

PHẦN B. NHIỆT HỌC

Chương 6. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

6.1. Mở đầu

6.1.1. Thuyết cấu tạo phân tử của các chất

Vật chất được cấu tạo bởi các nguyên tử và phân tử. Ngày nay ta biết rằng phân tử gồm nhiều nguyên tử, nguyên tử gồm các điện tử và hạt nhân. Các hạt nhân lại gồm các proton và neutron. Các proton và neutron lại được cấu tạo từ các hạt "quack".

Từ thế kỷ IV trước công nguyên Demôcrit đã cho rằng vật chất được cấu tạo từ các nguyên tử và phân tử, ông quan niệm rằng: Các nguyên tử, phân tử của các chất khác nhau có hình dạng kích thước khác nhau nhưng có cùng bản chất. Đến thế kỷ XIIX Lômônôxốp đã phác họa: nguyên tử, phân tử là những quả cầu vỏ ngoài sần sùi và luôn chuyển động tịnh tiến, hỗn loạn, khi va chạm vào nhau chúng sinh ra chuyển động quay.

Khi chất khí đựng trong một bình chứa, các phân tử khí va đập không ngừng lên thành bình. Như vậy, nhiệt độ và nội năng của khí phải liên quan đến động năng của các phân tử khí. Thuyết động học chất khí bắt nguồn từ những luận điểm này.

6.1.2. Đối tượng, nhiệm vụ và phương pháp nghiên cứu của Vật lý phân tử và nhiệt học

Thực tế có nhiều hiện tượng liên quan đến các quá trình xảy ra bên trong vật; thí dụ: vật có thể nóng lên do ma sát, có thể nóng chảy hoặc bốc hơi khi bị đốt nóng. Những hiện tượng này liên quan đến một dạng chuyển động mới của vật chất, đó là *chuyển động nhiệt*. Chuyển động nhiệt chính là đối tượng nghiên cứu của nhiệt học. Để nghiên cứu chuyển động nhiệt người ta dùng hai phương pháp:

Phương pháp thống kê ứng dụng trong phần vật lý phân tử. Phương pháp thống kê phân tích quá trình xảy ra đối với từng phân tử, nguyên tử riêng biệt rồi dựa vào các qui luật thống kê để tìm ra các qui luật chung của cả tập hợp các phân tử và giải thích các tính chất của vật. Phương pháp thống kê dựa trên cấu tạo phân tử của các chất, nó cho biết một cách sâu sắc bản chất của hiện tượng. Tuy nhiên trong một số trường hợp việc ứng dụng phương pháp này tương đối phức tạp.

Phương pháp nhiệt động được ứng dụng trong phần nhiệt động học. Nhiệt động học là ngành vật lý nghiên cứu điều kiện chuyển hóa năng lượng từ dạng này sang dạng khác và nghiên cứu sự chuyển hóa đó về mặt định lượng. Phương pháp nhiệt động dựa trên 2 nguyên lý cơ bản rút ra từ thực nghiệm là nguyên lý thứ nhất và nguyên lý thứ 2 của nhiệt động học. Nhờ các nguyên lý này, không cần chú ý đến cấu tạo phân tử của vật ta cũng có thể rút ra nhiều kết luận về tính chất của các vật trong những điều kiện khác nhau. Mặc dù có hạn chế ở chỗ không giải thích sâu sắc bản chất của hiện tượng nhưng trong nhiều vấn đề thực tế nhiệt động học cho ta cách giải quyết rất đơn giản.

6.1.3. Một ít lịch sử về nhiệt động học

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 hình thành một cách đúng đắn.

6.1.3.1. Từ thời văn minh cổ đại đến LAVOISIER

a. Xác định vị trí của nhiệt độ

Nóng lạnh là một cảm giác thường gặp. Đến tận thời kì Trung Cổ khái niệm về nhiệt vẫn bị lẫn lộn với khái niệm nhiệt độ, liên hệ chặt chẽ với lửa. Một số dụng cụ, máy nhiệt nghiệm, đã được chế tạo làm nổi bật sự tăng lên của nhiệt độ bằng cách sử dụng sự giãn 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 đầy nước; không khí bị giãn nở sẽ đẩy nước và hiệu mức nước trong hai 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 đạc nhiệt độ trở thành một thao tác lặp đi lặp lại bằng cách theo dõi trên một thang phổ cập.

Daniel Fahrenheit (1686 - 1736) đề nghị một thang đo nhiệt độ, gần với thang đo nhiệt độ hiện còn sử dụng ở một số nước (nước Anh,...), dựa trên sự giãn nở của thủy ngân trong một ống hình trụ. Theo qui 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 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 giãn nở của thủy ngân hiện đang được sử dụng. Cuộc cách mạng Pháp đã khuyến cáo một sự hợp lí hóa các hệ đo và sử dụng một cách có hệ thống hệ thập phân như một thang hợp pháp. Công ước năm 1794 qui 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*”

b. Các lí 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.

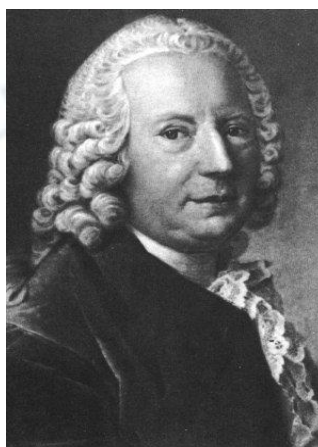
Vào thế kỉ XVIII các nhà thực nghiệm đã trộn các chất lỏng với các nhiệt độ khác nhau, nhúng một chất rắn nóng vào một chất lỏng lạnh... Họ nhận thức rằng “nhiệt” được truyền từ vật này sang vật khác. Các thí nghiệm này đã cho phép định nghĩa và xác định đối với một vật *nhiệt dung riêng bằng tỉ số giữa 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 1 cách thỏa đáng các hiện tượng nhiệt do 2 lý do chủ yếu sau:

- Họ cho rằng mỗi vật chất chứa một lượng nào đó các đại lượng gọi là “nhiệt” liên quan chặt chẽ đến nhiệt độ của vật: Một vật càng nóng nó chứa càng nhiều nhiệt. Một quan niệm như vậy đã cho phép giải thích thỏa đáng các thí nghiệm thực hiện đối với những vật có thể tích biến đổi ít như các chất rắn hay chất lỏng; nhưng không giải thích được tại sao một chất khí lại nóng lên khi người ta nén nó.
- Họ không hiểu thấu mối liên hệ giữa năng lượng và “nhiệt”. Như chúng ta sẽ thấy các lý thuyết hiện đại, được thiết lập trong những 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 thành 2 lĩnh vực:

- *Giải thích động học*: “Nhiệt” được coi là kết quả của chuyển động hỗn loạn vi mô. Quan niệm này đã gần 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 những người bảo vệ lý thuyết đó – một nhóm khá ít ỏi trong số những nhà khoa học đương thời.

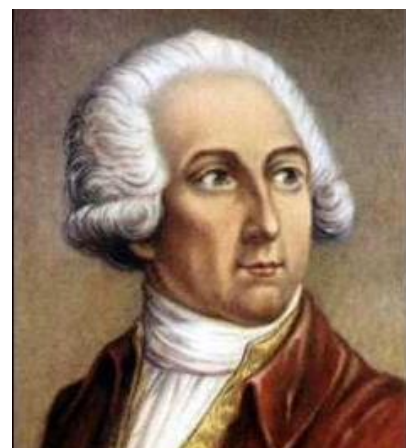


Daniel Bernoulli



Pierre Simon Laplace

- *Chất lỏng nhiệt*: Vào thời kỳ đó khó tưởng tượng quá trình truyền nhiệt 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”; đó được coi là một trong số những chất đơn giản hay các nguyên tố. Lý thuyết chất nhiệt còn chiếm ưu thế trong suốt đầu thế kỷ 19 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.



Antoine Laurent de Lavoisier

6.1.3.2. Khoa học về các máy

a. 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 năm 1780. Bắt đầu từ đó việc ứng dụng các máy hơi nước đã được triển khai nhanh chóng trong vận tải và 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 khoa học đã nghiên cứu chính xác các tính chất của hơi nước và đã tìm được các điều kiện cho phép giảm thiểu việc tiêu thụ nhiên liệu để nhận một công cơ học. Các công trình đó đã ra đời một môn khoa học mới: Nhiệt động học.

b. Nicolas Léonard Sadi Carnot

Tuy nhiên, sự ra đời thật sự của bộ môn nhiệt động học là phải chờ đến mãi thế kỉ thứ 19 với tên của nhà vật lí người Pháp Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) cùng với cuốn sách của ông mang tên "*Ý nghĩa của nhiệt động năng và các động cơ ứng dụng loại năng lượng này*". Ông đã nghiên cứu những cỗ máy được gọi là động cơ nhiệt: một hệ nhận nhiệt từ một nguồn nóng để thực hiện công dưới dạng cơ học đồng thời truyền một phần nhiệt cho một nguồn lạnh. Chính từ đây đã dẫn ra định luật bảo toàn năng lượng (tiền đề cho nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học), và đặc biệt, khái niệm về quá trình thuật nghịch mà sau này sẽ liên hệ chặt chẽ với nguyên lí thứ hai. Ông cũng bảo vệ cho ý kiến của Lavoisier rằng nhiệt được truyền đi dựa vào sự tồn tại của một dòng nhiệt như một dòng chất lưu, và không đi đến khẳng định sự tương đương giữa nhiệt và công cơ học.



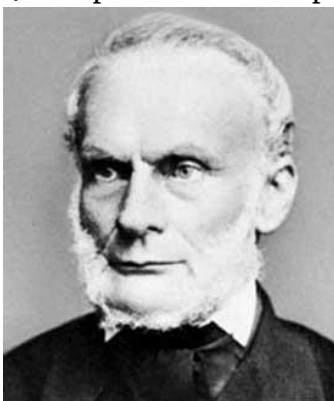
Sadi Carnot

c. Một số nhà khoa học khác

Những khái niệm về công và nhiệt được nghiên cứu kĩ lưỡng bởi nhà vật lí người Anh James Prescott Joule (1818-1889) trên phương diện thực nghiệm và bởi nhà vật lí người Đức Robert von Mayer (1814-1878) trên phương diện lí thuyết xây dựng từ cơ sở chất khí. Cả hai đều đi tới một kết quả tương đương về công và nhiệt trong những năm 1840 và đi đến định nghĩa về quá trình chuyển hoá năng lượng. Chúng ta đã biết rằng sự ra đời của nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học là do một công lao to lớn của Mayer.

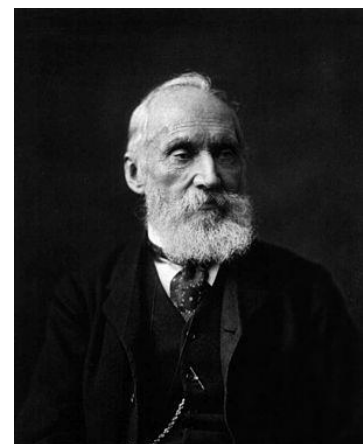
Nhà vật lí người Pháp Émile Clapeyron (1799-1864) đã đưa ra phương trình trạng thái của chất khí lí tưởng vào năm 1843.

Tuy nhiên, chỉ đến năm 1848 thì khái niệm nhiệt độ của nhiệt động học mới được định nghĩa một cách thực nghiệm bằng kelvin bởi nhà vật lí người Anh, một nhà quý tộc có tên là Sir William Thomson hay còn gọi là **Lord Kelvin** (1824-1907). Chúng ta không nên nhầm lẫn ông với nhà vật lí cùng họ Joseph John Thompson (1856-1940), người đã khám phá ra electron và đã phát triển lí thuyết về hạt nhân.



Rudolf Clausius

Nguyên lí thứ hai của nhiệt động học đã được giới thiệu một cách gián tiếp trong những kết quả của Sadi Carnot và được công thức hoá một cách chính xác bởi nhà vật lí người Đức **Rudolf Clausius** (1822-1888) - người đã đưa ra khái niệm entropy vào những năm 1860.



Lord Kelvin

Cũng cần phải nhắc đến nhà vật lí người Áo Ludwig Boltzmann (1844-1906), người đã góp phần không nhỏ trong việc đón nhận entropy theo quan niệm thống kê và phát triển lí thuyết về chất khí vào năm 1877. Tuy nhiên, đau khổ vì những người cùng thời không hiểu và công nhận, ông đã tự tử khi tài năng còn đang nở rộ. Chỉ đến mãi về sau thì tên tuổi ông mới

được công nhận và người ta đã khắc lên mộ ông, ở thành phố Vienne, công thức nổi tiếng $W = k \cdot \log O$ mà ông đã tìm ra. Cuối cùng, để kết thúc lược sử của ngành nhiệt động học, xin được nhắc đến nhà vật lý người Bỉ gốc Nga Ilya Prigogine (sinh năm 1917)- người đã được nhận giải Nobel năm 1977 về những phát triển cho ngành nhiệt động học không cân bằng.

6.2. Một số khái niệm

6.2.1. Trạng thái - Thông số trạng thái - Phương trình trạng thái

Trạng thái của một vật là hình thức tồn tại hiện tại của vật đó, mỗi một trạng thái của vật được xác định bởi một tập hợp các tính chất vật lý của vật; Khi một trong các tính chất vật lý đó thay đổi thì trạng thái của vật cũng đã thay đổi.

- Trạng thái vi mô là trạng thái của các phân tử cấu tạo nên toàn bộ vật. Trong vật lý, trạng thái vi mô là trạng thái của từng phân tử hay nguyên tử.

- Trạng thái vĩ mô là trạng thái của toàn thể (vật khảo sát), là trạng thái có chứa nhiều các trạng thái vi mô.

Mỗi một tính chất vật lý dùng để xác định trạng thái của vật được đặc trưng bởi một *đại lượng vật lý*, đại lượng vật lý đó được gọi là một *thông số trạng thái* của vật.

Trạng thái của vật được xác định bởi nhiều thông số trạng thái. Tuy nhiên trong số đó có một số thông số trạng thái độc lập với nhau và các thông số còn lại phụ thuộc vào các thông số nói trên. *Phương trình biểu diễn mối liên hệ giữa các thông số trạng thái của vật được gọi là phương trình trạng thái (của vật đó).*

Thí dụ: để biểu diễn trạng thái nhiệt của một khối khí nhất định người ta thường dùng 3 thông số trạng thái là thể tích (V), áp suất (P), nhiệt độ (T). Thực nghiệm chứng tỏ rằng trong 3 thông số đó thì chỉ có 2 thông số độc lập, nghĩa là giữa 3 thông số có một mối liên hệ được biểu diễn bởi một phương trình trạng thái có dạng tổng quát như sau:

$$F(P, V, T) = 0$$

Việc khảo sát dạng cụ thể của phương trình trạng thái là một trong những vấn đề cơ bản của nhiệt học

* **Hệ nhiệt động:** *Hệ nhiệt động là một hệ gồm rất nhiều các phân tử hợp thành; Các thông số trạng thái của hệ là các thông số trạng thái vĩ mô.*

- Các phân tử ở ngoài hệ gọi là *ngoại vật* hay *các phân tử của môi trường*.

- Hệ được gọi là *cô lập* nếu hệ không có sự trao đổi vật chất và năng lượng với môi trường xung quanh; *Hệ được gọi là kín* nếu hệ chỉ trao đổi năng lượng mà không trao đổi vật chất với môi trường xung quanh; *Hệ được gọi là mở* nếu hệ có sự trao đổi vật chất và năng lượng với môi trường xung quanh.

Hệ nhiệt động được xét trong chương trình là các hệ nhiệt động không có chuyển động định hướng của cả hệ (chuyển động tập thể - chuyển động có trật tự) và hệ không đặt trong một trường lực nào.

6.2.2. Áp suất và nhiệt độ

6.2.2.1 Áp suất

Áp suất là thông số trạng thái đặc trưng cho lực nén vuông góc tác dụng lên một bề mặt nào đó.

- Nếu gọi F là lực nén vuông góc tác dụng lên bề mặt có diện tích là ΔS thì

$$P = \frac{F}{\Delta S} \quad (\text{N/m}^2) \quad (6.1)$$

- Các đơn vị thường dùng để đo áp suất:

Newton/m² (N/m²), Pascal (Pa), Átmốtphê (at) và milimét Thủy ngân (mmHg)

$$1\text{Pa} = 1\text{N/m}^2$$

$$1\text{at} = 9,81 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2 = 736 \text{ mmHg}$$

Giả sử có một chất khí chứa trong bình kín, nó sẽ tác dụng lên thành bình một áp suất (p). Áp suất này do các phân tử khí chuyển động va chạm vào thành bình với vận tốc (v) gây nên. Có thể tính áp suất theo biểu thức sau:

$$P = \frac{1}{3} m \cdot n_0 \cdot \overline{v_i^2} \quad (6.2)$$

Với m là khối lượng của chất khí, n_0 là mật độ phân tử khí, và v_i là vận tốc của các phân tử khí.

6.2.2.2 Nhiệt độ

Nhiệt độ của một vật cho ta *cảm giác về mức độ nóng lạnh của vật đó*. Cụ thể nếu nhiệt độ của vật A lớn hơn nhiệt độ của vật B thì ta nói vật A “*nóng*” hơn vật B, hay vật B “*lạnh*” hơn vật A. Tuy nhiên, điều đó chỉ mang tính tương đối, vì cảm giác nóng, lạnh phụ thuộc vào từng người và từng trường hợp cụ thể (nghĩa là mang tính chủ quan). Tính chất nóng, lạnh mà ta cảm nhận được ở vật liên quan đến năng lượng chuyển động nhiệt của các phân tử. Vì thế, *nhiệt độ* được định nghĩa một cách chính xác như sau:

Nhiệt độ là đại lượng vật lý, đặc trưng cho tính chất vĩ mô của vật (hay hệ vật), thể hiện mức độ nhanh, chậm của chuyển động hỗn loạn của các phân tử của vật (hay hệ vật) đó.

Nhiệt độ liên quan đến năng lượng chuyển động nhiệt (động năng) của các phân tử. Tuy nhiên, trên thực tế ta không thể dùng đơn vị năng lượng để đo nhiệt độ vì: ta không thể đo trực tiếp năng lượng chuyển động nhiệt, hơn nữa năng lượng ấy lại rất nhỏ. Vì thế ta dùng đơn vị của nhiệt độ là *độ* (°). Tùy theo cách chia độ mà ta có các nhiệt giai khác nhau.

Để xác định nhiệt độ người ta dùng nhiệt kế. Nguyên tắc của nhiệt kế là dựa vào độ biến thiên một cách đều đặn của một đại lượng nào đó như độ dài, thể tích, áp suất của một tác nhân nào đó (thanh kim loại dài, khối chất lỏng) khi đốt nóng hoặc làm lạnh rồi suy ra nhiệt độ tương ứng.

Khi một nhiệt kế và một vật nào đó được tiếp xúc với nhau chúng sẽ tiến tới cân bằng nhiệt. Số đọc của nhiệt kế khi đó được lấy làm nhiệt độ của vật kia. Quá trình đó cho phép đo nhiệt độ hợp lý và tiện dụng vì theo *quan điểm của nhiệt động lực học*

“nếu hai vật A và B mỗi vật cân bằng nhiệt với vật thứ 3 (nhiệt kế) thì A và B cân bằng nhiệt với nhau”.

Nhiệt kế thường dùng là nhiệt kế thủy ngân. Trong nhiệt kế này nhiệt độ được xác định bởi thể tích một khối thủy ngân nhất định. Để chia độ một nhiệt kế thủy ngân người ta nhúng nó vào hơi nước đang sôi ở áp suất 1,033at (bằng áp suất khí quyển ở điều kiện bình thường) và ghi mức thủy ngân là 100. Sau đó nhúng vào nước đá đang tan (cũng ở áp suất 1,033at) và ghi mức thủy ngân là 0. Dem chia đoạn trên thành 100 phần bằng nhau, mỗi độ chia tương ứng với một độ. Như vậy, ta có một thang nhiệt độ gọi là thang nhiệt độ bách phân (hay thang nhiệt độ Celcius). Trong thang này, nhiệt độ được ký hiệu là $^{\circ}\text{C}$.

Ngoài thang bách phân, còn dùng thang nhiệt độ tuyệt đối (còn gọi là thang nhiệt độ Kelvin); mỗi độ chia của thang tuyệt đối bằng một độ chia của thang bách phân nhưng độ không của thang tuyệt đối ứng với -273,16 của thang bách phân. Trong thang này, đơn vị nhiệt độ là Kelvin, kí hiệu là K.

Gọi T là nhiệt độ trong thang tuyệt đối, t là nhiệt độ trong thang bách phân, ta có công thức:

$$T = t + 273,16$$

Trong các tính toán đơn giản ta thường lấy:

$$T = t + 273 \quad (6.3)$$

Nhiệt giai Kelvin còn gọi là nhiệt giai quốc tế.

Ngoài ra còn có thang đo nhiệt độ Fahrenheit được định nghĩa:

$$T_F = \frac{9}{5}t + 32 \quad (6.4)$$

*** Chú ý:** Trong vật lí phân tử xác định động năng trung bình chuyển động hỗn loạn của các hạt vi mô liên quan đến nhiệt độ tuyệt đối bởi biểu thức:

$$kT = \frac{2}{3} \overline{W_d}$$

Ta thấy khi $T = 0$ thì $W_d = 0$. Điều này chứng tỏ trên thực tế không bao giờ đạt đến không độ kelvin, vì muốn vậy các phân tử khí phải đứng yên, không còn chuyển động nhiệt hỗn loạn nữa - mâu thuẫn với thuyết động học phân tử. Chính vì vậy 0 (K) được gọi là độ không tuyệt đối và nhiệt giai Kelvin còn gọi là nhiệt giai tuyệt đối.

6.3. Các định luật thực nghiệm về chất khí. Phương trình trạng thái khí lí tưởng

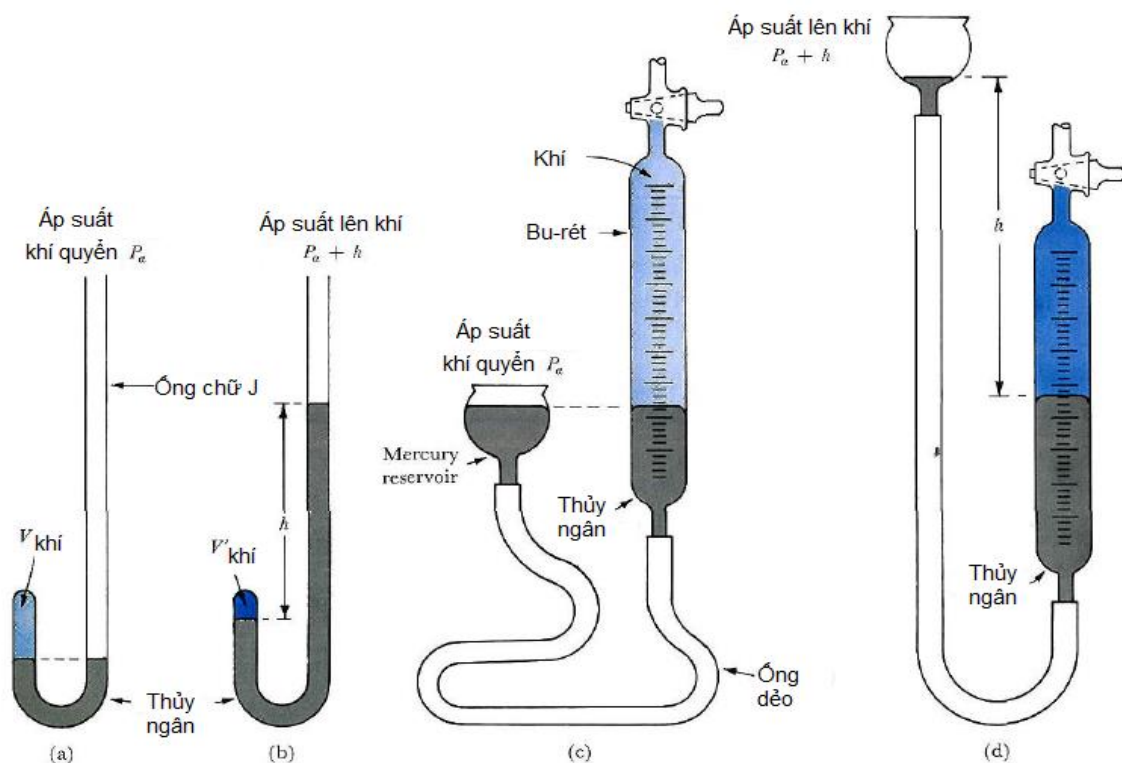
6.3.1. Các định luật thực nghiệm về chất khí

Nghiên cứu tính chất của các chất khí bằng thực nghiệm, người ta đã tìm ra các định luật nêu lên sự liên hệ giữa 2 trong 3 thông số áp suất, thể tích và nhiệt độ. Cụ thể người ta xét các quá trình biến đổi trạng thái của một khối khí trong đó một trong 3 thông số có giá trị được giữ không đổi, đó là các quá trình:

- *Đẳng nhiệt*: nhiệt độ không đổi
- *Đẳng tích*: thể tích không đổi
- *Đẳng áp*: áp suất không đổi

6.3.1.1 Định luật về quá trình đẳng nhiệt: Định luật Boyle - Mariotte

Robert Boyle (1627–1691), người đã cho chúng ta định nghĩa khả dụng đầu tiên về một nguyên tố, cũng rất quan tâm đến hiện tượng xảy ra trong khoảng không. Khi chế tạo bơm chân không để hút không khí khỏi những bình chứa, ông đã nhận thấy một đặc tính thường gặp lúc ta dùng bơm tay để làm căng lốp xe hoặc quả bóng đá, hay lúc bóp méo quả bóng bay mà không làm nổ. Khi đó, khí được nén ép, và nó đẩy dội ngược lại mạnh mẽ hơn. Boyle đã gọi điều này là “lò xo không khí”, và tiến hành đo đạc nó với thiết bị đơn giản như trong Hình 6 - 1a và b. Boyle đã giam lại một chút khí ở đuôi ống chữ J như trên Hình 6-1a, rồi nén nó lại bằng cách đổ dần ít một thủy ngân vào miệng ống (b). Trong thí nghiệm này, bất cứ lúc nào tổng áp suất lên lượng khí bị giam cũng bằng áp suất khí quyển cộng với áp suất gây bởi cột thủy ngân vượt thêm (h). Dữ liệu gốc của Boyle về áp suất–thể tích chất khí được cho trên Bảng 6-1. Dù ông không tỉ mỉ trong việc giữ nguyên nhiệt độ của khí, nhưng có lẽ nhiệt độ này chỉ thay đổi chút ít. Boyle cũng đã ghi chú rằng sức nóng từ ngọn lửa cây nến đã gây ảnh hưởng đáng kể đến biểu hiện ứng xử của chất khí.



Hình 6-1. Minh họa thí nghiệm của Boyle

(a) Thiết bị ống chữ J đơn giản được Boyle dùng để đo áp suất và thể tích. Khi mực thủy ngân ở hai nhánh ngang nhau thì áp suất tác dụng lên mẫu khí bằng với áp suất khí quyển. (b) Áp suất lên mẫu khí được tăng cường bằng cách cho thêm thủy ngân vào ống. (c) Ống tiếp khí (buret), một thiết bị tuân theo quy luật giống như với ống chữ J. Mẫu khí đang chịu áp suất khí quyển. (d) Áp suất tác dụng lên mẫu khí được tăng cường bằng cách nâng cao bình thủy ngân.

Ở (a) và (b), mặt cắt ngang của ống chữ J coi như là không đổi, vì vậy chiều cao của mẫu khí chính là số đo thể tích. Ở (c) và (d) thể tích của mẫu khí được đo bằng vạch trên buret đã được kiểm định.

Bảng 6-1 Số liệu gốc của Boyle liên hệ giữa áp suất và thể tích của không khí

Thể tích (vạch khắc dọc theo thân ống) ^b		Áp suất (inch thủy ngân) ^c	$P \times V$
A	48	29 $\frac{2}{16}$	1400
	46	30 $\frac{9}{16}$	1406
	44	31 $\frac{15}{16}$	1408
	42	33 $\frac{8}{16}$	1410
	40	35 $\frac{5}{16}$	1412
	38	37	1408
	36	39 $\frac{5}{16}$	1416
	34	41 $\frac{10}{16}$	1420
	32	44 $\frac{3}{16}$	1416
	30	47 $\frac{1}{16}$	1414
	28	50 $\frac{5}{16}$	1410
	26	54 $\frac{5}{16}$	1412
	24	58 $\frac{13}{16}$	1414
	23	61 $\frac{5}{16}$	1411
	22	64 $\frac{1}{16}$	1411
	21	67 $\frac{1}{16}$	1410
	20	70 $\frac{11}{16}$	1415
	19	74 $\frac{2}{16}$	1410
	18	77 $\frac{14}{16}$	1403
	17	82 $\frac{12}{16}$	1410
	16	87 $\frac{14}{16}$	1407
B	15	93 $\frac{1}{16}$	1398
	14	100 $\frac{7}{16}$	1408
	13	107 $\frac{13}{16}$	1395
	12	111 $\frac{9}{16}$	1342

Dựa trên bảng số liệu thực nghiệm, Boyle đã phát hiện được rằng với một lượng cho trước của bất kì loại khí nào, ở nhiệt độ không đổi, thì sự liên hệ giữa P và V được viết gần như chính xác là $PV = \text{const}$

Để so sánh cùng một mẫu khí ở cùng nhiệt độ dưới các điều kiện áp suất và thể tích khác nhau, định luật Boyle có thể được viết một cách tiện lợi là:

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

với các chỉ số 1 và 2 để biểu thị những điều kiện khác nhau.

Các kết luận của Boyle cũng đồng thời được nhà khoa học Edme Mariotte (1620 -1684) tìm ra. Từ đó được phát biểu thành định luật mang tên Boyle – Mariotte đối với quá trình biến đổi trạng thái của khối khí khi nhiệt độ không thay đổi.

*** Định luật:** Trong quá trình đẳng nhiệt, áp suất P và thể tích V của một khối lượng khí xác định biến đổi tỷ lệ nghịch với nhau theo công thức:

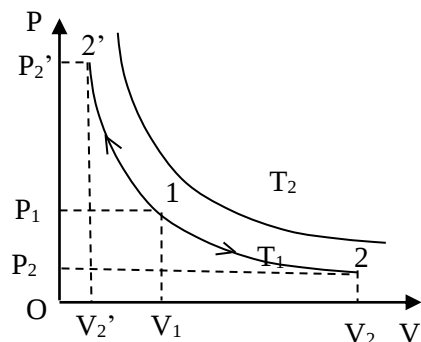
$$P_1V_1 = P_2V_2 = PV = \text{const} \quad (6.5)$$

*** Đường đẳng nhiệt:** Đường đẳng nhiệt là đường biểu diễn sự biến thiên của áp suất theo thể tích khi nhiệt độ không đổi.

*** Đồ thị:**

- Đường đẳng nhiệt trong hệ tọa độ OVP là đường cong (giống đường Hypecbol) tiệm cận với các trục tọa độ

- Quá trình 1-2': quá trình nén đẳng nhiệt
- Quá trình 1-2: quá trình giãn đẳng nhiệt.
- Họ đường đẳng nhiệt là tập hợp những đường đẳng nhiệt của cùng một khối khí xác định ứng với những nhiệt độ khác nhau. Họ các đường đẳng nhiệt song song với nhau, nhiệt độ càng cao các đường đẳng nhiệt càng xa gốc tọa độ

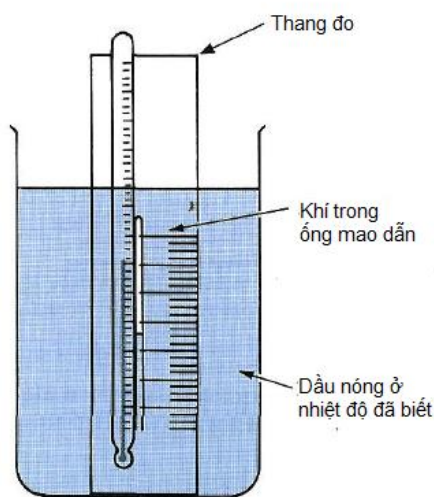


Hình 6-2. Đường đẳng nhiệt

6.3.1.2 Định luật về quá trình đẳng áp: Định luật Gay-Lussac 1

Chúng ta biết rằng khi được đốt nóng, khí sẽ giãn nở ra cùng với sự giảm khối lượng riêng. Vì vậy, bóng bay khi được bơm khí nóng sẽ bay cao lên. Khoảng 100 năm sau khi Boyle lập nên định luật mang tên ông, thì Gay - Lussac đã đo ảnh hưởng của sự thay đổi nhiệt độ đến thể tích của một mẫu khí. Phép đo này có thể thực hiện được dễ dàng bằng thiết bị trên hình 6-3.

Thiết bị gồm có một ống mao dẫn nhỏ và một nhiệt kế gắn với một thang chia độ, tất cả được thả vào trong một bình chứa dầu nóng. Khi hệ thống nguội lại, dầu dâng lên trong ống, và chiều dài cột không khí cùng nhiệt độ cứ sau từng khoảng thời gian lại được ghi lại. Với ống mao dẫn có tiết diện không đổi thì chiều dài cột không khí bên trong ống chính là một độ đo thể tích khí. Vì vậy, miễn là miệng ống được giữ cố định so với mực dầu của bình chứa thì áp suất trong ống sẽ không đổi.

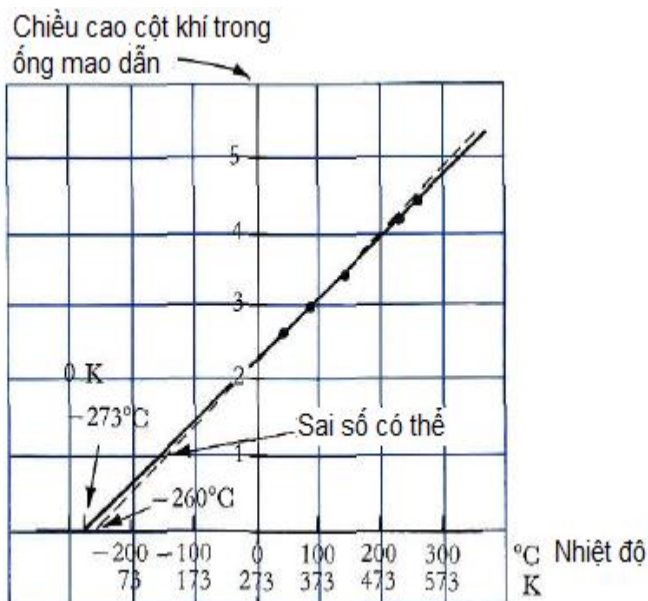


Hình 6-3. Xác định bằng thực nghiệm mối quan hệ giữa thể tích và nhiệt độ của một chất khí.

Một vài điểm số liệu mẫu được chấm lên Hình 6-4: chúng cho thấy đồ thị của V theo T là một đường thẳng với điểm giao cắt được ngoại suy là -273° theo thang nhiệt độ C, hay -460° theo thang Fahrenheit. Charles đã biểu diễn định luật này dưới dạng: $V = c(t + 273)$

Trong đó V là thể tích của mẫu khí, t là nhiệt độ theo thang độ $^{\circ}\text{C}$, còn c là hằng số tỉ lệ.

Hình 6-4 là biểu đồ số liệu thu được từ thí nghiệm Hình 6-3, cho thấy thể tích tỉ lệ thuận với nhiệt độ tuyệt đối. Cũng vì số liệu này được ghi theo thang độ $^{\circ}\text{C}$ nên đồ thị còn dùng để xác định nhiệt độ không tuyệt đối. Lưu ý xem cách một sai số nhỏ ở độ dốc đường thẳng qua các điểm có thể



Hình 6-4

gây ra sai số lớn trong giá trị nhiệt độ không tuyệt đối. Rõ ràng là, hãy tránh ngoại suy trên miền dài như vậy nếu có thể.

Sau này, Lord Kelvin (1824–1907) đã đề xuất rằng hoành độ điểm giao cắt, -273°C biểu thị một nhiệt độ tối thiểu tuyệt đối, mà không thể hạ nhiệt độ xuống nữa. Giới khoa học hiện nay sử dụng thang nhiệt độ tuyệt đối Kelvin với $0\text{ K} = -273,16^{\circ}\text{C}$ và $0^{\circ}\text{C} = 273,16\text{ K}$. Định luật Charles được biểu diễn dưới dạng

$$V = cT \quad (\text{với } P \text{ và } m \text{ không đổi})$$

Trong đó T là nhiệt độ Kelvin tuyệt đối (nghĩa là $T = t + 273,15$). Phương trình trên cho thấy rằng ở áp suất không đổi, thể tích của một số mol khí cho trước thì tỉ lệ thuận với nhiệt độ tuyệt đối. Với những khí nhẹ như hydro hoặc heli, định luật Gay - Lussac chính xác đến nỗi các nhiệt kế thủy ngân thường được thay bằng nhiệt kế khí để đo đúng nhiệt độ. Nếu cùng một mẫu khí được so sánh ở áp suất không đổi nhưng với các nhiệt độ và thể tích khác nhau thì kết luận trên có thể viết dưới dạng

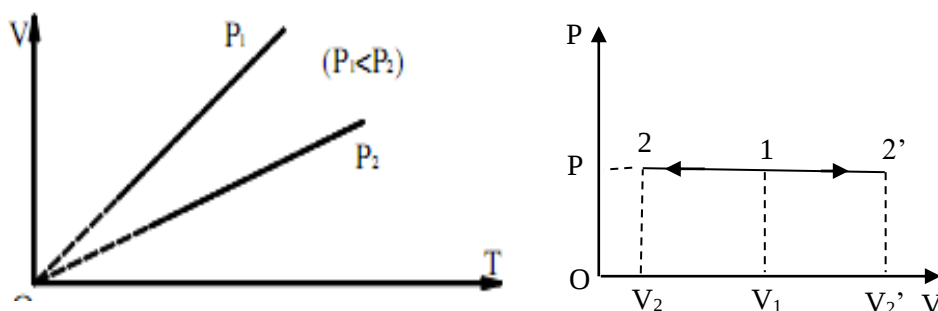
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{const} \quad \text{hay} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} = \text{const}$$

Cách viết này nhấn mạnh rằng tỉ lệ giữa những thể tích khí bằng tỉ lệ giữa các nhiệt độ tuyệt đối, nếu giữ nguyên áp suất và số mol. Mối liên hệ giữa V và T được Gay-Lussac phát biểu thành định luật này vào năm 1802, vì vậy định luật này còn có tên **định luật Gay – Lussac 1**.

*** Định luật:** Trong quá trình đẳng áp, thể tích và nhiệt độ của khối lượng khí xác định biến đổi tỉ lệ thuận với nhau.

*** Biểu thức:**
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = \frac{V}{T} = \text{const} \quad (6.6)$$

*** Đường đẳng áp:** Đường đẳng áp là đường biểu diễn sự biến thiên của thể tích theo nhiệt độ tuyệt đối khi áp suất không đổi.



Hình 6-5. Đường đẳng áp

- Đường đẳng áp trong hệ tọa độ OTV là đường thẳng có phần kéo dài đi qua gốc tọa độ

- Trong hệ tọa độ OVP đường đẳng áp là đường thẳng song song với trục hoành; quá trình 1-2: quá trình nén đẳng áp; quá trình 1-2': quá trình giãn đẳng áp.

- Họ các đường đẳng áp trong hệ tọa độ OTV là những đường thẳng kéo dài cắt nhau tại gốc tọa độ

6.3.1.3 Định luật về quá trình đẳng tích: Định luật Gay-Lussac 2 hay Định luật Charles

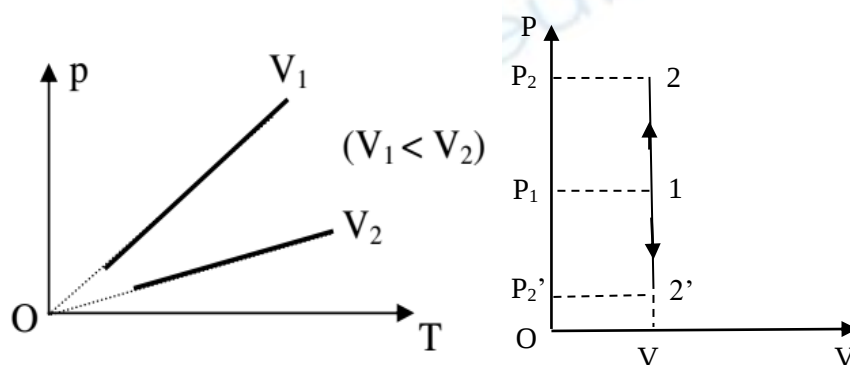
* **Định luật:** Trong quá trình đẳng tích, áp suất và nhiệt độ của khối lượng khí xác định biến đổi tỉ lệ thuận với nhau.

* **Biểu thức:**
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} = \dots = \frac{P}{T} = \text{const} \quad (6.7)$$

* **Đường đẳng tích:** Đường đẳng tích là đường biểu diễn sự biến thiên của áp suất theo nhiệt độ tuyệt đối khi thể tích không đổi.

- Đường đẳng tích trong hệ tọa độ OTP là đường thẳng có phần kéo dài đi qua gốc tọa độ

- Trong hệ tọa độ OVP đường đẳng tích là đường thẳng song song với trục tung
- Quá trình 1-2: quá trình hơ nóng đẳng tích.
- Quá trình 1-2': quá trình làm lạnh đẳng tích



Hình 6-6. Đường đẳng tích

6.3.1.4. Giới hạn áp dụng của các định luật thực nghiệm về chất khí

Khi thiết lập các định luật thực nghiệm, các nhà bác học đã nghiên cứu các chất khí ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thông thường của phòng thí nghiệm, vì vậy các định luật thực nghiệm trên chỉ đúng đối với các chất khí khi ở trong những điều kiện đó. Nếu ở áp suất quá cao và nhiệt độ quá thấp, các chất khí không còn tuân theo các định luật đó nữa.

Ví dụ: tiến hành thực nghiệm với một số chất khí như Hidro, oxi, nito, không khí ở 0°C. lúc ban đầu các khối khí ta chọn có cùng thể tích 1 lít, áp suất 1 atm tức là tích $PV = 1$ và theo định luật Bôilơ – Mariot khi thay đổi áp suất thì tích số đó vẫn không đổi. Ta có bảng 6-2 là số liệu thực nghiệm

Bảng 6-2. Số liệu thực nghiệm quá trình đẳng nhiệt với một số chất khí

P (at)	PV			
	H_2	N_2	O_2	Không khí
1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
100	1,0690	1,0690	0,9941	0,9730

200	1,1380	0,9140	1,0183	1,0100
500	1,3556	1,1560	1,3900	1,3400
1000	1,7200	1,7355	2,0685	1,9920

Theo bảng 6-2, trong giới hạn áp suất từ 1 at đến 100 at, sự sai lệch so với định luật Bôi lơ – Mariot là không lớn, tích PV vẫn gần bằng 1 đơn vị. Khi áp suất từ 500 at trở lên sự sai lệch sẽ rất rõ rệt.

Thực nghiệm còn chứng tỏ áp suất và thể tích không hoàn toàn tỉ lệ bậc nhất với nhiệt độ tuyệt đối (như định luật Sác lơ hay định luật Gay – Luýt xắc). Nghiên cứu hệ số dẫn nở nhiệt của các chất khí người ta thấy nó không phải là hằng số mà phụ thuộc vào khoảng nhiệt độ ta xét. Đối với các chất khí khác nhau hệ số dẫn nở nhiệt khác nhau. Bảng 6-3 dưới đây cho biết hệ số dẫn nở nhiệt của không khí ở áp suất 1,3at.

Bảng 6-3. Hệ số dẫn nở nhiệt của không khí ở áp suất 1,3at.

	Khoảng nhiệt độ			
	0-50 ⁰ C	0-100 ⁰ C	0-150 ⁰ C	0-200 ⁰ C
a.10 ⁶	3676	3674	3673	3662

Với các nhiệt độ thấp và ở áp suất thông thường, hầu hết các chất khí đều đã hóa lỏng. Lúc đó không thể áp dụng các định luật thực nghiệm về chất khí nữa.

6.3.2. Phương trình trạng thái khí lí tưởng

6.3.2.1 Khái niệm về khí lí tưởng

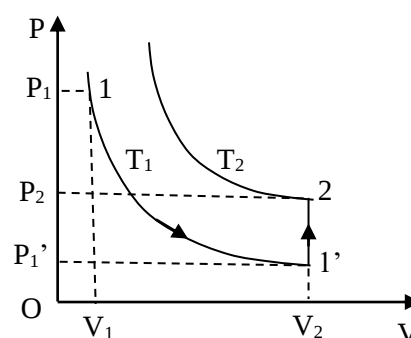
Ở áp suất lớn và trong một giới hạn rộng của nhiệt độ các chất khí không hoàn toàn tuân theo các định luật thực nghiệm. Tuy nhiên nếu áp suất không quá lớn và nhiệt độ không quá thấp thì các chất khí tuân theo khá đúng các định luật thực nghiệm. Vì vậy để đơn giản trong nghiên cứu người ta định nghĩa: *Khí lí tưởng là loại khí hoàn toàn tuân theo đúng các định luật thực nghiệm*. Nhiều khí thực ở áp suất và nhiệt độ trong phòng đã có thể coi là khí lí tưởng.

Khi xét đến cấu tạo phân tử của chất khí thì khí lí tưởng là loại khí mà các phân tử của nó được coi là các chất điểm, giữa các phân tử không có tương tác với nhau ngoại trừ trường hợp chúng va chạm trực tiếp theo quy luật hoàn toàn đàn hồi.

6.3.2.2 Phương trình trạng thái khí lí tưởng

Xét một khối khí lí tưởng biến đổi từ trạng thái 1 với các thông số trạng thái là (P_1, V_1, T_1) sang trạng thái 2 ứng với các thông số trạng thái (P_2, V_2, T_2) . Cho hệ biến đổi trải qua 2 giai đoạn :

- Giữ cho nhiệt độ T_1 không đổi ($T_1 = \text{const}$), cho hệ biến đổi từ trạng thái 1 có các thông số trạng thái (P_1, V_1, T_1) sang trạng thái 1' có các thông số (P_1', T_1, V_2) :



Hình 6-6.

$$P_1.V_1 = P_1'.V_2 \Rightarrow P' = \frac{P_1.V_1}{V_2}$$

Giữ cho thể tích V_2 không đổi ($V_2 = \text{const}$), cho hệ biến đổi từ trạng thái 1' có các thông số (P_1', T_1, V_2) sang trạng thái 2 có các thông số (P_2, V_2, T_2).

$$\frac{P_1'}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow \frac{P_1.V_1}{T_1} = \frac{P_2.V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{P.V}{T} = \text{const}$$

- Đối với một kmol khí lý tưởng:

$$\frac{P.V}{T} = R \text{ hay } P.V = R.T \quad (6.8)$$

R: Hằng số khí lý tưởng.

- Với m kg khí lý tưởng có thể tích V_{kg} (khối lượng của 1 kmol là μ kg/kmol) thì:

$$V_{kg} = \frac{m}{\mu} V \Rightarrow V = \frac{\mu}{m} V_{kg}.$$

Thay vào phương trình (6.7) ta được:

$$P.V = \frac{m}{\mu} . R.T \quad (6.9)$$

Đây là *phương trình trạng thái của khí lý tưởng gọi là phương trình Clapeyron – Merdeleev*

- Hằng số của khí lý tưởng được tính từ điều kiện tiêu chuẩn: ở nhiệt độ $T_0 = 273K$; áp suất $P_0 = 760\text{mmHg} = 1,033\text{at} = 1,033.9,81.10^4 \text{ N/m}^2$ thì 1kmol khí của mọi loại khí khác nhau đều chiếm một thể tích $V_0 = 22,41 \text{ m}^3/\text{kmol}$

$$\text{Thì } R = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

+ Nếu P đo bằng N/m^2 ; V đo bằng m^3 thì $R = 8,31.10^3 \text{ J/kmol.K}$ hay $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$

+ Nếu P đo bằng at; V đo bằng m^3 thì $R = 0,0848 \text{ at. m}^3/\text{kmol.K}$

+ Nếu P đo bằng at; V đo bằng lít thì $R = 0,0848 \text{ at.lít/mol.K}$

6.3.3. Bài toán mẫu

Bài toán mẫu 6-1: Các túi nilông đựng lạc rang hoặc khoai tây rán mua ở Aspen, Colorado, thường phồng lên vì không khí bị bịt kín bên trong đã giãn nở dưới áp suất môi trường bên ngoài ở độ cao 8000 ft (2400 m). Nếu 100 cm^3 khí được giam trong túi ở độ cao tại mực nước biển, thì thể tích mà khí sẽ chiếm chỗ ở cùng nhiệt độ như vậy tại Aspen sẽ là bao nhiêu? (Coi rằng túi có nếp gấp và nó cho phép không khí giãn nở thoải mái, áp suất khí quyển ở độ cao 2400m là 0,75at)

Bài giải

Dùng định luật Boyle dưới dạng phương trình 6-4, trong đó chỉ số 1 biểu thị điều kiện ở mặt biển và chỉ số 2 biểu diễn độ cao 8000 ft.

Khi đó $P_1 = 1,000 \text{ at}$, $V_1 = 100 \text{ cm}^3$, $P_2 = 0,750 \text{ at}$, còn V_2 cần tìm:

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$\Rightarrow V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{1.100}{0,75} = 133,33(\text{cm}^3)$$

Bài toán mẫu 6- 2: Vẫn là gói ni lông chứa lạc rang ở bài toán 6-1, lần này được đặt ở bầu cửa sổ dưới ánh nắng; ở đó nhiệt độ của túi tăng từ 20°C lên 30°C. Nếu thể tích ban đầu là 100,0 cm³, thì thể tích cuối cùng sau khi nóng lên bằng bao nhiêu?

Bài giải

$V_1 = 100,0 \text{ cm}^3$, $T_1 = 20^\circ\text{C}$, hay 293 K; và $T_2 = 30^\circ\text{C}$, hay 303 K.

Để tính V_2 , ta dùng phương trình 6-5:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{T_2V_1}{T_1} = \frac{303.100}{293} = 103,4(\text{cm}^3)$$

Bài toán mẫu 6-3: Một chuông lặn kiểu cổ đơn giản chỉ là một ống trụ thủy tinh bịt kín một đầu, giống như cái cốc thủy tinh úp ngược, với ghế ngồi gắn quanh thành bên trong cho các thợ lặn. Chỉ áp suất không khí cũng khiến cho nước không thể lọt vào được. Một người thợ lặn ngồi trong chuông có thể tích khí 8000 lít muốn hạ mực nước xuống bằng cách tăng lên 10000 lít, vì nước đã ngập cao đến chân. Nếu ban đầu đã có 650 mol hỗn hợp khí O₂ – N₂ thì sẽ cần bơm thêm bao nhiêu khí vào chuông để tăng thêm thể tích như mong muốn?

Bài giải

Đây là bài toán thay đổi thể tích theo số mol; áp suất và nhiệt độ được giữ nguyên.

Ta có phương trình trạng thái cho khối khí ban đầu:

$$P.V_1 = n_1.R.T$$

Sau khi bơm thêm khí vào chuông thì số mol khí trong chuông là n_2 :

$$P.V_2 = n_2.R.T$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2}$$

với $V_1 = 8000$ lít, $V_2 = 10000$ lít, và $n_1 = 650$ mol. Ta cần tính n_2 .

Thay số vào ta được

$$n_2 = \frac{V_2n_1}{V_1} = \frac{10000.650}{8000} = 812,5(\text{mol})$$

Vậy cần bơm thêm $812,5 - 650 = 162,5$ mol khí.

Bài toán mẫu 6-4: Khi một khí cầu thời tiết được bơm đầy hydro ở áp suất 1,000 atm và nhiệt độ 25°C, đường kính của nó là 3,00 m và thể tích là 14000 lít. Lúc lên cao, áp suất khí quyển giảm xuống bằng một nửa áp suất mặt biển; lúc này nhiệt độ là -40°C. Hỏi khi đó thể tích của khí cầu bằng bao nhiêu? Đường kính của nó bằng bao nhiêu?

Bài giải

Ta có $P_1 = 1,000 \text{ atm}$; $V_1 = 14000 \text{ lít}$; $T_1 = 25^\circ\text{C}$ hay 298 K ;

$P_2 = 0,500 \text{ atm}$; $T_2 = -40^\circ\text{C}$, hay 233 K .

Theo phương trình trạng thái ta có:

$$\frac{P_1.V_1}{T_1} = \frac{P_2.V_2}{T_2}$$
$$\Rightarrow V_2 = \frac{P_1.V_1.T_2}{P_2.T_1} = \frac{1.14000.233}{0,5.298} = 21893(l)$$

Coi như khí cầu có hình cầu, ta có thể tính được đường kính d của nó bằng cách dùng công thức $V = 4 \pi r^3/3$. Suy ra $r = 1,735\text{m}$

Đường kính của khí cầu sẽ là $d = 2r = 3,47 \text{ m}$.

6.4. Thuyết động học phân tử chất khí. Định luật phân bố đều năng lượng theo bậc tự do. Nội năng của khí lí tưởng.

6.4.1. Thuyết động học phân tử

6.4.1.1 Cơ sở thực nghiệm

a. Chuyển động Braonơ

Do nhà y học người Anh thực hiện năm 1827. Nhìn các phấn hoa trong nước, qua kính hiển vi: hạt phấn hoa luôn chuyển động về mọi phía (hỗn loạn). Quỹ đạo của các hạt phấn hoa là một đường zíc-zắc. Chuyển động gọi là chuyển động Braonơ.

Giải thích: hạt phấn hoa kích thước nhỏ bé, do đó tổng xung lực từ mọi phía, do va chạm của các phân tử nước lên phấn hoa khác 0.

Vậy chuyển động hỗn loạn không ngừng của phấn hoa trong nước phản ánh chuyển động không ngừng và hỗn loạn của các phân tử.

b. Hiện tượng khuếch tán phân tử:

Đổ nhẹ vào mặt lớp dung dịch sunfát đồng (CuSO_4) một lọ nước nguyên chất không màu. Ban đầu mặt phân cách rõ rệt, lọ có màu xanh ở dưới và không màu ở trên. Qua thời gian, mặt phân cách bị xóa nhòa, màu xanh lơ đều đặn cả dung dịch. Vậy do chuyển động hỗn loạn không ngừng mà các phân tử CuSO_4 đã trộn lẫn với nước H_2O . Đó là hiện tượng khuếch tán phân tử: phân tử nước chuyển động hỗn loạn và không ngừng.

6.4.1.2 Các nội dung cơ bản của thuyết động học phân tử chất khí

*** Nội dung:**

+ Chất khí được cấu tạo từ những hạt vô cùng nhỏ bé đó là các nguyên tử, phân tử (gọi chung là hạt vi mô). Số phân tử có trong 1 mol của mọi chất bất kỳ đều bằng nhau và bằng số Avôgađrô $N = 6,023.10^{23}$ phân tử /mol.

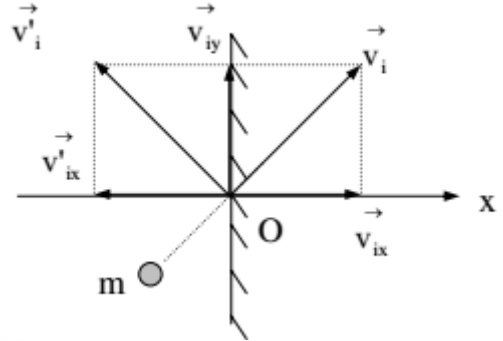
+ Các hạt vi mô luôn chuyển động hỗn loạn, không ngừng (chuyển động nhiệt).

+ Nhiệt độ của vật có liên quan chặt chẽ với vận tốc chuyển động trung bình của các hạt. Nhiệt độ của vật càng lớn thì vận tốc chuyển động nhiệt càng cao

+ Khi chuyển động nhiệt các hạt va chạm với nhau, với thành bình và gây nên áp suất của chất khí.

6.4.1.3 Phương trình cơ bản của thuyết động học phân tử

Các phân tử khí chuyển động hỗn loạn không ngừng va vào thành bình hoặc vào bề mặt ΔS bất kì nằm trong khối khí, tạo nên áp suất. Chuyển động của các phân tử càng nhanh, tức động năng càng lớn, thì đập vào bình với áp lực càng lớn, gây ra áp suất càng lớn. Ngoài ra, mật độ các phân tử khí càng lớn thì khả năng va chạm với thành bình càng cao, suy ra áp suất càng lớn. **Vậy:** áp suất của khí có liên quan đến động năng của các phân tử khí và mật độ khí. *Hệ thức liên hệ giữa áp suất, mật độ và động năng của các phân tử khí, gọi là phương trình cơ bản của Thuyết Động Học Phân Tử.*



Hình 6-8. Va chạm của 1 phân tử khí với thành bình

a. Thiết lập phương trình (khảo sát với chất khí có cấu tạo đơn nguyên tử, khi đó mỗi nguyên tử khí được coi là một chất điểm chuyển động tịnh tiến theo các trục tọa độ $0x, 0y, 0z$)

Xét một phân tử thứ i chuyển động với vận tốc $\vec{v}_i$ theo phương x đập thẳng góc vào diện tích ΔS của thành bình. Trong trường hợp khí cấu tạo đơn nguyên tử thì mọi phân tử khí được biểu diễn bằng một chất điểm khối lượng m chuyển động tịnh tiến với vận tốc $\vec{v}_i$. Sau va chạm phân tử khí bắn ra với vận tốc $\vec{v}'_i$ (va chạm giả thiết là hoàn toàn đàn hồi) đối xứng với $\vec{v}_i$ qua mặt tiếp xúc.

Áp dụng định lý về động lượng ta có: $m\vec{v}'_i - m\vec{v}_i = \vec{f}_i \cdot \Delta t$

Trong đó f_i là lực tác dụng của thành bình chứa lên phân tử; Δt là thời gian va chạm trung bình. Chiếu lên phương x ta được:

$$\begin{aligned} -mv_{ix} - mv_{ix} &= +f_{ix} \cdot \Delta t \\ \Rightarrow f_{ix} &= -\frac{2mv_{ix}}{\Delta t} \end{aligned}$$

Lực nén do phân tử tác dụng lên thành bình: $f'_{ix} = f_{ix} = -\frac{2mv_{ix}}{\Delta t}$

Gọi n_i là nồng độ (mật độ) các phân tử khí chuyển động theo phương Ox với vận tốc v_{ix} thì nồng độ các phân tử đi theo chiều dương là $n_i/2$. Suy ra, số hạt N_i chuyển động với vận tốc v_{ix} đến đập vuông góc vào thành bình trong thời gian Δt phải nằm trong hình trụ có đáy là ΔS , chiều cao là $v_{ix} \cdot \Delta t$. Ta có:

$$N_i = \frac{n_i}{2} (v_{ix} \Delta t \cdot \Delta S)$$

Áp lực do các phân tử này tác dụng vào thành bình là:

$$f'_x = N_i f'_i = \frac{n_i}{2} (v_{ix} \Delta t \cdot \Delta S) \frac{2mv_x}{\Delta t} = n_i \cdot m \cdot v_{ix}^2 \cdot \Delta S$$

Áp lực do tất cả các phân tử khí chuyển động với các vận tốc v_x khác nhau đến va vào thành bình trong thời gian Δt là: $F = \sum_{v_x} f'_x = \sum_{v_x} n_i \cdot m \cdot v_{ix}^2 \cdot \Delta S$

Áp suất khí gây ra theo hướng Ox là:

$$P_x = \frac{F}{\Delta S} = \sum_{v_x} n_i \cdot m \cdot v_{ix}^2$$

Tương tự, ta cũng có áp suất theo các hướng Oy, Oz:

$$P_y = \frac{F}{\Delta S} = \sum_{v_y} n_i \cdot m \cdot v_{iy}^2; \quad P_z = \frac{F}{\Delta S} = \sum_{v_z} n_i \cdot m \cdot v_{iz}^2$$

Do tính hỗn loạn (không có hướng ưu tiên), nên $p_x = p_y = p_z = p$

$$\Rightarrow p = \frac{1}{3}(p_x + p_y + p_z) = \frac{1}{3} \sum_i n_i \cdot m \cdot (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) = \frac{1}{3} \sum_i n_i \cdot m \cdot v_i^2$$

$$\text{Hay } p = \frac{2}{3} \sum_i n_i \cdot \frac{m \cdot v_i^2}{2} = \frac{2}{3} \sum_i n_i \cdot W_{id}$$

Gọi $\overline{W_d} = \frac{\sum_i n_i W_{id}}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i W_{id}}{n}$ là động năng trung bình của các phân tử khí

$$\Rightarrow n \overline{W_d} = \sum_i n_i W_{id}$$

$$\text{Vậy } p = \frac{2}{3} \sum_i n_i \cdot W_{id} = \frac{2}{3} n \overline{W_d} \quad (6.10)$$

Trong đó: $n = \sum_i n_i$ là nồng độ (hay mật độ) phân tử khí – chính là số phân tử khí trong một đơn vị thể tích. Trong hệ SI, nồng độ khí có đơn vị (m^{-3}); $\overline{W_d}$ là động năng trung bình của các phân tử khí; p là áp suất của khí.

Phương trình (6.10) là phương trình cơ bản của Thuyết Động Học Phân Tử. Nó cho thấy mối quan hệ giữa áp suất (đại lượng vĩ mô)- đặc trưng cho tác dụng tập thể của các phân tử – với mật độ và động năng trung bình của các phân tử khí (các đại lượng vi mô) - đặc trưng cho phân tử và chuyển động của phân tử. Phương trình (6.10) chỉ rõ cơ chế vi mô của áp suất chất khí tác dụng lên thành bình và phản ánh một cách tường minh các quan điểm cơ bản của Thuyết Động Học Phân Tử.

Phương trình (6.10) có tính thống kê. Các đại lượng trong (6.10) là các đại lượng thống kê. Ta chỉ có thể nói tới áp suất và động năng trung bình của một tập hợp rất lớn các phân tử; không thể nói tới áp suất và động năng của một hoặc một số ít phân tử.

b. Các hệ quả của phương trình cơ bản thuyết động học phân tử

**** Suy ra động năng tịnh tiến trung bình của phân tử***

$$\text{Từ (6.10) ta có } pV = \frac{2}{3} nV \overline{W_d}$$

Trong đó $pV = RT$; $nV = N_A$ là số hạt trong một mol khí

$$\Leftrightarrow RT = \frac{2}{3} N_A \overline{W_d} \Rightarrow \overline{W_d} = \frac{3}{2} \frac{R.T}{N_A} = \frac{3}{2} kT \quad (6.11)$$

Gọi là động năng tịnh tiến trung bình của 1 mol khí lí tưởng. Với $k = \frac{R}{N_A} = 1,38.10^{-23}$

J/K: Hằng số Bonzmal.

Ý nghĩa của biểu thức (6.11): $\overline{W}$ tỉ lệ với nhiệt độ tuyệt đối; Động năng tịnh tiến trung bình đặc trưng cho chuyển động hỗn loạn của các phân tử nên nhiệt độ tuyệt đối là thước đo cường độ chuyển động hỗn loạn đó. Theo thuyết động học phân tử, các phân tử chuyển động hỗn loạn không ngừng nên $\overline{W}$ luôn khác không, suy ra T luôn khác không nên không bao giờ đạt được độ không tuyệt đối.

* Mật độ phân tử khí:

$$n = \frac{3}{2} \frac{P}{\overline{W_d}} = \frac{P}{k.T} \quad (6.12)$$

Với cùng áp suất và nhiệt độ thì mật độ phân tử của các loại khí đều bằng nhau

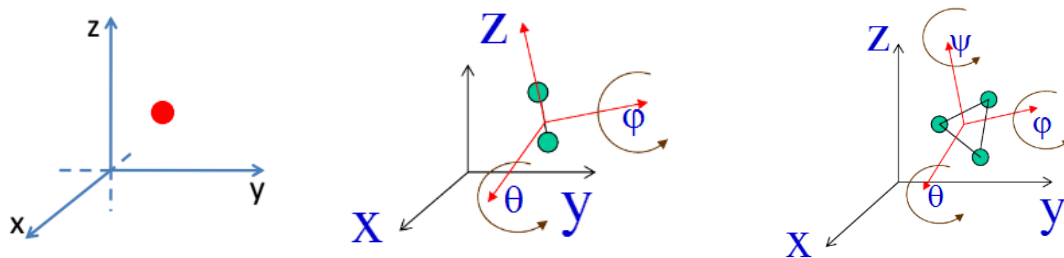
6.4.2. Định luật phân bố đều năng lượng theo bậc tự do

6.4.2.1 Bậc tự do

Chúng ta đều biết rằng theo thuyết động học phân tử thì các chất khí có thể được phân thành 3 loại là khí cấu tạo đơn nguyên tử (khí Hêli,...), khí lưỡng nguyên tử (cấu tạo 1 phân tử từ 2 nguyên tử: khí oxy, Hidro,...) và chất khí đa nguyên tử (cấu tạo 1 phân tử từ 3 nguyên tử trở lên: CO_2 ; CH_4 ,...). Dựa trên cấu trúc như vậy thì chỉ là hợp lí nếu chúng ta giả thuyết đối với các khí đơn nguyên tử (phân tử chỉ có một nguyên tử) như He, Ne,..., có thể coi phân tử như một chất điểm, chỉ có động năng của chuyển động tịnh tiến, động năng quay của chất điểm bằng không. Vậy cần 3 tọa độ để xác định vị trí của phân tử. là x, y, z.

Đối với khí lưỡng nguyên tử (phân tử có 2 nguyên tử) như H_2 , O_2 ,... thì phân tử ngoài chuyển động tịnh tiến theo 3 phương (x,y,z), còn có thể chuyển động quay theo 2 phương (bỏ qua phương trục quay là đường nối tâm 2 nguyên tử) là φ và θ .

Với khí đa nguyên tử (như NH_3 , CO_2 ,...), phân tử có thể chuyển động tịnh tiến theo 3 phương (x,y,z) và quay theo 3 phương (θ, φ, Ψ).



Hình 6-9. (a) Khí đơn nguyên tử (b) Khí lưỡng nguyên tử (c) 1 phân tử có 3 nguyên tử

Do đó ta định nghĩa: *Bậc tự do là số tọa độ cần thiết để xác định vị trí của một phân tử trong không gian. Kí hiệu là i*

Hay nói cách khác số bậc tự do của một chất nào đó chính là số phương mà một phân tử của chất ấy có thể có chuyển động tịnh tiến hoặc chuyển động quay.

- Phân tử một nguyên tử bậc tự do là $i = 3$.
- Phân tử có 2 nguyên tử coi phân tử số bậc tự do là $i = 5$.
- Phân tử có từ 3 nguyên tử trở lên số bậc tự do là $i = 6$.

6.4.2.2. Định luật phân bố đều năng lượng Boltzmann

Năng lượng chuyển động nhiệt còn gọi là nhiệt năng của một vật nào đó chính là tổng năng lượng chuyển động của tất cả các phân tử cấu tạo nên vật. Việc xét riêng nhiệt năng và sự biến đổi của nó trong một vật là rất khó khăn bởi vì năng lượng chuyển động nhiệt của các phân tử luôn luôn liên quan mật thiết với thế năng tương tác giữa các phân tử. Chẳng hạn khi đun nóng vật, nhiệt độ của nó tăng lên thì không những năng lượng chuyển động mà cả thế năng của các phân tử cấu tạo nên vật cũng đều biến đổi. Vì vậy, để thuận tiện cho việc tìm hiểu sâu về năng lượng chuyển động nhiệt ta chọn khí lý tưởng trong đó lực tương tác và do đó thế năng tương tác giữa các phân tử rất nhỏ, có thể bỏ qua.

Đối với các khí một nguyên tử (ví dụ như Heli, Neon, Argon) ta có thể coi phân tử như là chất điểm. Phân tử có 1 nguyên tử chỉ có động năng của chuyển động tịnh tiến còn động năng ứng với chuyển động quay thì không có. Vậy đối với 1 mol khí lý tưởng một nguyên tử thì năng lượng chuyển động nhiệt của nó sẽ là:

$$E = \overline{W_d} = \frac{3}{2} \frac{R.T}{N_A} = \frac{3}{2} kT$$

Với khí lý tưởng thì chuyển động tịnh tiến thực hiện theo 3 phương: Ox, Oy, Oz vuông góc với nhau. Phân tích vận tốc v ra 3 thành phần trên 3 trục hướng theo 3 phương ấy, ta có: $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$

$$\Rightarrow \overline{W_d} = \frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{m}{2} \overline{v_x^2} + \frac{m}{2} \overline{v_y^2} + \frac{m}{2} \overline{v_z^2}$$

Do tính chất hoàn toàn hỗn loạn nên các hạt chuyển động không có hướng ưu tiên, suy ra:

$$\frac{m}{2} \overline{v_x^2} = \frac{m}{2} \overline{v_y^2} = \frac{m}{2} \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{1}{3} \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} kT$$

Vậy: giá trị các thành phần động năng trung bình chuyển động nhiệt của 1 phân tử đơn nguyên tử bằng nhau và bằng $1/2kT$.

Ta suy diễn thêm: nếu phân tử còn có một số bậc tự do khác, thì ứng với mỗi bậc tự do này, thành phần động năng trung bình vẫn là $1/2kT$.

Trong phạm vi vật lý cổ điển lý thuyết trên đã được chứng minh và được phát biểu một cách đầy đủ như sau: *Nếu hệ phân tử ở trạng thái cân bằng với nhiệt độ T thì động năng trung bình phân bố đều theo bậc tự do và ứng với mỗi bậc tự do của phân*