

NGUYỄN QUANG HỌC - VŨ VĂN HÙNG

Giáo trình

VẬT LÝ THỐNG KÊ VÀ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Tập 1

NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

PGS.TS. NGUYỄN QUANG HỌC
GS.TS. VŨ VĂN HÙNG

Giáo trình
VẬT LÝ THỐNG KÊ
VÀ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

Tập 1
NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

Mã số: 01.01.101/224 – ĐH2013

MỤC LỤC

Trang

LỜI NÓI ĐẦU	5
Chương I. CÁC KHÁI NIỆM NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC.....	7
1.1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu của nhiệt động lực học	7
1.2. Các khái niệm nhiệt động lực học	8
1.3. Đơn vị và thứ nguyên	17
1.4. Áp suất	18
1.5. Nhiệt độ và nguyên lý số không của nhiệt động lực học.....	19
1.6. Nhiệt lượng	22
1.7. Công	24
Bài tập chương I	29
Chương II. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC VÀ PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI	35
2.1. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học và ứng dụng	35
2.2. Phương trình trạng thái	46
Bài tập chương II	59
Chương III. NGUYÊN LÝ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC VÀ ENTRÔPI	65
3.1. Các quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch.....	65
3.2. Chu trình Carnot.....	66
3.3. Nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học	68
3.4. Hiệu suất của chu trình Carnot tổng quát	71
3.5. Bất đẳng thức Clausius đối với một chu trình bất kì	74
3.6. Entropi	77
3.7. Công thức tổng quát của nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học.....	78
3.8. Công cực đại và cực tiểu	80
Bài tập chương III	81
Chương IV. CÁC THỂ NHIỆT ĐỘNG VÀ ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG.....	91
4.1. Các thể nhiệt động	91
4.2. Nguyên lý entropi cực đại.....	94
4.3. Entropi và nội năng như là các thể nhiệt động.....	95
4.4. Năng lượng tự do	97
4.5. Entanpi	100
4.6. Thế Gibbs.....	103
4.7. Thế lớn	108
4.8. Hướng của các quá trình thực	109

4.9. Phương trình Gibbs – Duhem	111
4.10. Các đại lượng nhiệt động và hệ thức nhiệt động	112
4.11. Nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học (định lí Nernst – Planck)	114
4.12. Nhiệt độ tuyệt đối âm	115
4.13. Điều kiện cân bằng đối với các hệ nhiệt động	119
4.14. Các bất đẳng thức nhiệt động	122
4.15. Nguyên lí Le Châtelier – Braun	125
Bài tập chương IV	127
Chương V. CÂN BẰNG PHA VÀ CÂN BẰNG HÓA HỌC.....	137
5.1. Pha	137
5.2. Cân bằng giữa các pha khác nhau của chất tinh khiết (hệ một cấu tử)	137
5.3. Sức căng bề mặt	140
5.4. Cân bằng trong hệ nhiều pha nhiều cấu tử.....	141
5.5. Quy tắc pha Gibbs.....	143
5.6. Thế hóa học của chất khí.....	143
5.7. Thế hóa học và áp suất hơi bão hòa của chất lỏng và chất rắn	145
5.8. Các dung dịch pha loãng	146
5.9. Các dung dịch lí tưởng (dung dịch rắn lí tưởng) và dung dịch ổn định	147
5.10. Nồng độ dung dịch	148
5.11. Hoạt độ và hệ số hoạt độ	149
5.12. Các dung dịch của các chất điện li mạnh	150
5.13. Cân bằng hóa học.....	152
5.14. Nhiệt động lực học của pin điện hoá	155
5.15. Ứng dụng nguyên lí thứ ba của nhiệt động lực học	157
Bài tập chương V	158
Chương VI. MỘT SỐ ỨNG DỤNG KHÁC CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC	171
6.1. Chuyển pha	171
6.2. Khí thực van der Waals	182
6.3. Hiện tượng tử.....	186
6.4. Động cơ nhiệt, bơm nhiệt lượng, máy lạnh và sự hoá lỏng chất khí.....	188
6.5. Hiệu ứng bề mặt trong sự ngưng kết.....	198
6.6. Các ứng dụng trong hoá học.....	201
6.7. Bức xạ vật đen.....	203
6.8. Vụ nổ lớn	206
6.9. Cấu tạo của các sao	210
6.10. Áp suất thẩm thấu	214
6.11. Giới hạn của nhiệt động lực học.....	219
Bài tập chương VI	222
TÀI LIỆU THAM KHẢO	230

LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình Vật lí thống kê và nhiệt động lực học gồm hai tập (*Tập 1. Nhiệt động lực học và Tập 2. Vật lí thống kê*) được biên soạn phục vụ cho sinh viên Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Giáo trình có thể dùng làm tài liệu tham khảo cho sinh viên các trường đại học khác có học môn Vật lí thống kê và nhiệt động lực học. Giáo viên giảng dạy Vật lí ở các trường đại học và trung học phổ thông có thể tham khảo cuốn sách này. Khi biên soạn giáo trình, các tác giả đã cố gắng đạt tới mục đích là cơ bản, hiện đại và Việt Nam.

Tập 1 của Giáo trình Vật lí thống kê và nhiệt động lực học trình bày phần cốt lõi của Nhiệt động lực học bao gồm: Các khái niệm nhiệt động lực học (*chương I*), Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động lực học và phương trình trạng thái (*chương II*), Nguyên lí thứ hai của nhiệt động lực học và entropi (*chương III*), Các thể nhiệt động và điều kiện cân bằng (*chương IV*), Cân bằng pha và cân bằng hóa học (*chương V*) và Một số ứng dụng khác của nhiệt động lực học (*chương VI*). Ngoài phần bài giảng bao gồm các vấn đề lí thuyết cơ bản, giáo trình đưa ra một hệ thống bài tập cơ bản và nâng cao có kèm theo hướng dẫn và đáp số. Những bài tập này giúp cho sinh viên hiểu sâu hơn nội dung vật lí của bài giảng cũng như vận dụng các kiến thức thu được để giải quyết một số vấn đề vật lí cụ thể.

Trong quá trình biên soạn giáo trình, mặc dù đã hết sức cố gắng nhưng chắc chắn không tránh khỏi những thiếu sót. Các tác giả rất mong nhận được ý kiến đóng góp của các bạn đồng nghiệp, sinh viên và bạn đọc để giáo trình ngày càng hoàn thiện hơn.

Các tác giả chân thành cảm ơn các bạn đồng nghiệp thuộc Bộ môn Vật lí lí thuyết, Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã đóng góp nhiều ý kiến quý báu trong quá trình biên soạn giáo trình này.

Các tác giả

Chương I

CÁC KHÁI NIỆM NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

1.1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu của nhiệt động lực học

Nhiệt động lực học là một khoa học vật lí, trong đó tất cả các nguyên lí tạo thành nền tảng của nhiệt động lực học đều dựa trên các quan sát về các hiện tượng vật lí. Theo quan sát của một hiện tượng, người ta thu thập chứng cứ thực nghiệm để xác minh rằng quan sát đó thực sự là một quan sát chính xác. Cuối cùng, khi rút ra được nguyên lí thì quan sát vật lí có thể được viết lại thành một phát biểu toán học nhằm cung cấp một cơ chế mà nhờ đó, nguyên lí có thể được áp dụng cho các bài toán kĩ thuật.

Phần lớn các vấn đề của nhiệt động lực học liên quan đến nghiên cứu năng lượng. Thực tế có nhiều nhà nghiên cứu định nghĩa nhiệt động lực học như một khoa học nghiên cứu năng lượng và các mối quan hệ của nó với các tính chất của vật chất.

Nhiệt động lực học cung cấp các mối quan hệ quan trọng giữa sự truyền nhiệt, các tương tác công, động năng và thế năng. Đóng góp chủ yếu của nhiệt động lực học là mối quan hệ toán học giữa lượng năng lượng truyền cho một chất và sự thay đổi tính chất của chất đó. Mối quan hệ này được dùng để nghiên cứu hoạt động của các thiết bị sử dụng và biến đổi nhiều dạng năng lượng khác nhau. Do đó, nhiệt động lực học trở nên đặc biệt quan trọng trong kĩ nguyên suy giảm các nguồn cung cấp năng lượng sẵn có và tăng mối quan tâm đến vấn đề bảo toàn năng lượng.

Theo truyền thống, việc nghiên cứu nhiệt động lực học nhấn mạnh đến các ứng dụng cho các thiết bị như tuabin, bơm, động cơ, máy nén, máy điều hòa không khí,... Các nguyên lí của nhiệt động lực học còn có thể áp dụng cho nhiều thiết bị hiện đại như bộ góp năng lượng mặt trời, máy phát từ thủy động lực, động cơ tên lửa, pin nhiên liệu, các hệ năng lượng mặt trời và gió và các hệ khác nhằm biến đổi năng lượng từ dạng này sang dạng khác. Nhiệt động lực học cùng với hai lĩnh vực khác là cơ học chất lỏng và sự truyền nhiệt tạo thành một lĩnh vực rộng hơn gọi là các *khoa học nhiệt*. Nhiệt động lực học cũng có ảnh hưởng quan trọng đến việc thiết kế các hệ thống kĩ thuật và nó đóng vai trò chính trong việc lựa chọn các vật liệu cũng như trong phương pháp thiết kế của tất cả các hệ thống kĩ thuật trên thực tế.

Mọi hệ bao gồm một số lớn các hạt vật chất (chẳng hạn như các phân tử, nguyên tử, electron,...) đều được gọi là *hệ vĩ mô* hay *hệ nhiều hạt*. Hệ vĩ mô có một số lớn các bậc tự do và kích thước của hệ này lớn hơn nhiều so với kích thước của các phân tử và nguyên tử. Nhiệt động lực học nghiên cứu các hệ vĩ mô mà kích thước không gian và sự tồn tại theo thời gian của chúng là đủ lớn đối với việc thực hiện các quá trình đo đạc thông thường. Nhiệt động lực học có cùng đối tượng nghiên cứu như vật lý thống kê.

Nhiệt động lực học sử dụng phương pháp nghiên cứu là *phương pháp nhiệt động lực học*. Theo phương pháp này, nhiệt động lực học khái quát hóa các kinh nghiệm lâu đời của nhân loại và được thực nghiệm xác nhận thành các nguyên lý. Nhiệt động lực học khảo sát sự biến đổi năng lượng trong các hiện tượng và quá trình tuân theo các nguyên lý và không phân tích chi tiết các quá trình phân tử (sự biến đổi không ngừng của các trạng thái vi mô). Còn phương pháp nghiên cứu của vật lý thống kê là *phương pháp thống kê*. Nó cho phép xác định trị trung bình của các đại lượng và xác suất của các trị số khả dĩ của chúng. Như vậy, nhiệt động lực học và vật lý thống kê khác nhau về phương pháp nghiên cứu. Nhiệt động lực học theo cách tiếp cận hiện tượng học, còn vật lý thống kê tiếp cận theo cấu trúc vi mô.

Đối với hệ vĩ mô ở trạng thái cân bằng, các định luật thu được trong vật lý thống kê đối với các đại lượng trung bình trùng với các định luật của nhiệt động lực học. Vật lý thống kê đặt cơ sở lý thuyết cho các quy luật của nhiệt động lực học. Đối với hệ vĩ mô ở trạng thái không cân bằng, có thể áp dụng vật lý thống kê để nghiên cứu nhiệt động lực học về các quá trình không thuận nghịch (hay nhiệt động lực học không cân bằng).

1.2. Các khái niệm nhiệt động lực học

Một *hệ nhiệt động lực* (còn gọi là *hệ nhiệt động* hay *hệ*) là một vùng được bao kín bởi một biên ảo và biên này có thể cứng hoặc có thể uốn cong. Biên ảo thường trùng với biên vật lý. Người ta cần khái niệm hệ để phân tích tất cả các bài toán nhiệt động lực trên thực tế.

Các hệ được phân loại thành hệ kín, hệ mở và hệ cô lập. *Hệ kín* là một hệ, trong đó không có khối lượng nào giao với biên hệ. Thực tế là một hệ kín không loại trừ khả năng năng lượng đi qua biên hệ hoặc hệ làm thay đổi hình dạng của nó. *Hệ mở* là một hệ, trong đó cả khối lượng và năng lượng được phép truyền qua biên của nó. Hệ mở còn được gọi là *thể tích điều chỉnh*. Loại hệ thứ ba gọi là *hệ cô lập*. Đó là một hệ, trong đó không có cả khối lượng và năng lượng đi qua biên của

nó. Mặc dù hiếm có ví dụ thực tế về hệ cô lập nhưng khái niệm hệ cô lập đặc biệt có ích trong việc phát biểu các nguyên lý của nhiệt động lực học. Để thuận tiện, người ta thường chọn một hệ chỉ gồm một chất hoặc một thiết bị. Nhưng đôi khi người ta có thể chọn một hệ bao gồm một số thiết bị chẳng hạn như một nhà máy điện. Thông qua việc phân tích một hệ phức tạp nhiều thành phần, ta có thể rút ra các kết luận chung về toàn bộ hoạt động của hệ mà không để ý đến hoạt động của bất kỳ một thành phần riêng nào của hệ.

Tất cả các hệ bao gồm ba yếu tố cơ bản: bề mặt ảo bao quanh hệ gọi là *biên hệ*, thể tích bên trong bề mặt ảo gọi là *thể tích hệ* và bất kỳ cái gì bên ngoài hệ gọi là *môi trường xung quanh*. Nếu ta nghiên cứu một phần của cả hệ thì phần còn lại gọi là *môi trường xung quanh*. *Bộ điều nhiệt* là một môi trường xung quanh trừu tượng nhất có cùng một số điều kiện của hệ khảo sát (chẳng hạn như các điều kiện không đổi về nhiệt độ, áp suất, thế hóa học....).

Toàn bộ năng lượng hoặc khối lượng đi vào hoặc đi ra khỏi hệ cần phải giao với vùng bề mặt của biên hệ. Khi điều đó xảy ra thì các tính chất bên trong thể tích của hệ có thể thay đổi. Một trong những mục đích nghiên cứu nhiệt động lực học là nhằm liên hệ lượng năng lượng và khối lượng đi vào và đi ra khỏi hệ với những thay đổi tính chất bên trong thể tích của hệ.

Một *tính chất* là bất cứ đặc trưng nào có thể đo được của một hệ. Các ví dụ quen thuộc về tính chất là áp suất, nhiệt độ, thể tích và khối lượng. Còn có các tính chất khác như độ nhớt, môđun đàn hồi, hệ số dẫn nở nhiệt, hệ số ma sát và điện trở suất. Một số tính chất được định nghĩa theo các tính chất khác. Chẳng hạn như mật độ của một chất được định nghĩa là khối lượng của một chất ứng với một đơn vị thể tích.

Một vấn đề quan trọng của nhiệt động lực học là tìm ra các mối liên hệ giữa các tính chất nhiệt động. Các mối liên hệ được biểu diễn bởi các phương trình. Một số phương trình dựa trên cơ sở các phép đo thực nghiệm, còn một số phương trình khác rút ra từ phân tích lý thuyết. Không xét đến nguồn gốc, một mối liên hệ giữa các tính chất y_i ($i = 1, 2, \dots, n$) ở dạng $f(y_1, y_2, \dots, y_n) = 0$ được gọi là một *phương trình trạng thái*.

Các đại lượng vật lý đặc trưng cho trạng thái vĩ mô của hệ như nồng độ, mật độ, số mol, thể tích, ... gọi là *thông số vĩ mô*. Thông số vĩ mô là hàm của tọa độ của các vật ở bên ngoài hệ và xác định vị trí của các vật ở bên ngoài hệ được gọi là *thông số ngoài*. Do thể tích của hệ được xác định bởi sự phân bố của các vật ở bên