằng công vi phân khi kéo dẫn là thuận nghịch được viết là: $\delta W_{\text{rev}} = FdL$ viết đồng nhất thức nhiệt động học của thanh.

3) Suy ra định nghĩa entanpi của thanh và biểu thức vi phân của nó.

4) a) Chứng tỏ rằng $l_F = T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F$ và biểu diễn l_F theo hàm của T, L và λ .

b) Tìm $dS(T, F)$ rồi dùng phương trình trạng thái, tìm $dS(T, L)$.

c) Thực hiện phép kéo đẳng entropi đối với thanh, xuất phát từ trạng thái $(T_0, L_0, F = 0)$. Biểu diễn ΔT theo hàm của $\Delta L, m, k, C_F, \lambda$ và T_0 . Tính bằng số giá trị của ΔT biết rằng thanh dài ra một centimet khi bị biến đổi.

d) Xác định trạng thái cuối thanh.

Cho biết: $T_0 = 300K$; $L_0 = 1m$; $m = 10g$; $\lambda = 10^{-5}K^{-1}$; $k = 5.10^{-6}Pa.m^{-2}$ và $C_F = mc_F$ với $c_F = 460 J.kg^{-1}.K^{-1}$.

Giả thiết c_F không đổi trong vùng nhiệt độ tương ứng.

LỜI GIẢI

1) Trực tiếp dùng các kết quả ở chương cuối của giáo trình.

1) Hệ số α tính ra là:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{nb}{V} \right).$$

$$\text{Vậy } \mu = \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1) = \frac{V}{nC_{P,m}} \left(-\frac{nb}{V} \right), \text{ còn}$$

$$\mu = \frac{-b}{C_{P,m}} = -0,12 K.bar^{-1}$$

2) Vì $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$ và vì rằng khi dẫn nở JOULE-THOMSON entanpi không đổi

$$dT = \frac{-b}{C_{P,m}} dP \text{ và } \Delta T = \frac{-b}{C_{P,m}} \Delta P,$$

với giả thiết là $C_{P,m}$ không đổi trong khoảng nhiệt độ và áp suất tương ứng:

$$\Delta T = -0,5K.$$

Chú ý:

- Dùng hệ thức CLAPEYRON thứ hai với biến là (T, P) bạn đọc có thể chứng tỏ là C_P độc lập với P , mặt khác biến thiên nhiệt độ là rất ít. Cả hai kết quả này cho thấy giả thiết khi tính toán là đúng.

- Chất khí này không có nhiệt độ (nghịch) đảo, nó luôn luôn nóng lên bất luận nhiệt độ ban đầu như thế nào.

3) Chúng ta đã thấy trong áp dụng 3 rằng entropi của chất khí này viết dưới dạng:

$$S(T, P) = S_0 + C_P \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0},$$

vậy đối với một mol:

$$S_{mol}(T, P) = S_{0,mol} + C_{P,m} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0},$$

và trong trường hợp của chúng ta:

$$\Delta S_{mol} = C_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} = C_{P,m} \frac{\Delta T}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

chú ý rằng $\frac{\Delta T}{T_1} \ll 1$.

$$\text{vậy: } \Delta S_{mol} = 13,4 J.mol^{-1}.K^{-1}.$$

Chú ý: Biến thiên này rõ ràng là dương vì sự giãn là không thuận nghịch và đoạn nhiệt, vậy:

$$\Delta S = \mathcal{S}_{sinh ra} > 0 \text{ vì } \mathcal{S}_{trao đổi} = 0$$

Trong biến thiên entropi, số hạng áp suất là dương:

$$R \ln \frac{P_2}{P_1} = 13,2 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Còn số hạng nhiệt độ là âm (lạnh = tăng trật tự) nhưng rất yếu do T biến thiên ít.

2 A) 1) Dùng hệ thức CLAPEYRON với các biến số (T, V):

$$l_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{nR}{V-nb} \right) = P + n^2 \frac{a}{V^2}.$$

$$2) \text{ Hơn nữa: } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right) = T \left[\frac{\partial \left(\frac{nR}{V-nb} \right)}{\partial T} \right]_V = 0$$

Hệ số C_V như vậy chỉ là hàm của T .

$$3) \quad dU = C_V dT + (l_v - P) dV \text{ và}$$

$$dS = \left(\frac{C_V}{T} \right) dT + \left(\frac{l_v}{T} \right) dV$$

$$\text{hay} \quad l_v - P = \frac{n^2 a}{V^2}, \text{ vậy}$$

$$dU = C_V(T) dT + n^2 \frac{a}{V^2} dV,$$

$$dS = C_V(T) \frac{dT}{T} + \left(P + n^2 \frac{a}{V^2} \right) \frac{dV}{T}$$

$$\text{và} \quad dS = C_V(T) \frac{dT}{T} + T \left(\frac{nR}{V-nb} \right) \frac{dV}{T}.$$

Cuối cùng ta có:

$$dU = C_V(T) dT + n^2 \frac{a}{V^2} dV \quad \text{và}$$

$$dS = C_V(T) \frac{dT}{T} + \left(\frac{nR}{V-nb} \right) dV$$

4) Đối với sự giãn đẳng entropi $dS = 0$, từ đó tích phân hệ thức trên giữa trạng thái ban đầu và trạng thái cuối (giả thiết $C_{V,m}$ không đổi):

$$nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \left(\frac{V_2-nb}{V_1-nb} \right) = 0; \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_{V,m}} \ln \left(\frac{V_2-nb}{V_1-nb} \right)$$

$$T_2 = 265 \text{ K}.$$

Chú ý:

Đối với khí lí tưởng trong cùng các điều kiện, phép tính cho ta:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = -\frac{R}{C_{V,m}} \ln \frac{V_2}{V_1} = 341 \text{ K}.$$

Kết quả này khác đáng kể so với kết quả trước.

B) Lấy đạo hàm theo áp suất không đổi của phương trình VAN DER WAALS đối với một mol ta có:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\frac{R}{V-b}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}}$$

$$\text{Vậy } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{\frac{R}{V-b}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} = \frac{\frac{R}{V-b}}{\frac{RVT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}$$

$$\text{Ta có: } \alpha = \frac{f(V,T)}{T} \quad \text{với } f(V,T) = \frac{\frac{R}{V-b}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{TV^2}}$$

Chú ý:

Hàm $f(T, V)$ cho thấy sự sai lệch với trường hợp khí lí tưởng, ở đó $\alpha = \frac{1}{T}$.

2) Biểu thức của μ có trong giáo trình:

$$\mu = \frac{V}{C_{P,m}} (\alpha T - 1) = \frac{V}{C_{P,m}} [f(T, V) - 1].$$

Phép tính đưa đến kết quả:

$$\mu = \frac{V}{C_{P,m}} \frac{\frac{2a}{TV^2} - \frac{Rb}{(V-b)^2}}{\frac{RV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{TV^2}}.$$

3) Nhiệt độ nghịch đảo tương ứng $\mu = 0$ nghĩa là $\alpha = \frac{1}{T_i}$ (chất khí đối với cặp $[T_i, V(T_i)]$ này có tính chất như là khí lí tưởng. Bằng cách cho tử số của phân số trên bằng không, ta có:

$$\frac{2a}{T_i V^2} = \frac{Rb}{(V-b)^2} \text{ và } T_i = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2.$$

Như vậy đối với O_2 : $T_i = 1,043 \left(1 - \frac{0,0318}{V}\right)^2$.

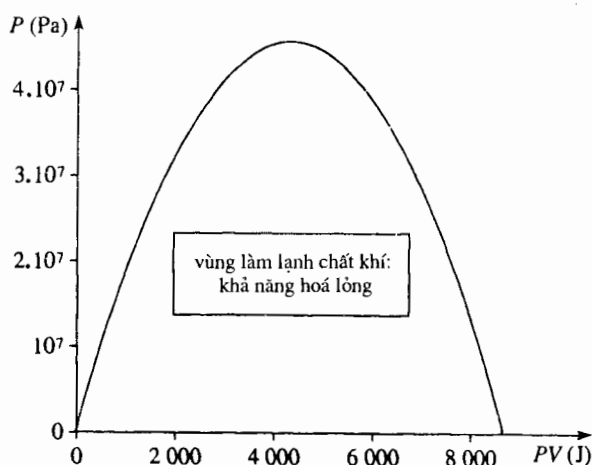
Với T tính ra K và V tính ra dm^3 .

4) Thay biểu thức của T_i trong phương trình VAN DER WAALS ta có

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{2a}{bV^2}(V-b), \text{ vậy } P = \frac{2a}{bV} - \frac{3a}{V^2} = \frac{a}{V} \left(\frac{2}{b} - \frac{3}{V}\right).$$

$$P = \frac{a}{V} \left(\frac{2}{b} - \frac{3}{V}\right) \text{ và } PV = \frac{a}{b} \left(2 - \frac{3b}{V}\right)$$

Ta có thể vẽ tích PV phụ thuộc vào P .



Đường cong có được là một parabolon trục

$$PV = \frac{a}{b} = 4,34.10^3 \text{ J}.$$

Phương trình của nó là:

$$PV = y = \frac{a}{b} \left[2 - 3p \left(\frac{b}{y} \right) \right], \text{ còn có thể viết thành}$$

$$y^2 - \frac{2ay}{b} + 3aP = 0.$$

Sự làm lạnh xảy ra nếu μ dương, nghĩa là nếu $T < T_i$,

hay là khi $y^2 - \frac{2ay}{b} + 3aP < 0$, như vậy là khi điểm

biểu diễn nằm bên trong đường cong. Để hoá lỏng chất khí, phải xuất phát từ một trong các điểm đó.

3 A) 1) $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ mà thể tích của thanh có thể viết là $V = Ls$, s là tiết diện không đổi của thanh. Mặt khác, lực kéo tương tự với áp lực mà chất lưu chịu. Hệ số λ có thể viết là:

$$\lambda = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F.$$

Chú ý:

Hệ số định nghĩa như trên có tên gọi là hệ số giãn nở (hay kéo dài) tuyến tính khi lực kéo không đổi.

2) Ở đây cần xét chiều dài sợi dây biến đổi như thế nào lúc kéo đẳng nhiệt. Chúng ta phải đưa vào đạo hàm riêng phần của L đối với F khi T không đổi và chia cho chiều dài của thanh.

$$k = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial F} \right)_T$$

Chú ý:

• Hệ số này tương tự như hệ số nhiệt đàn hồi mà chúng ta không đề cập đến trong chương này:

$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, nó mô tả tính chịu nén đẳng nhiệt của chất lưu (xem chương 3).

• Nó có tên gọi là hệ số đàn hồi đẳng nhiệt của dây: người ta còn định nghĩa mô đun đàn hồi, hay còn gọi là mô đun YOUNG của thanh, như sau:

$$E = \frac{L}{s} \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_T, \text{ vậy } E = \frac{1}{ks}$$

3) Bằng cách dùng hai câu hỏi trên, chúng ta xem chiều dài của dây chỉ là hàm của sự kéo và của nhiệt độ $L(F, T)$, hay hơn nữa dL đúng là một vi phân toàn phần:

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dT + \left(\frac{\partial L}{\partial F} \right)_T dF = L\lambda dT + Lk dF.$$

$$\text{Vậy} \quad \left(\frac{\partial l_F}{\partial T} \right)_F - \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = \left(\frac{\partial C_F}{\partial F} \right)_T \quad \text{và}$$

$$\left[\frac{\left(\frac{\partial l_F}{\partial T} \right)_F}{T} \right] - \frac{l_F}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_F}{\partial f} \right)_T.$$

$$\text{Khử} \quad \left(\frac{\partial C_F}{\partial f} \right)_T, \text{ ta được: } l_F = T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F$$

Dùng định nghĩa của λ ta có: $l_F = \lambda TL$.

$$\text{b) } dS = C_F \frac{dT}{T} + \lambda TL \frac{dF}{T} = mc_F \frac{dT}{T} + \lambda L dF$$

vậy viết $\frac{dL}{L}$ theo hàm của dF và dT nhờ phương trình trạng thái:

$$dS = m \frac{c_F}{T} dT + \frac{\lambda}{k} (dL - \lambda L dT),$$

$$dS = \left(m \frac{c_F}{T} - \frac{\lambda^2}{k} \right) dT + \frac{\lambda dL}{k},$$

c) Thực hiện sự kéo thanh theo cách đẳng entropy xuất phát từ trạng thái $(T_o, L_o, F = 0)$. Ta có thể tích phân phương trình trên với lưu ý rằng $\Delta S = 0$ và giả thiết là ΔT là nhỏ so với T_o :

$$0 = \left(m \frac{c_F}{T_o} - \frac{\lambda^2}{k} \right) \Delta T + \frac{\lambda}{k} \Delta L,$$

$$\Delta T = - \left(\frac{\frac{\lambda}{k}}{m \frac{c_F}{T_o} - \frac{\lambda^2}{k}} \right) \Delta L = -1,3K.$$

d) Giá trị của tất cả các thông số đều biết trước trừ $f_{cuối}$. Chỉ cần viết phương trình trạng thái là đủ:

$$f_{cuối} = \frac{l}{k} \left(\ln \frac{L_{cuối}}{L_o} - \lambda \Delta T \right) = 2000N.$$

Có thể viết biểu thức trên thành: $\frac{dL}{L} = \lambda dT + k dF$

và lấy tích phân, chú ý đến các giả thiết và các giá trị gốc (T_o, L_o) , ta có:

$$L = L_o \exp[\lambda(T - T_o) + kF].$$

B) 1) Chúng ta có thể định nghĩa C_F và l_F như đã định nghĩa C_p và l_p xuất phát từ vi phân toàn phần của entropy. Thật vậy, đối với thanh có hai biến độc lập và nếu chúng ta chọn T và F :

$$C_F = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_F \quad \text{và} \quad l_F = T \left(\frac{\partial S}{\partial F} \right)_T.$$

2) $dU = \delta W + \delta Q = \delta W_{rév} + \delta Q_{rév}$ nếu như ta quan tâm đến biến đổi vi phân thuận nghịch; hay $\delta W_{rév} = FdL$ và $\delta Q_{rév} = TdS$, vậy:

$$dU = TdS - FdL.$$

$$3) dU = TdS + FdL = TdS - FdL - d(FL) + d(FL),$$

$$\text{vậy: } dU - d(FL) = TdS + FdL - FdL - LdF.$$

và nếu đưa vào hàm $H = U - FL$:

$$H = U - FL \text{ và } dH = TdS - LdF.$$

4) a) Ta phải viết dH và dS là những vi phân toàn phần và biểu diễn định lý SCHWARTZ đối với mỗi hàm đó:

$$\begin{aligned} dH = TdS - LdF &= T \left[\left(\frac{C_F}{T} \right) dT + \left(\frac{l_F}{T} \right) dF \right] - LdF \\ &= C_F dT + (l_F - L) dF \end{aligned}$$

(biểu thức này hoàn toàn tương tự như $dH = C_p dT + (l_p + V) dP$ nó có giá trị đối với chất lưu).

$$dS = \left(\frac{C_F}{T} \right) dT + \left(\frac{l_F}{T} \right) dF$$

$$\left[\frac{\partial(l_F - L)}{\partial T} \right] = \left(\frac{\partial C_F}{\partial F} \right)_T \quad \text{và} \quad \left[\frac{\partial \left(\frac{l_F}{T} \right)}{\partial T} \right]_F = \left[\frac{\partial \left(\frac{C_F}{T} \right)}{\partial F} \right]_T,$$

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập lần đầu :
LÊ HÙNG
Biên tập tái bản :
PHẠM THỊ NGỌC THẮNG

Trình bày bìa :
PHẠM NGỌC TỐI

Sửa bản in :
LÊ HÙNG
Chế bản vi tính :
TRUNG TÂM TIN HỌC SỨC TRẺ

NHIỆT ĐỘNG HỌC

In 1000 bản, khổ 19x27cm, tại Trung tâm Công nghệ Thông tin Chế bản và In Nhà xuất bản
Thế Giới. Giấy chấp nhận đăng ký kế hoạch xuất bản: 194-2006/CXB/7-323/GD
cấp ngày 22-3-2006. In xong và nộp lưu chiểu quý II năm 2006.



NHIỆT ĐỘNG HỌC



CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC – DẠY NGHỀ

HEVOBCO

Địa chỉ : 25 Hàn Thuyên, Hà Nội



Giá: 39.500^d