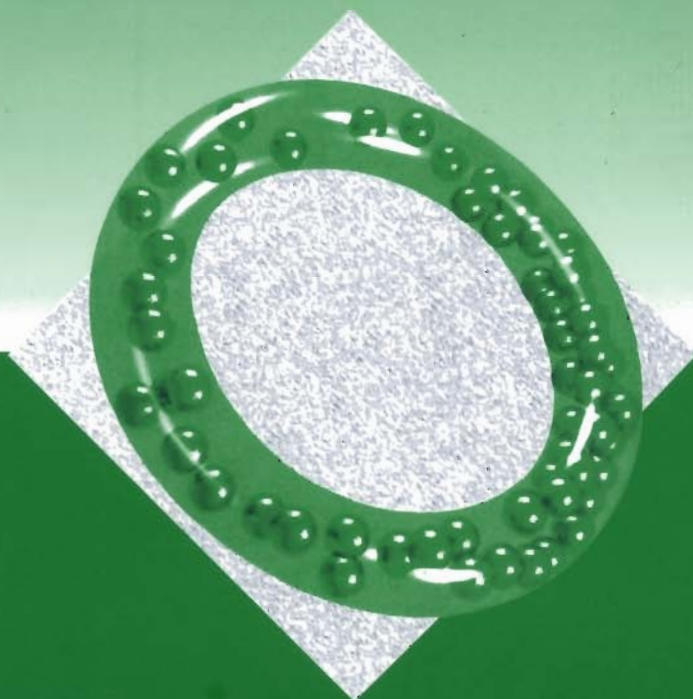




Nhiệt động học

2



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

H  **HACHETTE**
Supérieur

"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 2

(Tái bản lần thứ hai)

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 Descartes 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 Marseilles

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

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Năm thứ hai

PC - PC*

PSI-PSI*

Thermodynamique

JEAN - MARIE BRÉBEC
Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Saint - Louis à Paris

JEAN - NOËL RÉBEC
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 Marseilles

BRUNO NOËL
Professeur en Classes Préparatoires
au Lycée Champollion à Grenoble

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

2^{de} année

PC - PC*
PSI-PSI*



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 môn vật lí ở các lớp dự bị đại học.

- Trái với truyền thống đã in sâu đậm nét, mà theo đó vật lí bị xếp vào hàng môn học thứ yếu sau toán học vì các hiện tượng đã bị che lấp bởi khía cạnh tính toán. Tuy nhiên ở đây các tác giả đã cố gắng thu xếp để đặt toán học vào đúng chỗ của nó bằng cách ưu tiên dẫn dắt tư duy và lập luận vật lí, đồng thời nhấn mạnh vào các thông số có ý nghĩa và các hệ thức đã kết hợp chúng lại 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 đọng với thực tiễn công nghệ. Mỗi khi vấn đề được nêu lên, 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 kĩ sư tương lai.

- Vật lí không phải là một khoa học thiếu tính độc đáo 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 các 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 DURUPHY cho cấp hai các trường trung học (tương đương trung học phổ thông của Việt Nam. ND).

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 được một sự trau dồi khoa học vững chắc.

J.P. DURANDEAU

Phần đầu của giáo trình chủ yếu dành cho các quá trình truyền năng lượng và cân bằng năng lượng ; các kĩ thuật của suy luận và của tính toán thường gặp (chung cho các lĩnh vực khác nhau của vật lí như hiện tượng khuếch tán, sự dẫn điện...) luôn luôn sẽ là đối tượng của các bài tập và các bài toán trong các kì thi tuyển vào các trường đại học.

Tiếp đó nguyên lí một và nguyên lí hai của nhiệt động học, nghiên cứu ở năm thứ nhất sẽ dẫn đến việc định nghĩa về khái niệm thế nhiệt động với các hàm F^* và G^* , cũng như việc đưa vào các hàm trạng thái F (năng lượng tự do) và G (entanpi tự do) đối với một hệ.

Lúc đó các khái niệm trên sẽ cho phép nghiên cứu các hệ nhiệt động khác nhau (sự cân bằng, chiều biến đổi có thể...) ví như :

- nghiên cứu nhiệt động một chất lưu đồng nhất (nghiên cứu các hệ số đo nhiệt lượng, hệ thức CLAPEYRON, hệ thức MAYER, hiệu ứng JOULE-THOMSON,...) ;
- vật dưới hai pha (hệ thức CLAPEYRON, các đặc trưng của chuyển pha, entanpi khi thay đổi trạng thái...) ;
- hiện tượng từ trong vật chất (mô hình từ hóa, các khía cạnh nhiệt động của chất thuận từ và của chất sắt từ,...)

Mục lục

<i>Lời nói đầu</i>	5
<i>Mục lục</i>	6
<i>Chương trình</i>	7
1 Sự truyền nhiệt của năng lượng – khuếch tán nhiệt	9
2 Thế nhiệt động	45
3 Nghiên cứu nhiệt động học một chất lưu đồng nhất	67
4 Chất tinh khiết hai pha	93
5 Tính chất từ của vật chất (PC)	117

Chương trình

PC - PC*

Khuyến tán nhiệt

Định luật FOURIER.

Cân bằng năng lượng. Phương trình khuếch tán nhiệt.

Chế độ cưỡng bức liên tục : sự dẫn nhiệt.

Chế độ hình sin cưỡng bức : sóng phẳng của khuếch tán nhiệt.

1) Thế nhiệt động

Điều kiện biến đổi và cân bằng của một hệ nhiệt động kín.

a) Biến đổi đẳng nhiệt : công cực đại nhận được.

Thế nhiệt động $F^* = U - T_0 S$

b) Biến đổi đẳng áp và đẳng nhiệt : công cực đại nhận được.

Thế nhiệt động : $G^* = U - T_0 S + P_0 V$

Trường hợp đặc biệt của năng lượng tự do và entanpi tự do.

Áp dụng cho vật tinh khiết hai pha : điều kiện cân bằng, điều kiện biến đổi, công thức CLAPEYRON.

2) Các hàm đặc trưng : $F(V, T)$ và $G(P, T)$

Các nhiệt dung $C_{p,m}$, $C_{v,m}$, l và k .

Các hệ thức CLAPEYRON ; hệ thức MAYER.

3) Sự tiếp cận nhiệt động học của thuận từ và sắt từ

Phương trình trạng thái của một môi trường thuận từ : mẫu các spin ở hai mức không tương tác.

Sự tồn tại tính sắt từ : spin ở hai mức có tương tác trong mẫu trường trung bình ; nhiệt độ tới hạn.

Nghiên cứu vi mô định luật FOURIER nằm ngoài chương trình.

Các tương tự giữa định luật FOURIER, định luật OHM và định luật FICK, nghiên cứu trong năm thứ nhất sẽ được nhấn mạnh.

Nghiên cứu về đối lưu nhiệt nằm ngoài chương trình. Tuy nhiên nếu cần có thể dùng các số hạng đối lưu trong các áp dụng nghiên cứu bằng cách khẳng định biểu thức của chúng.

Không yêu cầu một kiến thức nào cả về vấn đề đó.

Không một phương pháp giải phương trình khuếch tán nào được giả sử là đã biết.

Lưu ý rằng các tính toán giống các tính toán về sự dẫn điện.

Sẽ thực hiện việc liên hệ với nghiên cứu tổng quát các hiện tượng truyền có tán sắc.

Mọi nghiên cứu về các hỗn hợp (thế hóa học, các đại lượng mol riêng phần) nằm ngoài chương trình vật lý và chỉ thuộc phạm vi của hóa học).

Để tránh mọi nhầm lẫn với entanpi riêng, người ta đặt

$$k = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right) T.$$

Mọi nghiên cứu điện từ các môi trường thuận từ và sắt từ bị loại trừ : người ta sẽ hạn chế ở việc đưa vào một cách tóm tắt khái niệm vector từ hóa trong mối liên hệ với mẫu lưỡng cực trong một từ trường ; và sẽ khẳng định biểu thức thế năng của lưỡng cực trong từ trường.

Tính tổng quát của thừa số BOLTZMANN đưa vào ở năm thứ nhất trong ví dụ về khí quyển đẳng nhiệt sẽ được công nhận.

Ngoài tình huống đó thừa số BOLTZMANN chỉ được sử dụng trong những trường hợp biệt lập.

Người ta sẽ bằng lòng với việc thảo luận bằng đồ thị làm xuất hiện nhiệt độ tới hạn. Mọi nghiên cứu vi mô (các miền của WEISS) về tính sắt từ bị loại trừ.

Việc nghiên cứu này sẽ được bổ sung bằng sự tiếp cận thực nghiệm về sắt từ bằng các giáo án thí nghiệm.

CÁC BÀI THÍ NGHIỆM

Chủ đề và phương pháp

Các chủ đề của các bài thí nghiệm chỉ là các đề xuất, việc lựa chọn của giáo sư là hoàn toàn tự do : các chủ đề đó không tương ứng với các kiến thức đòi hỏi mà chỉ là để đạt được một kinh nghiệm về thực nghiệm.

PSI-PSI*

Khuếch tán nhiệt

Định luật FOURIER

Cân bằng năng lượng. Phương trình của khuếch tán nhiệt.

Chế độ cưỡng bức liên tục : sự dẫn nhiệt.

Chế độ hình sin cưỡng bức : sóng phẳng của khuếch tán nhiệt.

Nghiên cứu vi mô định luật FOURIER nằm ngoài chương trình.

Người ta sẽ nhấn mạnh sự tương tự giữa định luật FOURIER, định luật OHM và định luật FICK, nghiên cứu ở năm thứ nhất.

Nghiên cứu về đối lưu nhiệt nằm ngoài chương trình. Tuy nhiên nếu cần thiết người ta có thể dùng đến các số hạng đối lưu trong các áp dụng nghiên cứu bằng cách khẳng định biểu thức của chúng. Vậy không đòi hỏi một kiến thức nào cả về vấn đề đó. Không một phương pháp nào về việc giải phương trình khuếch tán được giả sử là đã biết.

Lưu ý rằng các tính toán giống các tính toán về sự dẫn điện.

Sẽ thực hiện việc liên hệ với nghiên cứu tổng quát các hiện tượng truyền có tán sắc.

SỰ TRUYỀN NHIỆT CỦA NĂNG LƯỢNG - KHUẾCH TÁN NHIỆT

1

Lịch sử

Các hiện tượng truyền nhiệt của năng lượng đã được biết và sử dụng hàng ngày từ nhiều thế kỉ.

Tuy nhiên các hiện tượng đó chỉ được hiểu biết một cách muộn màng, ở thế kỉ XIX : một thời gian dài nhiệt được coi là một chất lỏng hơi đặc biệt, và lửa được coi là một nguyên tố.

Joseph FOURIER (1768 – 1830) khi dạy học ở trường Đại học Bách khoa đã công bố vào năm 1822 một lí thuyết giải tích về sự dẫn nhiệt.

Ngoài ra từ nghiên cứu đó đã dẫn ông đến việc biểu diễn "mọi" hàm f bằng một cấp số lượng giác mà ông định nghĩa là các hệ số : các cấp số nổi tiếng FOURIER có nguồn gốc là một bài toán về dẫn nhiệt !

M U C T I Ê U

- Nắm được cân bằng năng lượng nhiệt.
- Định luật về dẫn nhiệt.

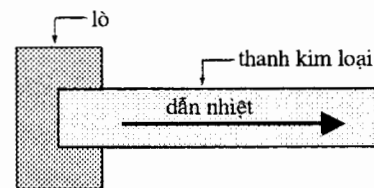
ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

- Nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học.
- Nguyên lí thứ hai của nhiệt động học.

1 Các dạng truyền nhiệt khác nhau

Khi hai vật có nhiệt độ khác nhau sẽ xảy ra hiện tượng truyền nhiệt của năng lượng từ vật nóng hơn sang vật lạnh hơn.

Người ta phân biệt ba loại truyền nhiệt, mỗi loại chi phối bởi các định luật rất đặc biệt : sự dẫn nhiệt, sự đối lưu và sự bức xạ.



H.1. Kim loại bảo đảm rất tốt sự dẫn nhiệt.

1.1. Sự dẫn nhiệt hay sự khuếch tán nhiệt

Hiện tượng này tồn tại trong mọi vật, chất rắn hoặc chất lưu. Phần lạnh hơn nóng lên khi tiếp xúc với phần nóng hơn của vật. Sự tăng nhiệt độ này tương ứng với sự tăng của :

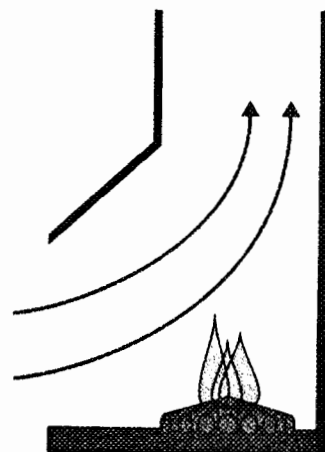
- năng lượng vi mô của dao động của mạng tinh thể đối với các chất rắn.
- động năng vi mô của chuyển động nhiệt hỗn loạn của các phân tử của chất lưu do sự va chạm không ngừng giữa các phân tử.

Khi một đầu của một thanh kim loại đặt tiếp xúc với một nguồn nóng (ví dụ một lò ở hình 1), hiện tượng dẫn nhiệt được thể hiện bởi sự tăng từ từ nhiệt độ của các phần lạnh của thanh.

Ở quy mô vĩ mô hiện tượng truyền nhiệt này không kèm theo sự chuyển động của vật chất.

Đó là cơ chế duy nhất xảy ra trong các chất rắn đồng nhất và mờ đục. Trong các chất lưu sự dẫn nhiệt thường bị che khuất bởi hiện tượng đối lưu.

Một môi trường có nhiệt độ không đồng nhất thì ít nhất cũng là vùng của các hiện tượng truyền nhiệt bằng dẫn nhiệt.



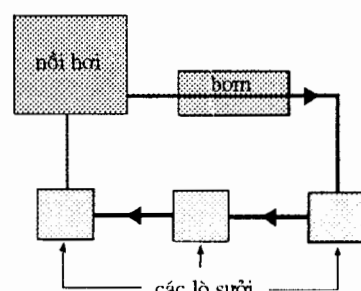
H.2. Nguyên tắc thông gió ở một lò sưởi. Không khí nóng, nhẹ hơn đi lên, nó sẽ được thay thế bởi không khí lạnh đến lượt nó được đốt nóng và cứ thế tiếp tục. Sự chuyển động của không khí được thực hiện một cách tự nhiên và sự truyền nhiệt tạo ra lúc đó được gọi là sự đối lưu.

1.2. Sự đối lưu

Loại truyền nhiệt này bao hàm sự dịch chuyển vĩ mô của vật chất và vì vậy liên quan đến các chất lưu, lỏng hay khí.

Trong các chất lưu, một sự thay đổi nhiệt độ làm biến đổi cục bộ khối lượng riêng của chất lưu, điều đó kéo theo sự chuyển động của toàn bộ chất lưu (các phần nóng, nhẹ hơn có khuynh hướng đi lên) : đó là hiện tượng của đối lưu tự nhiên (h.2).

Có thể làm một chất lưu chuyển động nhân tạo để làm tăng các quá trình trao đổi nhiệt ; lúc đó người ta nói về sự đối lưu cưỡng bức (h.3).



H.3. Sự sưởi ấm ở trung tâm. Bơm làm lưu thông nước trong bộ sưởi ấm trung tâm ở gia đình : sự trao đổi nhiệt giữa nồi hơi và các lò sưởi được tăng lên bằng đối lưu cưỡng bức. Về phía mình các lò sưởi tỏa nhiệt chủ yếu bằng đối lưu tự nhiên cho không khí của phòng trong đó có các lò sưởi.

1.3. Bức xạ

Một vật nóng (ví dụ mặt trời) phát ra một bức xạ điện từ mang năng lượng có thể đốt nóng một vật khi vật này nhận được bức xạ đó.

Các sự truyền nhiệt bằng dẫn nhiệt và bằng đối lưu đòi hỏi sự tồn tại của một môi trường vật chất, sự truyền nhiệt bằng bức xạ thì ngược lại có thể xảy ra trong chân không (h.4).

Trong thực tế có thể xảy ra đồng thời nhiều loại truyền nhiệt. Trong chương này ta sẽ nghiên cứu sự dẫn nhiệt và thực hiện một số chú ý về sự đối lưu.



H.4. Sự truyền nhiệt bằng bức xạ không chỉ mang đến các lợi ích !

2 Sự dẫn nhiệt hay khuếch tán nhiệt

2.1. Thông lượng nhiệt

Xét một vật có nhiệt độ T chỉ phụ thuộc duy nhất một tọa độ không gian x và phụ thuộc thời gian t .

Lượng năng lượng δQ truyền do dẫn nhiệt qua một diện tích nguyên tố dS vuông góc với trục (Ox) trong khoảng thời gian dt là càng lớn nếu dS và dt càng "lớn": δQ là tỉ lệ với dS và dt , ta có thể viết điều đó:

$$\delta Q = j_{th} dS dt \text{ hay } \delta Q = d\Phi dt \text{ với } d\Phi = j_{th} dS.$$

Bây giờ xét một diện tích dS định hướng bất kì. Qua diện tích này sẽ có một lượng năng lượng truyền qua giống như qua diện tích vuông góc với (Ox) rộng $dS' = dS \cos \theta$ (h.5). Lúc đó ta có thể viết:

$$\delta Q = j_{th} dS' dt = j_{th} dS \cos \theta dt = d\Phi dt \text{ với } d\Phi = j_{th} \cos \theta dS,$$

hoặc bằng cách đưa vào vector mật độ dòng nhiệt $\vec{j}_{th} = j_{th} \vec{e}_x$, trong đó $\vec{e}_x$ kí hiệu vector đơn vị của trục (Ox) và vector diện tích $d\vec{S} = dS \vec{e}_s$ ta còn có thể viết:

$$d\Phi = \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S},$$

trong đó $d\Phi$ là thông lượng của $\vec{j}_{th}$ qua diện tích dS , được gọi là *thông lượng nhiệt*.

Ta có thể mở rộng kết quả này cho một diện tích bất kì bằng cách chia diện tích này thành các diện tích nguyên tố (h.6).

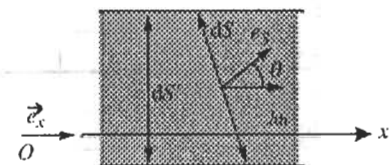
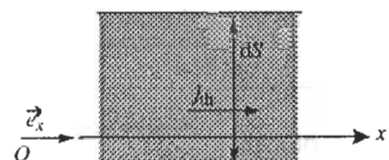
• Thông lượng nhiệt Φ là lượng năng lượng truyền qua một diện tích Σ trong một đơn vị thời gian. Φ là một công suất và được biểu diễn bằng oát (kí hiệu: W).

Trong thời gian dt năng lượng truyền qua Σ bằng $\delta Q = \Phi dt$.

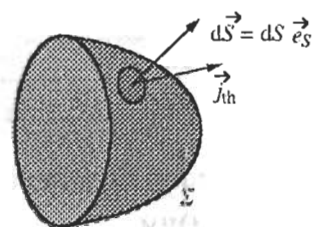
• Φ là thông lượng của vector mật độ dòng nhiệt $\vec{j}_{th}$ qua Σ :

$$d\Phi = \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} \text{ hay } \Phi = \iint_{\Sigma} \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}$$

j_{th} biểu diễn bằng $W \cdot m^{-2}$.



H.5. Thông lượng nhiệt.



H.6. Thông lượng nhiệt qua một diện tích nào đó.

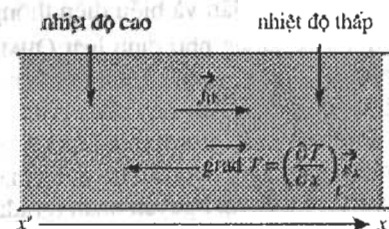
2.2. Định luật FOURIER

2.2.1. Định luật về sự dẫn nhiệt

Trong một môi trường mà nhiệt độ $T(x, t)$ thay đổi theo hướng của trục (Ox) , sự dẫn nhiệt được thể hiện bởi sự tồn tại một vector mật độ dòng nhiệt hướng theo chiều của các nhiệt độ giảm (h.7). Joseph FOURIER đã quan sát bằng thực nghiệm một hệ thức tỉ lệ giữa thông lượng nhiệt $j_{th} = j_{th} \vec{e}_x$ và đạo hàm riêng của nhiệt độ:

$$j_{th}(x, t) = -K \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_t \text{ hoặc dưới dạng vector } \vec{j}_{th} = -K \overrightarrow{\text{grad}} T$$

Trong các vật đẳng hướng biểu thức vector cuối cùng này là tổng quát hóa cho các phân bố nhiệt độ phụ thuộc vào các biến số không gian.



H.7. Định luật FOURIER: chứng minh dấu "-".

Định luật FOURIER trình bày hiện tượng dẫn nhiệt bằng cách liên kết thông lượng nhiệt với gradien của nhiệt độ :

$$\vec{j}_{th} = -K \vec{\text{grad}} T$$

Hệ số K , đương, là hệ số dẫn nhiệt của vật nghiên cứu, biểu diễn bằng $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Chú ý :

- Dấu "-" chỉ cho ta thấy rằng thông lượng nhiệt hướng theo chiều giảm của các nhiệt độ.
- Định luật tuyến tính này có thể xét lại sự đúng đắn trong trường hợp gradien của nhiệt độ quá lớn : đây là một mẫu thực nghiệm tương ứng với một số điều kiện thực nghiệm nào đó.
- Với một số vật liệu nào đó, K có thể phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hình 8 cho các bậc của độ lớn của K đối với một số vật liệu trong các điều kiện thông thường của áp suất và nhiệt độ.

vật liệu	$K(W.m^{-1}.K^{-1})$	chú ý
• khí	0,006 đến 0,18	các chất dẫn nhiệt kém
không khí	0,026	
• các chất lỏng (phi kim loại)	0,1 đến 1	các chất dẫn nhiệt trung bình
nước	0,6	
• các vật rắn kim loại	10 đến 400	các chất dẫn nhiệt rất tốt
đồng	390	
thép	16	
• các vật liệu phi kim loại	0,004 đến 4	các chất dẫn nhiệt trung bình
thủy tinh	1,2	
bê tông	0,92	
gỗ	0,25	
len thủy tinh	0,04	các chất dẫn nhiệt kém (chất cách nhiệt)
polixtiren giãn nở	0,004	

H.8. Một số giá trị của hệ số dẫn nhiệt.

2.2.2. Sự tương tự giữa các định luật FOURIER, OHM và FICK

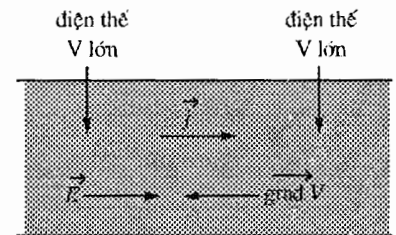
■ Định luật OHM

Khi một vật dẫn điện (h.9) có độ dẫn điện σ chịu một hiệu điện thế, vật dẫn sẽ có một dòng điện chạy qua với vector mật độ dòng $\vec{j}$ liên hệ với điện trường $\vec{E} = -\vec{\text{grad}} V$ theo định luật OHM cục bộ : $\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\text{grad}} V$.

Cường độ dòng điện I qua vật dẫn bằng thông lượng của vector $\vec{j}$ qua tiết diện của vật dẫn và biểu diễn thông lượng của các điện tích.

Mọi việc giống như định luật OHM, định luật FOURIER là một định luật "có tính chất hiện tượng". Điều đó có nghĩa là đó không phải là một định luật cơ bản (như định luật hấp dẫn) mà là một hệ thức được kiểm nghiệm tốt một cách tổng quát giữa hai đại lượng. Hai định luật đó thể hiện rằng trong một miền gần đúng nào đó, hệ quả (mật độ dòng điện hay mật độ thông lượng nhiệt) sẽ tỉ lệ với nguyên nhân (gradien của điện thế hoặc của nhiệt độ).

Lưu ý rằng một chất dẫn điện tốt (như kim loại) cũng là một chất dẫn nhiệt tốt.



H.9. Định luật OHM $\vec{j} = \sigma \vec{E} = -\sigma \vec{\text{grad}} V$.

■ Định luật FICK

Tất nhiên có tồn tại các định luật khác có tính chất hiện tượng tuyến tính.

Ta kể ra định luật FICK đã gặp ở năm thứ nhất liên hệ đến sự khuếch tán của các hạt trong một chất lưu mà nồng độ không đồng nhất.

Hình 10 tóm tắt các tương tự giữa các định luật FOURIER, OHM và FICK thể hiện ba loại hiện tượng truyền năng lượng, truyền điện tích và truyền các hạt. Các định luật tương ứng với một biến đổi tự phát của môi trường có khuynh hướng làm mất dần tính không đồng nhất của nó đúng theo nguyên lý hai của nhiệt động học.

định luật FOURIER	định luật OHM	định luật FICK
$\vec{j}_{th}$ vector mật độ thông lượng nhiệt	$\vec{j}$ vector mật độ dòng điện	$\vec{j}_p$ vector mật độ dòng hạt
nhiệt độ T	điện thế V	nồng độ C
hệ số khuếch tán nhiệt K	độ dẫn điện σ	hệ số khuếch tán D
$\vec{j}_{th} = -K \text{grad} T$	$\vec{j} = -\sigma \text{grad} V$	$\vec{j}_p = -D \text{grad} C$

Các biến đổi này là bất thuận nghịch : các phương trình biến đổi không phải là bất biến khi đổi chiều thời gian (x. H-prépa, Nhiệt động học, năm thứ nhất).

H.10. Tương tự giữa các định luật FOURIER, OHM VÀ FICK.

2.3. Phương trình khuếch tán nhiệt

Xét một vật đồng nhất khối lượng riêng ρ , độ dẫn nhiệt K và nhiệt dung riêng c (*).

Với các nghiên cứu sau này ta giả sử ρ , c và K là không đổi trong vùng nhiệt độ nghiên cứu.

2.3.1. Sự dẫn nhiệt thuần túy trong môi trường một chiều

Ta xét trường hợp nhiệt độ T của vật liệu chỉ phụ thuộc hoành độ x và thời gian t . Lúc đó xét một thể tích nhỏ giữa các hoành độ x và $x + dx$, có tiết diện S và thực hiện cân bằng năng lượng ở hai thời điểm gần nhau t và $t + dt$ và giả sử rằng chỉ có dẫn nhiệt và không có sự góp phần của các năng lượng khác (h.11).

• Ở hoành độ x , năng lượng đưa vào $\delta Q_e = j_{th}(x, t) S dt$.

• Ở hoành độ $x + dx$, năng lượng đưa ra $\delta Q_s = j_{th}(x + dx, t) S dt$.

Theo nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học, hiệu giữa hai giá trị đó tương ứng với độ biến thiên nội năng dU của thể tích nghiên cứu có nhiệt độ biến đổi một lượng dT : $dU = dmcdT = \rho S dx cdT = \delta Q_e - \delta Q_s$, nghĩa là :

$$\rho S dx cdT = j_{th}(x, t) S dt - j_{th}(x + dx, t) S dt,$$

từ đó :

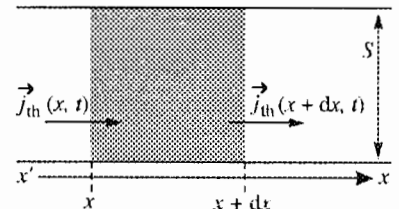
$$-\frac{\partial j_{th}}{\partial x} dt = \rho cdT.$$

Biết rằng sự tăng nhiệt độ dT thực hiện trong khoảng thời gian dt trong lớp vật liệu có hoành độ x đã cho, ta có thể viết :

$$dT = \frac{\partial T}{\partial t} dt,$$

(*) Đối với một chất rắn hay một chất lỏng không có sự phân biệt giữa nhiệt dung riêng đẳng áp c_p và nhiệt dung riêng đẳng tích c_v chúng rất gần nhau : $c_p \approx c_v \approx c$.

Đối với chất khí, cần phân biệt các biến đổi đẳng tích hoặc đẳng áp, nhưng hiện tượng dẫn nhiệt luôn liên hệ với một sự dẫn nhiệt do đối lưu ; việc nghiên cứu được tiến hành ở đây ít thích hợp với sự dẫn nhiệt trong các chất khí.



H.11. Sự khác nhau giữa các năng lượng nhiệt vào và ra làm nhiệt độ của thể tích của vật nghiên cứu biến đổi.

và từ đó ta suy ra :

$$-\frac{\partial j_{th}}{\partial x} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}.$$

Cuối cùng sử dụng định luật FOURIER ta có :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho c}{K} \frac{\partial T}{\partial t},$$

do vật được giả sử là đồng nhất nên K không phụ thuộc x .

Trong trường hợp dẫn nhiệt một chiều là quá trình truyền nhiệt duy nhất, nhiệt độ $T(x, t)$ nghiệm đúng phương trình khuếch tán nhiệt :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho c}{K} \frac{\partial T}{\partial t}$$

Chú ý :

Phương trình này cũng được gọi là phương trình nhiệt.

2.3.2. Tổng quát hóa

Một số dạng năng lượng khác có khả năng tham gia vào quá trình cân bằng năng lượng trước đây.

• Nếu có một dòng điện chạy trong vật liệu, thể tích Sdx có điện trở dR chạy qua bởi dòng điện $I = jS$, nhận được do hiệu ứng JOULE, trong thời gian dt , một năng lượng $\delta Q_J = dRI^2 dt = \frac{1}{\sigma} j^2 S dx dt$.

• Một thanh chất rắn có thể nhận (đại số) một năng lượng nhiệt δQ_L bởi mặt bên của nó (h.12).

Cân bằng năng lượng lúc đó được viết :

$$-\frac{\partial j_{th}}{\partial x} S dx dt + \delta Q_{khác} = \rho c S dx dt,$$

trong đó $\delta Q_{khác}$ biểu diễn các phần năng lượng khác mang vào thể tích Sdx , khác so với các năng lượng liên quan đến sự dẫn nhiệt.

Kể đến định luật FOURIER ta có :

$$K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} S dx dt + \delta Q_{khác} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} S dx dt.$$

Để luyện tập : bài tập 8.

2.3.3. Phương trình khuếch tán ba chiều

Lúc đó ta thay thể tích nguyên tố Sdx trước đây bằng thể tích V giới hạn bởi mặt Σ (h.13).

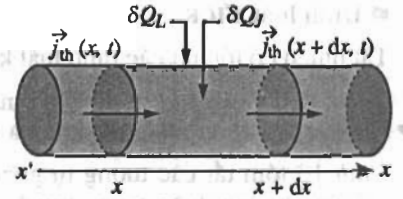
Trong các trường hợp này cân bằng năng lượng cho $dU = -\Phi dt + \delta Q_i$, nghĩa là :

$$\iiint_V \rho c dT d\tau = - \iint_V \vec{j}_{th}(P, t) \cdot d\vec{S} dt + \delta Q_i.$$

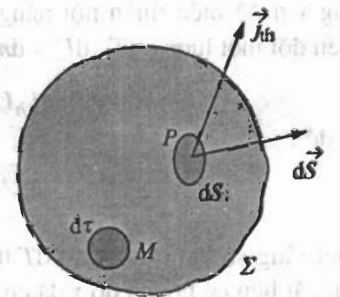
Trong vế hai, dấu "-" ở số hạng thứ nhất thể hiện thông lượng nhiệt là đi ra và tương ứng với một sự giảm năng lượng trong thể tích V . δQ_i biểu diễn các phần năng lượng khác (đại số) góp phần vào trong thể tích V (ví dụ do hiệu ứng JOULE nếu vật liệu là chỗ có dòng điện).

Vế thứ nhất có thể được viết (ρ và c giả sử không đổi) :

$$\iiint_V \rho c dT d\tau = dt \iiint_V \rho c \frac{\partial T}{\partial t} d\tau.$$



H.12. Nếu tiết diện S của thanh không quá lớn, trong gần đúng bậc nhất có thể giả sử rằng nhiệt độ T tại một điểm của thanh chỉ phụ thuộc hoành độ x .



H.13. Cân bằng nhiệt đối với một thể tích nào đó.

Định lí OSTROGRADSKI cho ta (đừng quên rằng pháp tuyến là luôn luôn hướng ra ngoài mặt kín : xem h.13) :

$$\iint_V \overline{j_{th}}(p, t) dS = \iiint_V \text{div } \overline{j_{th}}(M, t) d\tau.$$

Một cách tổng quát δQ_i có thể được viết dưới dạng :

$$\delta Q_i = dt \iiint_V p_i(M, t) d\tau,$$

trong đó p_i biểu diễn công suất thể tích mà vật nghiên cứu nhận được một cách cục bộ, công suất này khác với công suất do liên quan đến dẫn nhiệt, ví dụ do hiệu ứng JOULE.

Do sự bằng nhau giữa các tích phân được nghiệm đúng trong cả thể tích V , từ đó ta có thể suy ra :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div } \overline{j_{th}} + p_i.$$

Kể đến định luật FOURIER (môi trường được giả sử là đồng nhất) và đưa vào laplacien ΔT của T định nghĩa bởi $\Delta T = \text{div}(\text{grad } T)$:

Phương trình khuếch tán nhiệt trong trường hợp tổng quát có dạng :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = K \Delta T + p_i,$$

trong đó p_i biểu diễn công suất nhiệt thể tích nhận được bởi các cơ chế khác với sự dẫn nhiệt.

3 Các nghiệm của phương trình khuếch tán

3.1. Tính duy nhất của lời giải

Phương trình khuếch tán nhiệt cho phép xác định sự biến đổi của nhiệt độ $T(M, t)$ theo hàm của các tọa độ của điểm M và của thời gian t .

Trước hết cần chú ý rằng phương trình đó chỉ có các nghiệm giải tích trong những trường hợp đặc biệt. Thông thường việc giải được thực hiện bằng số.

Nghiệm của phương trình đạo hàm riêng đó phụ thuộc vào các hằng số tích phân chúng được xác định bởi các điều kiện ở các giới hạn không gian và thời gian. Nếu các điều kiện đó thể hiện tất cả các số liệu có nghĩa của bài toán vật lí, lời giải sẽ là duy nhất.

3.2. Tính bất thuận nghịch

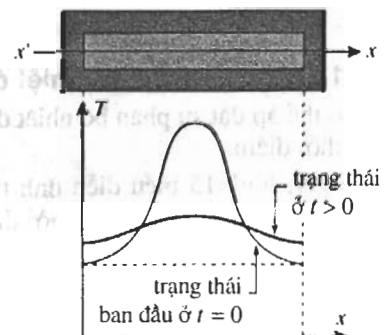
3.2.1. Thí dụ một thanh cô lập

Ta tưởng tượng một thanh kim loại có chiều dài rất lớn so với các kích thước ngang. Ta có thể thừa nhận rằng quá trình dẫn nhiệt là một chiều. Các thiết bị phân tích đặt cách đều nhau cho phép theo dõi sự biến đổi của nhiệt độ $T(x, t)$ (h.14).

Thanh đó được đốt nóng ở chính giữa và tại thời điểm $t = 0$ sự phân bố không gian của nhiệt độ có dạng biểu diễn trên hình 14. Lúc đó thanh được bao bọc toàn bộ bằng một vật liệu cách nhiệt (môi trường đoạn nhiệt, không trao đổi nhiệt với bên ngoài). Ta có thể dự đoán có biến đổi như thế nào ?

• Đạo hàm bậc hai $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ là âm trong các vùng nóng. Vậy đạo hàm bậc nhất

$\frac{\partial T}{\partial x}$ là âm và nhiệt độ giảm. Ngược lại nhiệt độ sẽ tăng trong các vùng lạnh.



H.14. Khuếch tán trong một thanh cô lập. Năng lượng tổng cộng là bảo toàn và nhiệt độ trở nên đồng đều.

• Hệ là cô lập, năng lượng của hệ bảo toàn, vậy nhiệt độ trung bình là hằng số.

Kết luận ta có thể dự đoán là nhiệt độ sẽ từ từ trở nên đồng đều với giá trị trung bình không đổi.

3.2.2. Tính bất thuận nghịch của khuếch tán

Xét một quá trình khuếch tán nào đó và quan sát tính ngẫu nhiên của một biến đổi lúc đó hệ lại đi qua cùng các trạng thái nhưng theo chiều ngược

lại. Điều đó là không thể vì $\frac{\partial T}{\partial t}$ đổi dấu và $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ không đổi, phương trình

khuếch tán không được nghiệm đúng nữa.

Hai quá trình ngược nhau không bao giờ có thể là hai nghiệm của phương trình khuếch tán. Về bản chất sự khuếch tán là bất thuận nghịch, vậy là quá trình tạo ra entropi.

Chú ý :

Tính bất thuận nghịch liên hệ với đạo hàm bậc nhất theo thời gian. Các hiện tượng chỉ phối bởi các phương trình trong đó chỉ có các đạo hàm bậc hai theo thời gian là các hiện tượng thuận nghịch :

• đối với một hạt chịu một lực chỉ phụ thuộc vị trí của hạt, các phương trình cơ học được nghiệm đúng đối với hai chiều của quỹ đạo ;

• một sóng nghiệm đúng phương trình D'ALEMBERT : $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2}$ có

thể truyền theo hướng này hoặc hướng khác không bị biến dạng (x. H-Prépa, Điện từ học, năm thứ 2, MP).

3.3. Các điều kiện ban đầu ở chế độ không vĩnh cửu

Trong trường hợp một chế độ không vĩnh cửu, sự phân bố nhiệt độ tại mọi điểm ở thời điểm ban đầu là một số liệu cần thiết để giải phương trình khuếch tán.

3.4. Các điều kiện ở giới hạn (không gian)

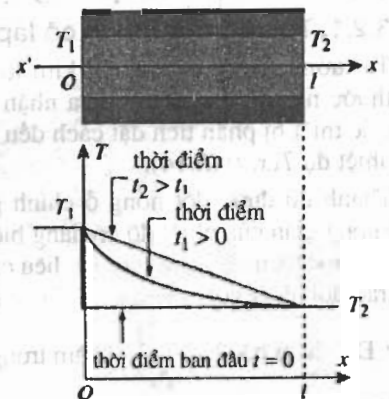
Tại mọi thời điểm các điều kiện này biểu thị nhiệt độ hoặc đạo hàm của nhiệt độ hoặc một tổ hợp cả hai đại lượng đó ở bề mặt của vật nghiên cứu biến đổi như thế nào.

Thực tế chúng ta sẽ gặp bốn loại điều kiện (danh sách không bị giới hạn ; ví dụ ta sẽ không gọi ra các điều kiện liên quan đến quá trình bức xạ).

3.4.1. Các điều kiện về nhiệt độ

Ta có thể áp đặt sự phân bố nhiệt độ T tại các điểm nào đó ở mặt ngoài tại mọi thời điểm.

Như vậy, hình 15 biểu diễn tình trạng biến đổi của nhiệt độ $T(x, t)$ theo hàm của hoành độ x tại các thời điểm khác nhau t , trong một thanh đồng nhất dài l các phía cách nhiệt. Lúc đầu thanh ở nhiệt độ đồng đều T_2 , bắt đầu từ thời điểm ban đầu của thanh, các nhiệt độ T_1 và T_2 được đặt vào các đầu của thanh ($T_1 > T_2$). Các đường cong đó nhận được bằng phương pháp giải bằng số phương trình khuếch tán nhiệt phát biểu ở §2.3.1. Ta thấy rằng định luật biến đổi nhiệt độ theo hàm của x tiến đến một định luật tuyến tính khi thời gian t rất lớn ; ngoài ra kết quả này cũng sẽ tìm được §3.5.1.



H.15. Sự biến đổi của nhiệt độ trong một thanh.

3.4.2. Các điều kiện về gradient nhiệt độ

Ta cũng có thể biết được thông lượng nhiệt qua một phần tử diện tích bên ngoài của vật liệu tại mọi thời điểm, điều đó tương đương với việc biết được gradient của nhiệt độ (theo định luật FOURIER).

Trong trường hợp bài toán một chiều nếu lấy thông lượng Φ_0 qua một diện tích S ở đầu x_0 của vật liệu :

$$\Phi_0 = j_{th}(x_0, t)S = -SK \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{(x_0, t)}.$$

Đặc biệt nếu đầu đó là cô lập : $\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{(x_0, t)} = 0$, từ đó $\Phi_0 = 0$.

3.4.3. Các điều kiện áp đặt bởi môi trường ngoài :

Định luật NEWTON

Nếu môi trường ngoài có nhiệt độ T_0 tiếp xúc với vật liệu nghiên cứu, lúc đó cần biết các điều kiện trao đổi năng lượng qua bề mặt của vật liệu. Thường người ta thừa nhận rằng sự trao đổi năng lượng đó bị chi phối bởi một định luật tuyến tính thường được gọi là định luật NEWTON :

Các hiện tượng truyền nhiệt giữa một vật và môi trường ngoài tuân theo định luật NEWTON nếu mật độ thông lượng nhiệt ra (đại số) qua bề mặt vật liệu là tỉ lệ với sự chênh lệch nhiệt độ T của bề mặt và nhiệt độ T_0 của môi trường ngoài :

$$j_{th} = h(T - T_0),$$

trong đó h kí hiệu hệ số truyền nhiệt bề mặt biểu diễn bằng $W.m^{-2}.K^{-1}$.

Như vậy trong trường hợp bài toán một chiều với tiết diện S ở đầu x_0 của vật liệu ta có :

$$-K \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{(x_0, t)} = h(T(x_0, t) - T_0).$$

Chú ý :

• Ta có thể tìm thấy sự tương tự giữa định luật NEWTON và định luật FOURIER. Thực vậy, nhiệt độ của môi trường ngoài chỉ bằng T_0 ở "đủ xa" bề mặt phân cách, ở cách mặt phân cách đó một lớp giới hạn có bề dày δ (h.16). Thực tế nhiệt độ là liên tục ở x_0 , và giá trị của nó là $T(x_0, t)$, kể cả trong môi trường ngoài.

Trong các điều kiện đó, ta có thể viết định luật NEWTON dưới dạng :

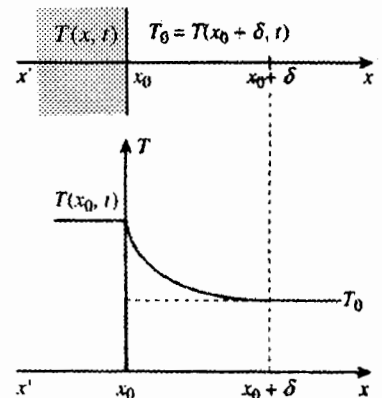
$$j_{th} = h(T(x_0, t) - T_0) = -h\delta \frac{T(x_0 + \delta, t) - T(x_0, t)}{\delta}$$

Mà ta có thể biểu diễn đạo hàm bởi :

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T(x + dx, t) - T(x, t)}{dx}$$

Như vậy định luật NEWTON tỏ ra là tương tự với định luật FOURIER nếu cho h tương tự với $\frac{K'}{\delta}$, trong đó K' là một hệ số đồng nhất với độ dẫn nhiệt.

• Thường ta sử dụng định luật NEWTON đối với mặt tiếp xúc chất rắn – chất lưu, ở đó hiện tượng truyền nhiệt là phức tạp : sự dẫn nhiệt ở thành của chất rắn được kết hợp với hiện tượng đối lưu của chất lỏng ở lân cận của thành vật rắn trên một lớp có bề dày δ (xem §4).



H.16. Nhiệt độ của môi trường ngoài hòa hợp với nhiệt độ của vật liệu trên lớp giới hạn có bề dày δ .

Mọi việc giống như định luật FOURIER, định luật NEWTON xuất hiện giống như một định luật có tính chất "hiện tượng" thể hiện tốt ở mức độ vĩ mô các quá trình phức tạp của quá trình truyền nhiệt.

• Khi h rất lớn, nhiệt độ T ở bề mặt của vật nghiên cứu phải bằng T_0 của môi trường ngoài. Vậy điều đó tương đương với việc cho nhiệt độ của bề mặt vật là T_0 .

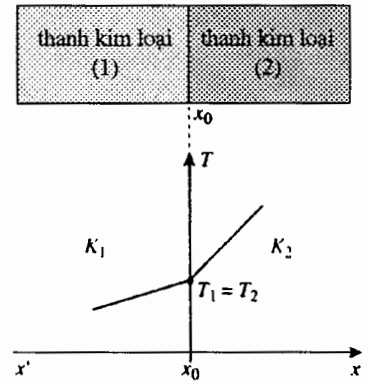
3.4.4. Tiếp xúc giữa các vật rắn

Khi hai vật rắn tiếp xúc nhau, lúc đó không có tích tụ năng lượng ở mức của bề mặt tiếp xúc, điều đó dẫn đến các thông lượng nhiệt qua mặt tiếp xúc là bằng nhau.

Như vậy trong trường hợp bài toán một chiều, mặt tiếp xúc có hoành độ x_0 (h.17) ta có :

$$-SK_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial x} \right)_{(x_0, t)} = -SK_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial x} \right)_{(x_0, t)}$$

Ngoài ra sự tiếp xúc "lí tưởng" giả sử rằng nhiệt độ trên mặt tiếp xúc là bằng nhau, nghĩa là $T_1(x_0, t) = T_2(x_0, t)$.



H.17. Tiếp xúc của hai vật rắn có độ dẫn nhiệt khác nhau.

3.5. Trường hợp chế độ không phụ thuộc thời gian

3.5.1. Nhiệt độ trong một thanh

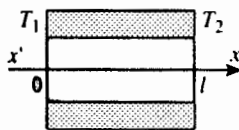
Phương trình khuếch tán được đơn giản hóa trong chế độ vĩnh cửu. Đơn giản nhất là trường hợp dẫn nhiệt một chiều, trong một môi trường đồng nhất như trường hợp một thanh có tiết diện không đổi và cô lập ở hai đầu.

Áp dụng 1

Chế độ vĩnh cửu trong một thanh hình trụ

Xác định trong chế độ vĩnh cửu nhiệt độ trong một thanh đồng nhất hình trụ tiết diện S dài l và các đầu được giữ ở nhiệt độ T_1 và T_2 ($T_1 > T_2$).

Giả sử rằng không có một sự trao đổi nhiệt nào giữa thanh và môi trường ở các mặt bên của thanh (cách nhiệt) (h.18).



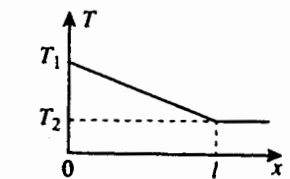
H.18. Thanh hình trụ

Nhiệt độ T không phụ thuộc thời gian (chế độ vĩnh cửu) chỉ là hàm của một biến số x . Trong trường hợp này phương trình khuếch tán nhiệt được viết :

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = 0$$

Vậy $T(x)$ là một hàm affin (h.19) và kể đến các điều kiện giới hạn ($T(0) = T_1$ và $T(l) = T_2$) ta có :

$$T = \frac{T_2 - T_1}{l} x + T_1$$



H.19. $T(x)$ là một hàm affin.

Kí hiệu K là độ dẫn nhiệt của vật liệu chế tạo thanh, thông lượng nhiệt qua thanh có dạng :

$$\Phi = j_{th} S = -K \frac{dT}{dx} S = K \frac{T_1 - T_2}{l} S = \text{cte}$$

Thông lượng này là một hằng số và không phụ thuộc x .

3.5.2. Nhiệt trở

Xét một thanh giống thanh đã nghiên cứu trong áp dụng 1 ở chế độ vĩnh cửu. Ta có thể định nghĩa nhiệt trở của thanh :

$$R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi} = \frac{1}{K S} l$$

tương tự với định nghĩa điện trở của một thanh dẫn điện có cùng kích thước với thanh trước đây với dẫn điện suất σ chịu một hiệu điện thế $(V_1 - V_2)$ trong đó có dòng điện I chạy qua (nghĩa là có một thông lượng của các hạt mang điện) :

$$R = \frac{V_1 - V_2}{I} = \frac{1}{\sigma S} l$$

Nghịch đảo của nhiệt trở được gọi là dẫn nhiệt suất :

$$G_{th} = \frac{1}{R_{th}}$$

Ở chế độ vĩnh cửu sự dẫn điện và sự dẫn nhiệt về mặt hình thức là tương tự : định luật OHM tương ứng với định luật FOURIER, và chế độ vĩnh cửu ngăn cản việc tích tụ năng lượng (dẫn nhiệt) và tích tụ điện tích (dẫn điện). Sự tương tự này cho phép ta định nghĩa nhiệt trở trong trường hợp tổng quát.

Thông lượng nhiệt tồn tại ở chế độ vĩnh cửu giữa mặt vào và mặt ra của một vật dẫn nhiệt tuân theo định luật FOURIER là tỉ lệ với hiệu nhiệt độ ở hai mặt đó.

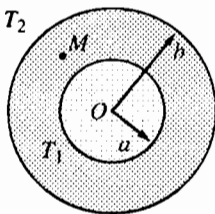
Nhiệt trở R_{th} và dẫn nhiệt suất được định nghĩa bởi :

$$R_{th} = \frac{1}{G_{th}} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi}$$

Áp dụng 2

Hiện tượng dẫn nhiệt giữa hai mặt cầu đồng tâm.

Xét một vật liệu nằm giữa hai mặt cầu đồng tâm có tâm O và bán kính a và b ($a < b$), có độ dẫn nhiệt K , nhiệt dung riêng c và khối lượng riêng ρ . Các thành hình cầu của vật liệu đó được giữ ở nhiệt độ $T_1(r=a)$ và $T_2(r=b)$ và giả sử rằng $T_1 > T_2$ (h.20).



H.20. Dẫn nhiệt giữa hai mặt cầu đồng tâm.

1) Viết phương trình đạo hàm riêng mà nhiệt độ T tại điểm M nghiệm đúng ở thời điểm t .

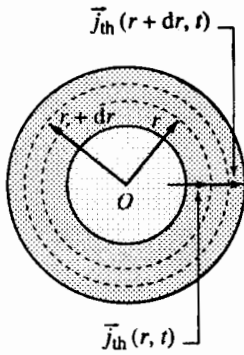
2) Xác định ở chế độ vĩnh cửu :

- nhiệt độ $T(r)$ tại mọi điểm M của vật liệu ;
- công suất $\mathcal{P}$ được truyền giữa hai mặt cầu bán kính a và b ;
- nhiệt trở của chất dẫn nhiệt đó.

1) Bài toán là đối xứng cầu. Nhiệt độ T tại điểm M chỉ phụ thuộc khoảng cách r từ điểm M đến tâm và thời gian t : $T = T(r, t)$. Vector mật độ dòng nhiệt $\vec{j}_{th}$ là xuyên tâm và có thể viết :

$$\vec{j}_{th} = -K \overrightarrow{\text{grad} T} = -K \frac{\partial T}{\partial r} \vec{e}_r,$$

với kí hiệu $\vec{e}_r$ là vector đơn vị xuyên tâm (h.21).



H.21. Vector mật độ dòng nhiệt là xuyên tâm.

Thực hiện cân bằng năng lượng giữa hai mặt cầu bán kính gần nhau r và $r + dr$:

$$4\pi r^2 j_{th}(r, t) - 4\pi(r + dr)^2 j_{th}(r + dr, t) = \rho c(4\pi r^2 dr) dT,$$

từ đó :

$$-\frac{\partial(r^2 j(r, t))}{\partial r} 4\pi r dr dt = \rho c(4\pi r^2 dr) dT,$$

và cuối cùng sử dụng định luật FOURIER :

$$K \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \rho c r^2 \frac{\partial T}{\partial t}$$

Chú ý :

Rõ ràng ta có thể tìm lại được phương trình khuếch tán nhiệt được định nghĩa ở §2.2.3. này bằng cách cho $p_i = 0$:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = K \Delta T$$

với điều kiện biết biểu thức của laplacien trong tọa độ cầu :

$$\Delta T = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2}$$

và đừng quên rằng nhiệt độ T không phụ thuộc vào các góc θ và φ .

2) a) Ở chế độ vĩnh cửu, $\frac{\partial T}{\partial t}$ bằng không vậy

$$r^2 \frac{dT}{dr} = \text{cte}, \text{ bằng cách lấy tích phân và kể đến}$$

các điều kiện giới hạn $T(a) = T_1$ và $T(b) = T_2$ ta suy ra nhiệt độ tại mọi điểm M :

$$T(r) = \frac{1}{r} \frac{ab}{b-a} (T_1 - T_2) + \frac{bT_2 - aT_1}{b-a}.$$

b) Công suất $\mathcal{P}$, nghĩa là thông lượng Φ của $\vec{j}_{th}$ qua một mặt cầu bán kính r , bằng :

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \iint_S \vec{j}_{th}(r) \cdot d\vec{S} = j_{th}(r) 4\pi r^2 = -K \frac{\partial T}{\partial r} 4\pi r^2 \\ &= K 4\pi \frac{ab}{b-a} (T_1 - T_2). \end{aligned}$$

Ta nhận thấy rằng thông lượng bằng hằng số và không phụ thuộc r .

c) Nhiệt trở của vật nghiên cứu bằng :

$$R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{\mathcal{P}} = \frac{1}{K} \frac{b-a}{4\pi ab}.$$

Ví dụ một mặt cầu kim loại bán kính 1 cm đốt nóng đến 100°C và được bọc bởi một lớp dày len thủy tinh có nhiệt độ phía ngoài là 20°C sẽ tiêu tốn một công suất bằng 0,4 W.

► Để luyện tập : các bài tập 1, 5 và 6.

3.5.3. Bảo toàn thông lượng

Trong hai áp dụng trên đây ta đã thấy rằng ở chế độ vĩnh cửu thông lượng nhiệt Φ của vector $\vec{j}_{th}$ có cùng giá trị đối với mọi tiết diện của vật dẫn nhiệt.

Tính chất này là tổng quát ở chế độ vĩnh cửu khi ở trong vật dẫn không có một sự trao đổi năng lượng nào khác ngoài sự dẫn nhiệt. Thật vậy, phương trình khuếch tán nhiệt lúc đó bắt buộc :

$$K \Delta T = K \text{div grad } T = 0, \text{ từ đó } \text{div } \vec{j}_{th} = 0,$$

trong trường hợp này $\vec{j}_{th}$ là một vector với thông lượng bảo toàn :

- thông lượng của nó qua một mặt kín bằng không ;
- thông lượng của nó qua một tiết diện của ống trường hoặc ống dòng (vậy qua vật dẫn mà ta có thể suy ra nó tạo thành một ống dòng) là bảo toàn.

3.6. Một số chú ý liên quan đến chế độ không vĩnh cửu

3.6.1. Các nghiệm đặc biệt

Việc giải phương trình khuếch tán nhiệt một cách tổng quát là tương đối phức tạp, và ít dạng phù hợp với một phương pháp giải tích.

Giả sử rằng trong vật dẫn không có các dạng trao đổi năng lượng khác ngoài dẫn nhiệt và nhiệt độ T chỉ phụ thuộc vào một biến số không gian x : $T = T(x, t)$.

Ta có thể tìm được một số loại lời giải đặc biệt tùy theo các điều kiện giới hạn đã được áp đặt:

- $T(x, t) = f(x)g(t)$. Lúc đó ta chọn phương pháp tách biến số để xác định hàm $T(x, t)$; phương pháp này được sử dụng trong áp dụng 4 và trong bài tập 4;
- Các lời giải mà sự phụ thuộc theo x có dạng:

$$T(x, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4at}\right) \text{ hoặc } T(x, t) = A \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{at}}} e^{-u^2} du.$$

Trong các biểu thức này, $a = \frac{K}{\rho c}$ được gọi là hệ số khuếch tán, hoặc độ

khuếch tán, và A kí hiệu một hằng số tích phân cần xác định. Ta có thể xác nhận rằng các hàm đặc biệt đó là các nghiệm của phương trình khuếch tán nhiệt, một trong các nghiệm đặc biệt đó sẽ được nghiên cứu trong các bài tập 3 và 7.

3.6.2. Sự chồng chất

Ta cũng có thể lưu ý rằng phương trình khuếch tán nhiệt là một phương trình tuyến tính.

Vậy ta có thể áp dụng định lí chồng chất cho phương trình đó: nếu ta biết nhiều nghiệm đặc biệt $T_i(M, t)$ của phương trình đó, mọi tổ hợp tuyến tính các nghiệm đó cũng sẽ là nghiệm:

$$T(x, t) = \sum_i a_i T_i(x, t) \text{ với } a_i = \text{cte.}$$

Như vậy, nếu ta tìm được các nghiệm $T_i(x, t)$ của phương trình khuếch tán nhiệt mà chúng không thỏa mãn các điều kiện giới hạn, ta có thể thử tìm một tổ hợp tuyến tính các nghiệm đó để nó nghiệm đúng các điều kiện giới hạn được áp đặt (xem các bài tập 7 và 8).

3.6.3. Lời giải bằng số

Thông thường chỉ một lời giải bằng số của phương trình khuếch tán nhiệt mới cho phép tìm được nghiệm $T(x, t)$, đặc biệt để nghiên cứu các chế độ chuyển tiếp. Bài tập 10 phác thảo một lời giải loại đó.

3.6.4. Phân tích thứ nguyên

Cuối cùng cần chú ý rằng hệ số khuếch tán $a = \frac{K}{\rho c}$ có thể cho chúng ta

các thông tin quý giá về bậc của các độ lớn của thời gian t_0 và chiều dài L đặc trưng cho hiện tượng khuếch tán.

Thực vậy, phương trình khuếch tán cho ta :

$$a = \frac{K}{\rho c} = \frac{\frac{\partial T}{\partial t}}{\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}}$$

và cỡ độ lớn của tỉ số đó bằng :

$$a \approx \frac{L^2}{t_0}$$

(đừng quên rằng a đo bằng $m^2.s^{-1}$)

Với sai số một hằng số nhân, phương pháp này cung cấp một sự đánh giá các đại lượng đặc trưng của bài toán từ các lí do đồng nhất và được gọi là phương pháp phân tích thứ nguyên.

Phương pháp này tỏ ra rất hiệu quả mặc dù bề ngoài là không chính xác.

Ví dụ xét chế độ chuyển tiếp của khuếch tán nhiệt trong một thanh thép đồng nhất và có độ dẫn nhiệt K và có chiều dài L .

Ở thời điểm $t = 0$ lúc thanh đang ở nhiệt độ T_0 người ta đặt hai đầu của

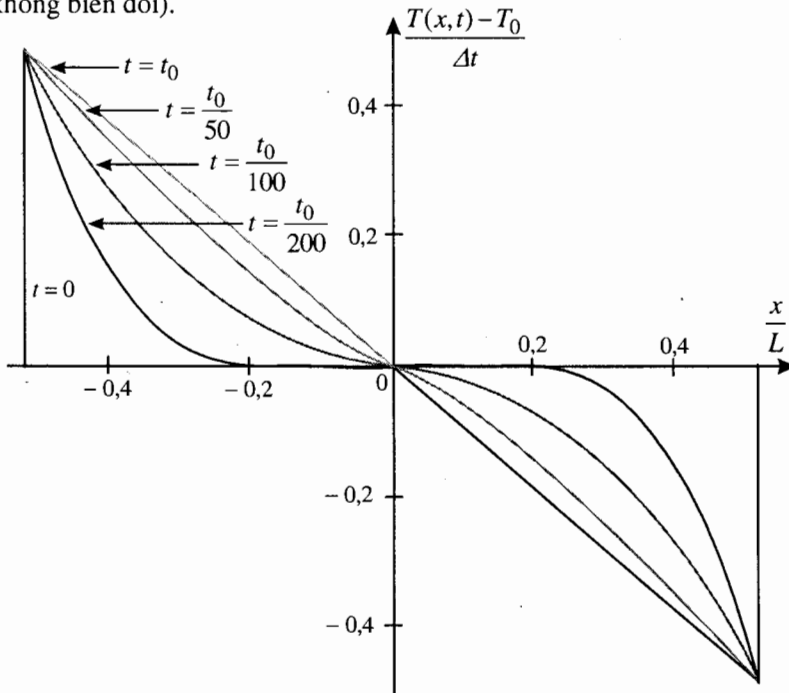
thanh ở các nhiệt độ $T_1 = T_0 + \frac{\Delta T}{2}$ và $T_2 = T_0 - \frac{\Delta T}{2}$.

Hình 22 biểu diễn các đường cong nhiệt độ ở các thời điểm $t = 0$,

$t = \frac{t_0}{200}, \frac{t_0}{100}, \frac{t_0}{50}, t_0$ với $t_0 = \frac{L^2}{a}$, nhận được bằng mô hình số.

Ta thấy rằng sau thời điểm t_0 sự phân bố nhiệt độ không thay đổi nữa và trùng với một hàm affin của hoành độ x .

Vậy nếu ta lấy một thanh dài $L' = 2L$ làm bằng cùng vật liệu thì phải cần một thời gian $t'_0 = 4t_0$ để nhận được cùng kết quả (nhiệt độ hầu như không biến đổi).



H.22. Sự biến đổi của nhiệt độ trong một thanh.

Áp dụng 3

Thời gian của chế độ chuyển tiếp

Tính cỡ độ lớn của thời gian thiết lập chế độ vĩnh cửu đối với một thanh thép đồng nhất có chiều dài L , tiết diện thẳng tròn bán kính a , khối lượng m , nhiệt dung riêng c , trong thí nghiệm trên đây.

Các số liệu :

$a = 1\text{cm}$, $m = 1,24\text{kg}$, $c = 0,46\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$,

$L = 0,5\text{m}$ và $K = 82\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Cỡ độ lớn của thời gian cần tìm được cho

$$\text{bởi } t_0 = \frac{L^2}{a}.$$

Với $a = \frac{K}{\rho c}$ và $\rho = \frac{m}{\pi a^2 L}$, ta tìm được

$t_0 \approx 11.000\text{s}$ nghĩa là khoảng 3 giờ.

Như vậy ta thấy rằng các trao đổi nhiệt là chậm hơn nhiều so với các hiện tượng thông dụng khác.

Thông thường ta có thể cho rằng một quá trình "nhanh" là quá trình "đoạn nhiệt".

Với một thanh dài 1m làm từ cùng vật liệu, thời gian thiết lập chế độ vĩnh cửu vào cỡ 12 giờ.

► Để luyện tập : các bài tập 3 và 4.

3.7. Trường hợp chế độ hình sin cưỡng bức

Khi cho nhiệt độ biến đổi hình sin theo thời gian, phương trình khuếch tán một chiều có thể được giải bằng phương pháp giải tích.

Điều này được mô tả bởi áp dụng 4 nghiên cứu sự biến đổi nhiệt độ của một tầng địa chất.

Áp dụng 4

Sóng nhiệt độ

Tầng địa chất có thể được coi như một môi trường bán vô hạn, đồng nhất, có độ dẫn nhiệt K , khối lượng riêng ρ , nhiệt dung riêng c , ở trong vùng bán - không gian $x > 0$.

Giả sử rằng nhiệt độ của mặt đất ($x = 0$) chịu các biến đổi hình sin :

$$T_s(t) = T_0 + \theta_0 \cos \omega t.$$

1) Xác định nhiệt độ $T(x, t)$ của một điểm ở độ sâu x trong chế độ hình sin cưỡng bức (ta sẽ sử dụng kí hiệu phức).

2) Bình luận kết quả nhận được. Biểu diễn vận tốc truyền của "sóng nhiệt" nhận được như vậy.

3) a) Xét các biến đổi hàng ngày của nhiệt độ, biết nhiệt độ thay đổi giữa 0°C ban đêm và

16°C ban ngày. Từ độ sâu nào các thay đổi nhiệt độ là ở dưới 1°C ? Tính v.

Các số liệu : $a = 6.10^{-7}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

b) Xét các biến đổi hàng năm của nhiệt độ, biết nhiệt độ thay đổi từ -10°C và 26°C . Trả lời các câu hỏi như trên.

1) Sau một chế độ chuyển tiếp không nghiên cứu ở đây, sự biến đổi nhiệt độ của đất sẽ chịu các biến đổi hình sin của nhiệt độ của tầng địa chất. Để đơn giản tính toán ta sẽ sử dụng kí hiệu phức bằng cách tìm một nghiệm có dạng $T(x, t) = T_0 + \Re e(\theta(x, t))$

với $\theta(x, t) = f(x)e^{i\omega t}$, việc chọn T_0 là do điều kiện giới hạn ở mặt $x = 0$ áp đặt.

Việc còn lại là xác định hàm phức $f(x)$. Đưa nghiệm này vào trong phương trình khuếch tán nhiệt (không có đóng góp nhiệt khác) ta có :

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = i\omega \frac{\rho c}{K} f = i \frac{\omega}{a} f$$

Hoặc bằng cách đặt $x_0 = \sqrt{\frac{2a}{\omega}}$ (x_0 là đồng nhất với một chiều dài) ta còn có :

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = \left(\frac{1+i}{x_0} \right)^2 f$$

Nghiệm của phương trình vi phân này được viết :

$$\underline{f} = A e^{-\frac{x}{x_0}} e^{-i\frac{x}{x_0}} + B e^{+\frac{x}{x_0}} e^{+i\frac{x}{x_0}}$$

Các hằng số phức tích phân A và B được xác định từ các điều kiện giới hạn.

- Các biến đổi của nhiệt độ không thể phân kì lúc x rất lớn, hằng số B cần phải bằng không ;
- Ở $x = 0$, và tại mọi lúc (và bằng kí hiệu thực), $T(0, t) = T_s(t) = T_0 + \theta_0 \cos \omega t$ bắt buộc $A = \theta_0$.

Từ đó ta suy ra $\theta = \theta_0 e^{-\frac{x}{x_0}} e^{i(\omega t - \frac{x}{x_0})}$, hoặc trong kí hiệu thực :

$$T(x, t) = T_0 + \theta_0 e^{-\frac{x}{x_0}} \cos \left(\omega t - \frac{x}{x_0} \right).$$

2) Nghiệm nhận được còn có thể được viết dưới dạng :

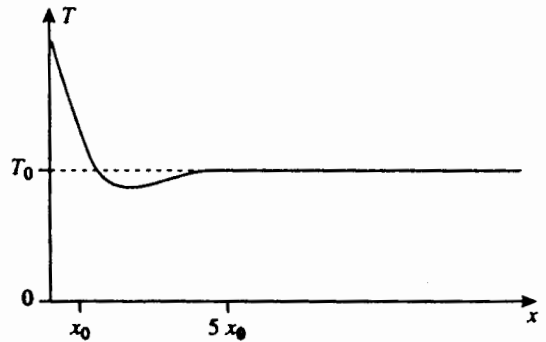
$$T(x, t) = T_0 + \theta_0 e^{-\frac{x}{x_0}} \cos \left(t - \frac{x}{v} \right)$$

thể hiện như là một "sóng nhiệt" truyền với vận tốc pha $v = x_0 \omega = \sqrt{2a\omega}$. Ta thấy rằng vận tốc này tăng khi tần số tăng.

Khi truyền trong đất sóng này tắt dần rất nhanh và trở nên không đáng kể ở độ sâu một số x_0 (trên hình 23), ta có thể thừa nhận rằng sự tắt dần đặc trưng bởi x_0 hầu như che đậy các biến đổi hình sin của T đặc trưng bởi chu kì không

$$\text{gian } v \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi x_0.$$

Chú ý rằng x_0 phụ thuộc tần số và giảm khi tần số đó tăng.



H.23. $T(x, t)$ với t cố định.

$$3) a) \omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi}{24 \times 3600} = 7,27 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1};$$

$$T_0 = 273 + 8 = 281 \text{ K}; \theta_0 = 8 \text{ K}; x_0 = 12,85 \text{ cm}.$$

$$\theta_0 e^{-\frac{x}{x_0}} = 1 \text{ K đối với } x = 26,7 \text{ cm và } v = 80,7 \text{ cm.ngày}^{-1}.$$

Các biến đổi hằng ngày của nhiệt độ giảm rất nhanh trong đất.

$$b) \omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi}{365 \times 24 \times 3600} = 1,99 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1};$$

$$T_0 = 291 \text{ K}; \theta_0 = 18 \text{ K}; x_0 = 2,45 \text{ m}.$$

$$\theta_0 e^{-\frac{x}{x_0}} = 1 \text{ K đối với } x = 7,1 \text{ m}.$$

Các biến đổi hằng năm của nhiệt độ bị giảm nhiều trong đất từ độ sâu vào cỡ một mét.

Như vậy để tránh nước không bị đóng băng, các ống dẫn nước được đặt ở một độ sâu đủ lớn ở trong đất.

Tương tự, nhiệt độ của một đường hầm dưới mặt đất là mát về mùa hè và ấm áp về mùa đông, $v = 4,2 \text{ cm}$ trong một ngày, điều đó có nghĩa là ví dụ ở độ sâu 4,2 m, sự biến đổi của nhiệt độ, giảm với một thừa số vào cỡ 5, là chậm so với mặt đất khoảng 100 ngày.

Chú ý :

• Ta thấy rằng có sự tương tự rõ rệt giữa sóng nhiệt truyền trong đất và sóng điện từ truyền trong môi trường vật chất (chất dẫn tốt) với dẫn điện suất σ :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\frac{x}{x_0}} \cos \left(\omega t - \frac{x}{x_0} \right)$$

Sự thâm nhập sóng vào trong kim loại được đặc trưng bởi chiều dài

$$x_0 = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}} \text{ cũng biến đổi theo tần số } f = \frac{\omega}{2\pi} \text{ của sóng (} \mu_0 \text{ kí hiệu độ}$$

từ thẩm của chân không).

Nói chung do x_0 nhỏ đối với kim loại ta có hiệu ứng mặt ngoài. Ta cũng có thể có hiệu ứng như vậy đối với sóng nhiệt vì rằng nhiệt độ chỉ biến đổi trong một lớp bề mặt có bề dày nhỏ.

- Trong lĩnh vực này, cũng như trong điện tử học hoặc như trong nghiên cứu các sóng điện từ, việc nghiên cứu chế độ hình sin cưỡng bức là rất bổ ích vì nhờ phân tích FOURIER, mọi chế độ biến đổi đều có thể coi như là sự chồng chất của các chế độ hình sin.

Mà như ta đã lưu ý, phương trình khuếch tán là tuyến tính và do đó mọi tổ hợp tuyến tính từ hai nghiệm cũng sẽ là một nghiệm của phương trình đó.

4 Sự trao đổi nhiệt bằng đối lưu

4.1. Tầm quan trọng của đối lưu tự nhiên ở trong chất lưu

Ta lấy ví dụ đun nóng một nồi chứa đầy nước. Nhiệt độ thường xuyên là đồng nhất. Ta có thể đánh giá rằng thời gian đồng nhất hóa là dưới một phút. Trong khi đó ta đã thấy ở tiết §3.6.4 rằng thời gian đặc trưng t_0 của

sự truyền nhiệt trên chiều dài L là vào cỡ $\frac{L^2 \rho c}{K}$.

L ở đây vào cỡ 10cm, $\rho c = 4,2 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ và $K = 0,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (h.8), điều đó cho t_0 vào cỡ 10 phút.

Vậy các truyền nhiệt do đối lưu rõ ràng là chiếm ưu thế. Các truyền nhiệt đó là do các dòng chất lỏng trộn lẫn nhau; nước ở đáy nồi nóng hơn nên nhẹ hơn sẽ đi lên bề mặt và nước trước đó ở trên bề mặt sẽ được đốt nóng khi tiếp xúc với đáy nồi.

Với một chất lỏng có độ nhớt lớn hơn, các dòng đối lưu bị hạn chế và sự truyền nhiệt là chậm hơn.

Nếu bạn nấu một món nghiền trong một chiếc nồi, bạn sẽ nhanh chóng thấy rằng phần trên đang còn lạnh trong khi phần ở dưới nồi đã bị cháy. Để khắc phục điều đó chúng tôi chỉ có thể khuyên bạn duy trì một chế độ đối lưu cưỡng bức bằng cách dùng một chiếc thìa khuấy đều chất lỏng.

Sự dẫn nhiệt chỉ chiếm ưu thế đối với các chất lỏng rất nhớt hoặc đối với các chất rắn.

4.2. Định luật NEWTON

Lúc nghiên cứu các điều kiện giới hạn chúng ta đã thấy rằng đối với sự tiếp xúc chất rắn - chất lưu, lớp chất lưu ở chỗ tiếp xúc với chất rắn là địa điểm của sự truyền nhiệt bằng đối lưu.

Để đơn giản tính toán ta thường hay bỏ qua bề dày của lớp giới hạn đó và mô hình hóa các trao đổi nhiệt đối lưu bằng định luật NEWTON (xem §3.4.3).

► **Đề tập luyện : bài tập 2**

4.3. Sự trao đổi nhiệt với một chất lưu đang chảy

Các trao đổi nhiệt do đối lưu có thể được đề cập đến một cách dễ dàng hơn nếu chuyển động của chất lưu đã được áp đặt và đã được biết và nếu sự chảy của chất lưu thực hiện theo một hướng.

Trong trường hợp này cần phải thực hiện sự cân bằng năng lượng đối với một phần tử của chất lưu có kể đến việc trạng thái của nó bị biến đổi trong sự chuyển dịch của nó. Các phương pháp này được trình bày trong áp dụng 5.

Áp dụng 5

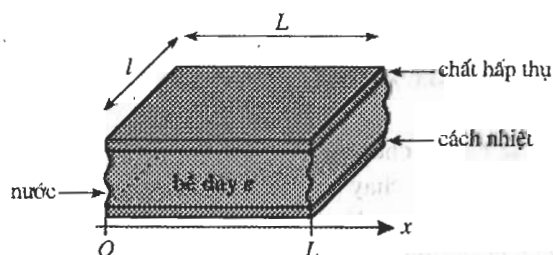
Nghiên cứu một thiết bị đun nước nóng bằng mặt trời.

Thiết bị đun nước nóng gồm hai bản hình chữ nhật song song có các cạnh L và l .

Nước có khối lượng riêng ρ và nhiệt dung riêng c , chảy giữa hai bản một cách đồng nhất với vận tốc v bằng hằng số.

Bản hướng về phía mặt trời được phủ một lớp hấp thụ (chất hấp thụ) nó sẽ hấp thụ năng lượng mặt trời và truyền vào phần chất lỏng; ta gọi $\mathcal{P}$ là công suất tổng cộng giá sử là hằng số thu được bởi chất hấp thụ.

Bản còn lại được chế tạo từ một chất cách nhiệt lí tưởng (h.24).



H.24. Thiết bị đun nước nóng mặt trời.

Giá sử $T(x, t)$ và $T_a(x, t)$ là các nhiệt độ tương ứng của nước và của chất hấp thụ ở hoành độ x và tại thời điểm t . Nhiệt độ của khí quyển được coi là đồng nhất và bằng hằng số.

Các trao đổi nhiệt (trên một đơn vị diện tích và trong một đơn vị thời gian) một mặt giữa chất hấp thụ và không khí, mặt khác giữa chất hấp thụ và nước, tuân theo định luật NEWTON với các hệ số h và h' tương ứng. Ta bỏ qua các hệ số dẫn nhiệt của nước, của không khí cũng như là nhiệt dung của chất hấp thụ.

1) Thực hiện sự cân bằng năng lượng đối với một lát nguyên tố của chất hấp thụ. Từ đó suy ra một hệ thức giữa $T(x, t)$ và $T_a(x, t)$.

2) Cũng vậy, thực hiện sự cân bằng năng lượng đối với thể tích tương ứng của nước.

Phương trình đó sẽ trở thành như thế nào trong chế độ vĩnh cửu, chế độ được giả sử sẽ thực hiện trong phần tiếp theo của bài tập?

3) Từ đó suy ra phương trình vi phân nghiệm đúng bởi $T(x)$.

4) Giải phương trình đó và cho biểu thức của nhiệt $T(L)$ ở đầu ra của nước theo hàm của nhiệt độ đầu vào T_0 và các thông số được định nghĩa trong bài toán này.

Ta có thể đặt :

$$T'_e = \frac{1}{h'} \left(\frac{\mathcal{P}}{L\rho} + hT_e \right).$$

5) Tính hiệu suất η của thiết bị đun nước nóng được định nghĩa bởi tỉ số giữa công suất cung cấp cho nước và công suất nhận được $\mathcal{P}$ theo hàm của các thông số định nghĩa ở trong bài toán.

6) Tính $T(L)$ và η .

Các số liệu :

$$T_e - 273 = 10^\circ \text{C} ; T_0 - 273 = 20^\circ \text{C}$$

$$\text{Lưu lượng thể tích : } e_{lv} = 14 \text{ L.h}^{-1}.$$

$$l = 1 \text{ m} ; L = 2 \text{ m}.$$

$$h' \gg h : h = 4 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} ; \mathcal{P} = 1600 \text{ W}.$$

$$\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3} ; c = 4.10^3 \text{ J.kg}^{-1}.$$

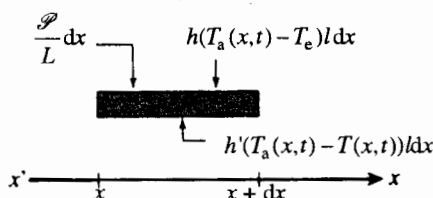
1) Vì chất hấp thụ có nhiệt dung và hệ số dẫn nhiệt không đáng kể, công suất tổng cộng nhận được là bằng không (h.25) :

$$\frac{\mathcal{P}}{L}dx - h(T_a(x,t) - T_e)dx - h'(T_a(x,t) - T(x,t))dx = 0,$$

$$\text{từ đó } T_a(x,t) = \frac{h'}{h+h'}T(x,t) + \frac{1}{h+h'}\left(\frac{\mathcal{P}}{L\rho} + hT_e\right),$$

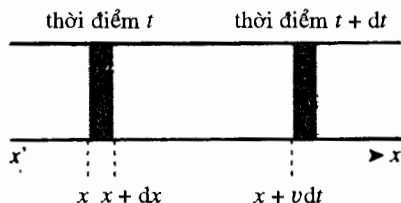
nghĩa là bằng cách đặt $T'_e = \frac{1}{h'}\left(\frac{\mathcal{P}}{L\rho} + hT_e\right)$ ta có :

$$T_a(x,t) = \frac{h'}{h+h'}(T(x,t) + T'_e).$$



H.25. Cân bằng năng lượng đối với chất hấp thụ.

2) Xét hệ nguyên tố khép kín tạo bởi một lát nước giữa các hoành độ x và $x + dx$ tại thời điểm t (h.26).



H.26. Dịch chuyển của một phần tử chất lỏng.

Trong khoảng thời gian dt , hệ dịch chuyển được $vd t$ và độ biến thiên năng lượng của nó bằng năng lượng nhận được do trao đổi nhiệt với chất hấp thụ. Do bỏ qua hệ số dẫn nhiệt nên không có sự truyền nhiệt giữa các lớp nước ở các nhiệt độ khác nhau

$$\rho c(ledx)[T(x+vd t, t+dt) - T(x,t)] = -h'(T(x,t) - T_a(x,t))ldxdt$$

$$T(x+vd t, t+dt) - T(x,t) = \frac{\partial T}{\partial x}vd t + \frac{\partial T}{\partial t}dt, \text{ từ đó}$$

$$\rho c e \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho c e v \frac{\partial T}{\partial x} - h'(T(x,t) - T_a(x,t))$$

Ở chế độ vĩnh cửu, phương trình đó được đơn giản hóa dưới dạng.

$$\rho c e v \frac{dT}{dx} = -h'(T(x,t) - T_a(x,t))$$

3) Thay $T_a(x, t)$, nhận được ở câu hỏi 1), vào phương trình nhận được ở câu hỏi 2), ta có :

$$\rho c e v \frac{dT}{dx} = \frac{h'}{h+h'} - (hT(x,t) - h'T'_e).$$

4) Do $T(0) = T_0$, nhiệt độ của nước ở hoành độ x được viết :

$$T(x) = \frac{h'}{h}T'_e + \left(T_0 - \frac{h'}{h}T'_e\right)e^{-\alpha x} \text{ với } \alpha = \frac{hh'}{h+h'} \frac{1}{\rho c e v}$$

và ở cuối khoảng L :

$$T(L) = \frac{h'}{h}T'_e + \left(T_0 - \frac{h'}{h}T'_e\right)e^{-\alpha L}$$

5) Trong khoảng thời gian dt , một khối lượng nước $dm = \rho e v dt$ đi vào ở nhiệt độ T_0 , và một khối lượng nước bằng như vậy đi ra ở nhiệt độ $T(L)$.

Theo quan điểm của người sử dụng, điều đó tương đương việc đốt nóng một lượng nước dm từ nhiệt độ T_0 lên nhiệt độ $T(L)$ trong thời gian dt .

Vậy công suất nước nhận được bằng :

$$\mathcal{P}' = c \rho e v (T(L) - T_0)$$

và hiệu suất được viết :

$$\eta = \frac{\mathcal{P}'}{\mathcal{P}} = \frac{\rho c e v}{\mathcal{P}} \left(\frac{h'}{h}T'_e - T_0 \right) (1 - e^{-\alpha L})$$

$$6) \alpha = 0,257\text{m}^{-1} \text{ và } \frac{h'}{h}T'_e = T_e + \frac{\mathcal{P}}{hL\rho} = 483\text{ K.}$$

Từ đó ta suy ra $T(L) = 369,4\text{ K}$, nghĩa là $96,4^\circ\text{C}$ và hiệu suất $\eta = 0,74$.

4.4. Bổ sung : cân bằng entanpi

Ta có thể tổng quát hóa cân bằng năng lượng như đã được thực hiện ở câu hỏi 2) của áp dụng 5. Xét một chất lưu (lỏng hoặc khí) chuyển động trong một ống dẫn nằm ngang có tiết diện không đổi S và giả sử rằng mọi đại lượng (khối lượng riêng ρ , nhiệt độ T , áp suất P , vận tốc v , nội năng riêng u , entanpi riêng H^0) chỉ phụ thuộc x và t .

Chú ý : Ở đây ta sử dụng kí hiệu H^0 mà không phải h để chỉ entanpi riêng để khỏi nhầm với hệ số h của định luật NEWTON.

Chất lưu không nhận các công khác ngoài công của các lực do áp suất gây nên.

Giả sử một lát chất lỏng nằm giữa các hoành độ x_1 và x_2 , ta kí hiệu $\rho_1, \rho_2, \dots$ là các giá trị của ρ ở x_1 và x_2 và gọi $m(t)$ là khối lượng của lát chất lưu đó.

Giữa các thời điểm t và $t + dt$, lát chất lưu đó nhận một khối lượng $dm_1 = \rho_1 S v_1 dt$ ở x_1 và mất một khối lượng $dm_2 = \rho_2 S v_2 dt$ ở x_2 .

Cân bằng khối lượng bắt buộc :

$$m(t + dt) - m(t) = \rho_1 S v_1 dt - \rho_2 S v_2 dt$$

Ta thực hiện cân bằng năng lượng giữa các thời điểm gần nhau t và $t + dt$ đối với một hệ kín gồm (h.27) :

- ở thời điểm t , lát chất lưu giữa x_1 và x_2 có khối lượng $m(t)$ và phần chất lưu có khối lượng dm_1 ;
- ở thời điểm $t + dt$, lát chất lưu giữa x_1 và x_2 có khối lượng $m(t + dt)$ và phần chất lưu có khối lượng dm_2 ;

Gọi $\mathcal{E}(t)$ là năng lượng tổng cộng (nội năng + động năng vĩ mô) của lát chất lưu giữa x_1 và x_2 , ta có :

$$\mathcal{E}(t + dt) - \mathcal{E}(t) + \left(u_2 + \frac{1}{2} v_2^2 \right) dm_2 - \left(u_1 + \frac{1}{2} v_1^2 \right) dm_1 = \delta W + \delta Q$$

Công δW của các lực áp suất bằng :

$$\delta W = P_1 S v_1 dt - P_2 S v_2 dt = \frac{P_1}{\rho_1} dm_1 - \frac{P_2}{\rho_2} dm_2$$

Biết $H^o = u + \frac{P}{\rho}$, ta suy ra rằng năng lượng δQ nhận được do truyền

nhật bởi hệ được viết :

$$\delta Q = \mathcal{E}(t + dt) - \mathcal{E}(t) + \left(H_2^o + \frac{v_2^2}{2} \right) dm_2 - \left(H_1^o + \frac{v_1^2}{2} \right) dm_1$$

Ở chế độ vĩnh cửu, $m(t)$ và $\mathcal{E}(t)$ không phụ thuộc thời gian và do đó :

$$dm_1 = dm_2$$

Hơn nữa, lưu lượng riêng $D_m = \rho_1 S V_1 = \rho_2 S V_2 = \rho S V$ là không đổi, từ đó kết quả là :

$$\mathcal{R}_{th} = \frac{\delta Q}{dt} \left[\left(H_2^o + \frac{v_2^2}{2} \right) - \left(H_1^o + \frac{v_1^2}{2} \right) \right] D_m.$$

Với ví dụ này ta thấy sự truyền nhiệt do đối lưu phải được thể hiện bởi sự cân bằng entanpi và phải được tiến hành rất cẩn thận.

Chú ý :

- Nếu v là đồng nhất, hoặc trong trường hợp rất hay gặp, các biến đổi của v^2 là không đáng kể trước các biến đổi của H^o , phương trình trên đây được đơn giản hóa thành :

$$\mathcal{R}_{th} = (H_2^o - H_1^o) D_m.$$

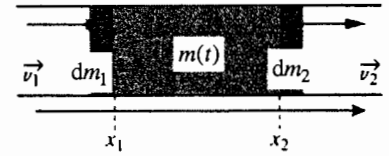
- Đối với một chất lỏng, ρ hầu như là đồng nhất, hầu như không xảy ra sự phân biệt giữa nội năng và entanpi của nó (trừ trường hợp các biến đổi lớn của áp suất) ; các nhiệt dung riêng đẳng áp c_p và đẳng tích c_v hầu như giống nhau :

$$c_p = c_v = c \text{ và } dH^o = c dT.$$

Vậy thông thường biểu thức của công suất nhiệt có dạng :

$$\mathcal{R}_{th} = \rho c S v (T_2 - T_1).$$

- Sự cân bằng entanpi trước đây cũng có thể áp dụng cho sự dẫn khí JOULE-THOMSON ; sự dẫn khí này là đoạn nhiệt, $\mathcal{R}_{th} = 0$, và chúng ta lại tìm thấy rằng một quá trình dẫn JOULE-THOMSON là đẳng entanpi.



H.27. Hệ đang chảy.

Áp dụng 6

Cân bằng entanpi kết hợp với đối lưu của một chất lưu ở lân cận một thành.

Ở bề mặt của một chất rắn "quá nóng" có nhiệt độ T_s sẽ phát triển các cuộn đối lưu trong chất lưu có nhiệt độ T_0 .

Trong việc nghiên cứu này, ở chế độ vĩnh cửu của dòng chảy, động năng riêng là không đáng kể.

1) Ở các miền A và B (h.28), chất lưu trao đổi năng lượng với thành.

Biểu diễn sự truyền nhiệt Q_{AB} của chất rắn cho chất lưu trong một đơn vị thời gian theo hàm của các entanpi riêng H_A^0 và H_B^0 của chất lưu trong một cuộn với lưu lượng riêng D_m , khi nhiệt độ chuyển từ T_0 sang T_s .

2) Chúng ta chứng tỏ rằng sự truyền nhiệt của chất rắn cho chất lưu kết hợp với N cuộn đối lưu trên một đơn vị diện tích của thành có thể được thể hiện bởi sự cân bằng giống như định luật NEWTON:

- trong trường hợp chất lưu là một chất lỏng;
- trong trường hợp chất lưu coi như một khí lý tưởng.

1) Áp dụng các kết quả trước đây ta có ngay $Q_{AB} = D_m(H_B^0 - H_A^0)$.

2) Chất lưu sẽ nhường năng lượng đó để làm nóng chất lưu ở nhiệt độ T_0 , ở "xa" thành, trong phần CD của cuộn. Cuối cùng nhờ sự truyền entanpi, cuộn sẽ thực hiện việc truyền năng lượng của chất rắn ở nhiệt độ T_s cho chất lưu ở nhiệt độ T_0 .

Khi chất lưu chuyển từ nhiệt độ T_0 sang T_s trong phần AB của cuộn, ta có thể viết:

• với một chất lỏng: $H_B^0 - H_A^0 = c(T_s - T_0)$ với $c \approx c_p \approx c_v$;

• với một khí lý tưởng: $H_B^0 - H_A^0 = c_p(T_s - T_0)$.

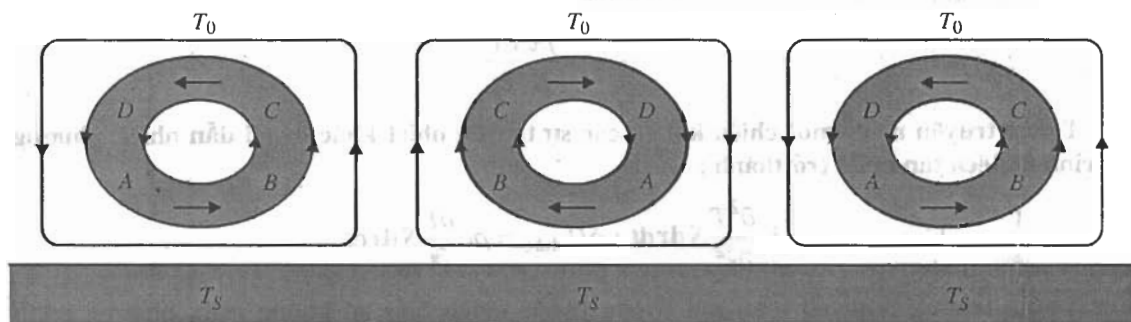
Do có N cuộn trên một đơn vị diện tích của lớp tiếp xúc chất rắn - chất lưu, ta nhận được một thông lượng nhiệt của chất rắn truyền cho chất lỏng trên một đơn vị diện tích được viết:

$$j_{th} = Q_{AB}N = (ND_m c)(T_s - T_0)$$

$$\text{hay } j_{th} = (ND_m c_p)(T_s - T_0)$$

có dạng $j_{th} = h(T_s - T_0)$

Như vậy, nhờ mẫu hơi đơn giản này, ta tìm lại được định luật NEWTON.



H.28. Các cuộn đối lưu ở bề mặt chất rắn.

Sự cân bằng entanpi trước đây rõ ràng có thể được sử dụng để giải một số câu hỏi của áp dụng 5:

- đối với câu hỏi 2): ta áp dụng cân bằng entanpi cho một lát nguyên tố chất lưu nằm giữa x và $x + dx$:

$$d\mathcal{H}_{th} = h'(T_a - T)dx = (H^0(x + dx) - H^0(x))\rho S v = \frac{dH^0}{dx} \rho S v dx$$

với $dH^0 = cdT$ và $S = le$, ta có $h'(T_a - T)dx = cpev dT$;

- đối với câu hỏi 5) ta áp dụng cân bằng đó cho tập hợp của một chu trình chất lỏng để tìm công suất nước nhận được:

$$\mathcal{P}' = D_m(H^0(L) - H^0(0)) = cplev(T(L) - T_0)$$

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ Truyền nhiệt có thể được thực hiện bởi sự dẫn nhiệt (hay khuếch tán nhiệt), bởi sự đối lưu hoặc bởi sự bức xạ.

■ THÔNG LƯỢNG NHIỆT VÀ ĐỊNH LUẬT FOURIER

• Thông lượng nhiệt Φ là năng lượng truyền qua một diện tích Σ trong một đơn vị thời gian. Trong thời gian dt năng lượng truyền qua Σ bằng $\delta Q = \Phi dt$.

• Φ là thông lượng của vectơ mật độ dòng nhiệt $\vec{j}_{th}$ qua Σ :

$$d\Phi = \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S} \text{ hoặc } \Phi = \iint_{\Sigma} \vec{j}_{th} \cdot d\vec{S}.$$

• Φ là một công suất biểu diễn bằng W và j_{th} biểu diễn bằng $W \cdot m^{-2}$.

• Một vật nghiệm đúng định luật FOURIER nếu mật độ dòng nhiệt liên hệ với các biến thiên nhiệt độ bởi $\vec{j}_{th} = -K \text{grad } T$, hoặc, trong trường hợp một chiều:

$$j_{th}(x, t) = -K \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_t.$$

Hệ số K dương là hệ số dẫn nhiệt của vật nghiên cứu được biểu diễn bằng $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

■ PHƯƠNG TRÌNH KHUẾCH TÁN NHIỆT

• Trong trường hợp khi sự dẫn nhiệt một chiều là duy nhất sự truyền nhiệt, nhiệt độ $T(x, t)$ nghiệm đúng phương trình khuếch tán nhiệt:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho c}{K} \frac{\partial T}{\partial t}.$$

• Trong truyền nhiệt một chiều khi có các sự truyền nhiệt khác ngoài dẫn nhiệt, phương trình khuếch tán nhiệt trở thành:

$$K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} S dx dt + \delta Q_{khác} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} S dx dt.$$

• Trong trường hợp bài toán khi T phụ thuộc nhiều biến số không gian, phương trình khuếch tán nhiệt được viết: $\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = K \Delta T + p_i$, trong đó p_i biểu diễn công suất nhiệt thể tích nhận được bởi các cơ chế khác ngoài dẫn nhiệt.

• Bất thuận nghịch

Hai quá trình ngược nhau không bao giờ cả hai lại là nghiệm của phương trình khuếch tán. Khuếch tán về bản chất là bất thuận nghịch, nghĩa là quá trình tạo entropi.

• Điều kiện giới hạn

Để giải phương trình khuếch tán nhiệt cần biết các điều kiện giới hạn ở bề mặt ngăn cách vật liệu nghiên cứu, và ở chế độ không vĩnh cửu cần biết các điều kiện ban đầu ở chế độ không vĩnh cửu.

Các trao đổi nhiệt qua bề mặt phân cách giữa chất rắn và chất lưu có thể được mô hình hóa bởi định luật NEWTON :

$$j_{th} = h(T - T_0),$$

trong đó T kí hiệu nhiệt độ ở bề mặt của vật rắn, T_0 nhiệt độ của chất lưu và h là hệ số truyền nhiệt.

• **Nhiệt trở**

Thông lượng nhiệt tồn tại ở chế độ vĩnh cửu giữa các mặt vào và mặt ra của một chất dẫn nhiệt tuân theo định luật FOURIER là tỉ lệ với hiệu nhiệt độ ở hai mặt đó. Nhiệt trở và dẫn nhiệt suất được định nghĩa bởi :

$$R_{th} = \frac{1}{G_{th}} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi}$$

Nếu vật liệu có chiều dài L và tiết diện S :

$$R_{th} = \frac{1}{K} \frac{L}{S}.$$

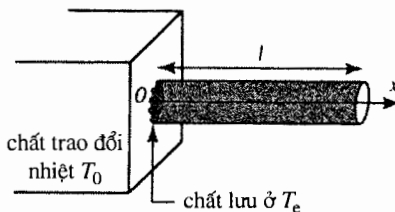
Bài tập có lời giải

Cánh làm lạnh

PHÁT BIỂU

Một thanh đồng, đặc hình trụ trục Ox , có chiều dài l bán kính a và hệ số dẫn nhiệt K , tiếp xúc một đầu bằng mặt bên của nó (ở $x = 0$) với một vật trao đổi nhiệt có nhiệt độ T_0 và ở đầu kia ($x = l$) tiếp xúc với một chất lưu có nhiệt độ không đổi T_e ($T_0 > T_e$).

Thanh đó đóng vai trò cánh làm lạnh. Ta xét chế độ vĩnh cửu và giả sử rằng gradient xuyên tâm của nhiệt độ là đủ nhỏ để có thể cho rằng trong tiết diện thẳng có hoành độ x , nhiệt độ $T(x)$ là đồng nhất.



Ở mức của mặt tiếp xúc với chất lưu thanh có một sự mất mát về nhiệt trong một đơn vị thời gian và một đơn vị diện tích bằng $h(T(x) - T_e)$, nếu $T(x)$ kí hiệu nhiệt độ của điểm của bề mặt đang xét và h là một hệ số không đổi.

1) Xác định sự phân bố của nhiệt độ $T(x)$ trong lòng của thanh.

Tính $T(l)$.

Các số liệu : $K = 389 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $h = 155 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, $a = 1 \text{ mm}$, $T_0 = 340 \text{ K}$, $T_e = 300 \text{ K}$ và $l = 10 \text{ cm}$.

2) Giả sử rằng các mất mát nhiệt do đối lưu đối với chất trao đổi nhiệt và đối với thanh được cho bởi cùng định luật (cùng hệ số h), tính tỉ số η của các thông lượng nhiệt xuất phát từ chất trao đổi nhiệt qua diện tích Σ của đáy của cánh ở $x = 0$ khi có cánh, và sau đó không có cánh.

Hỏi a , h và K phải dựa trên điều kiện nào để η lớn hơn 1 ?

Điều kiện đó có được nghiệm đúng với các giá trị bằng số trên đây không ? Nếu có, tính giá trị của η .

3) Tính sự phân bố nhiệt độ $T'(x)$ nhận được nếu giả sử cánh dài vô cùng. Tính trong cùng các điều kiện đó "hiệu suất" η' tương ứng. So sánh các giá trị bằng số của η và η' . Kết luận.

HƯỚNG DẪN

Để thiết lập một định luật $T(x)$, cần phải lần lượt :

- thiết lập phương trình vi phân ;
- từ đó cho lời giải tổng quát ;
- sử dụng các điều kiện giới hạn để xác định các hằng số tích phân.

Ở chế độ vĩnh cửu, người ta thiết lập phương trình vi phân khi biểu diễn năng lượng tổng cộng đi vào trong một thể tích vật liệu bằng năng lượng tổng cộng đi ra khỏi thể tích đó.

Cần phải cẩn thận ghi vào danh mục các sự trao đổi nhiệt.

Hai điều kiện giới hạn được áp dụng cho hàm $T(x)$, cho đạo hàm của nó hay cho cả hai ?

LỜI GIẢI

1) Ta thực hiện sự cân bằng năng lượng trong một lát dx của thanh nằm giữa các hoành độ x và $x + dx$ ở chế độ vĩnh cửu :

$$\Phi(x) = \Phi(x + dx) + h dS_{\text{bên cạnh}} ;$$

$$j(x)\pi a^2 = j(x + dx)\pi a^2 + h(T(x) - T_e)2\pi a dx$$

điều đó khi kể đến định luật FOURIER $j(x) = -K \frac{dT}{dx}$ sẽ cho ta :

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{2h}{Ka}(T(x) - T_e)$$

Đặt $x_0 = \sqrt{\frac{Ka}{2h}}$, lời giải tổng quát của phương trình vi phân đó được viết :

$$T(x) = Ach \frac{x}{x_0} + Bsh \frac{x}{x_0} + T_e$$

Bằng cách kể đến các điều kiện giới hạn, ta xác định các hằng số tích phân A và B :

- ở $x = 0$, $T = T_0$ bắt buộc $A = T_0 - T_e$;
- ở $x = l$, sự liên tục của thông lượng nhiệt ;

$$j(l)\pi a^2 = h(T(l) - T_e)\pi a^2 \text{ với } j(l) = -K \left(\frac{dT}{dx} \right)_{(x=l)} \text{ dẫn đến :}$$

$$B = -A \frac{\left(\frac{K}{x_0} \operatorname{sh} \frac{l}{x_0} + h \operatorname{ch} \frac{l}{x_0} \right)}{\left(\frac{K}{x_0} \operatorname{ch} \frac{l}{x_0} + h \operatorname{sh} \frac{l}{x_0} \right)}.$$

Từ đó suy ra

$$T(x) = (T_0 - T_e) \left[\operatorname{ch} \frac{x}{x_0} - \frac{\operatorname{th} \frac{l}{x_0} + \frac{hx_0}{K}}{1 + \frac{hx_0}{K} \operatorname{th} \frac{l}{x_0}} \operatorname{sh} \frac{x}{x_0} \right] + T_e.$$

Để xác định thông lượng nhiệt tiêu tốn bởi cánh, luôn luôn ta có thể xác định thông lượng nguyên tố tiêu tốn bởi mỗi nguyên tố của diện tích rồi lấy tích phân.

Một cách đơn giản hơn ta có thể thực hiện sự cân bằng năng lượng cho cả cánh.

$$\text{A.N. : } x_0 = 3,54 \text{ cm và } T(l) = 304,7 \text{ K.}$$

2) Khi có mặt thanh, thông lượng nhiệt qua diện tích Σ (sau đó qua mặt bên, và qua mặt $x = l$) bằng :

$$\Phi = j(0)\pi a^2 = -K \left(\frac{dT}{dx} \right)_{(x=0)} \pi a^2$$

Khi không có thanh, thông lượng có dạng :

$$\Phi_0 = h(T_0 - T_e)\pi a^2$$

Từ đó ta suy ra hiệu suất của cánh

$$\eta = \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{K}{hx_0} \frac{\operatorname{th} \frac{l}{x_0} + \frac{hx_0}{K}}{1 + \frac{hx_0}{K} \operatorname{th} \frac{l}{x_0}}$$

Hiệu suất đó là lớn hơn 1 nếu $\left(\frac{hx_0}{K} \right)^2 < 1$ nghĩa là nếu $\frac{ha}{2K} < 1$.

$$\text{A.N. : } \frac{ha}{2K} = 2.10^{-4} \text{ và } \eta = 70,4$$

3) Nếu giả sử cánh dài vô hạn, ta có :

$$T'(x) = (T_0 - T_e)e^{-\frac{x}{x_0}} + T_e$$

và

$$\eta' = \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{K}{x_0 h}.$$

$$\text{A.N. : } \eta' = 70,9$$

Vậy khi cho năng suất của cánh tương tự với η' ta phạm một sai số dưới 1%.

Bài tập

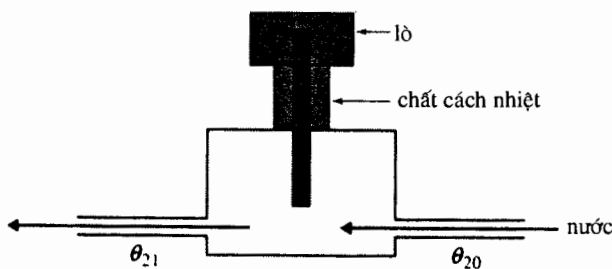
ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Đo một hệ số dẫn nhiệt

Một đầu của một thanh hình trụ bằng nhôm có tiết diện S được đặt trong một lò. Đầu kia được đặt trong một hộp đoạn nhiệt, và được làm lạnh bằng một dòng nước có lưu lượng không đổi D_m .

Phần giữa hai đầu thanh được bọc bằng một chất cách nhiệt. Nước đi vào ở nhiệt độ θ_{20} và từ đó đi ra với nhiệt độ θ_{21} . Giữa hai điểm cách nhau l thuộc phần cách nhiệt, người ta đo được các nhiệt độ θ_{10} và θ_{11} .

Mục đích của thí nghiệm là xác định hệ số dẫn nhiệt K của nhôm.



1) Đánh giá theo hàm của các thông số của bài toán, thời gian thiết lập của chế độ vĩnh cửu.

2) Ở chế độ vĩnh cửu, xác định thông lượng nhiệt đi qua thanh và biểu diễn K theo hàm của các đại lượng khác.

3) Các số liệu: $\theta_{10} = 225^\circ\text{C}$, $\theta_{20} = 15,0^\circ\text{C}$, $\theta_{21} = 18,8^\circ\text{C}$, $\theta_{11} = 25^\circ\text{C}$, $D_m = 2,4\text{g.s}^{-1}$, $l = 50\text{cm}$ và $S = 5\text{cm}^2$.

Các nhiệt dung riêng: $c = 0,90\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ đối với nhôm và $c' = 4,18\text{kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ đối với nước.

Khối lượng riêng: $\rho = 2,4.10^3\text{kg.m}^{-3}$ đối với nhôm và $\rho' = 1,0.10^3\text{kg.m}^{-3}$ đối với nước.

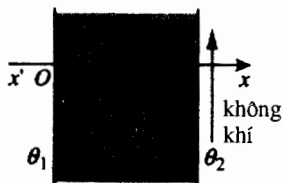
2 Chất cách nhiệt

Một lớp chất cách nhiệt có bề dày $d = 10\text{cm}$ và hệ số dẫn nhiệt

$$K = 0,04\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

có một mặt được giữ ở nhiệt độ $\theta_1 = 100^\circ\text{C}$.

Mặt kia được làm lạnh bằng đối lưu bởi một dòng không khí có nhiệt độ $\theta_0 = 25^\circ\text{C}$ giữ cho nhiệt độ bề mặt ở $\theta_2 = 30^\circ\text{C}$ (ở chế độ vĩnh cửu).



Tính giá trị của hệ số h định nghĩa trong định luật NEWTON phải bằng bao nhiêu?

Một cách đơn giản có thể gần thông số nào để nhận được giá trị đó?

3 Sự khuếch tán của một pic nhiệt độ

Cho một thanh cách nhiệt có tiết diện S không đổi và đủ dài để bài toán về các điều kiện giới hạn không được đặt ra.

Ở thời điểm ban đầu sự phân bố nhiệt độ là một hàm gausơ của x :

$$T(x, 0) = T_0 + \theta \exp\left(-\frac{x^2}{l_0^2}\right)$$

1) Xác nhận rằng $T(x, t) = T_0 + \frac{\theta}{\sqrt{\frac{4Dt}{l_0^2} + 1}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt + l_0^2}\right)$

là một nghiệm của phương trình khuếch tán.

2) Định nghĩa và tính $l(t)$, độ rộng ở thời điểm t của pic nhiệt độ.

3) Có thể xác nhận một cách nhanh chóng rằng nghiệm đó tuân theo bảo toàn năng lượng được không?

4 Sự hồi phục của một phân bố hình sin của nhiệt độ

Trong một môi trường giả sử là vô hạn và đồng nhất, nhiệt độ phụ thuộc x và thời gian t . Ở thời điểm ban đầu sự phân bố nhiệt độ được cho bởi:

$$T(x, 0) = T_0 + \theta_0 \cos \alpha x$$

Xác nhận rằng sự biến đổi về sau có thể được biểu diễn bởi:

$$T(x, t) = T_0 + \theta(t) \cos \alpha x$$

Giải thích hàm $\theta(t)$ và xác định hằng số thời gian của sự hồi phục.

Chú ý: Sự hồi phục chỉ rõ sự trở lại cân bằng của một hệ lúc đầu không cân bằng.

5 Cửa kính kép

Ta chỉ xét ở các chế độ vĩnh cửu không phụ thuộc thời gian.

Bên trong một căn phòng được phân cách với bên ngoài bởi vách bằng kính có diện tích S vuông góc với trục (Ox) và kính của vách có hệ số dẫn nhiệt K .

Các mặt trong và ngoài của kính có các nhiệt độ tương ứng T_i và T_e với $T_e < T_i$

1) Vách là một kính đơn có bề dày e .

Ước lượng thông lượng nhiệt Φ_1 đi ra từ phòng qua vách đó theo hàm của K, S, e, T_i và T_e .

Tính nhiệt trở R_{th} của vách kính đó.

2) Vách là một tập hợp gồm hai tấm kính cùng bề dày e , cách nhau bởi lớp không khí bề dày e' và hệ số dẫn nhiệt K' . Ta chỉ kể đến sự dẫn nhiệt.

a) Ước lượng thông lượng nhiệt Φ_2 đi ra từ căn phòng, sau đó $\frac{\Phi_2}{\Phi_1}$.

b) Các số liệu : $T_e = 270 \text{ K}$, $T_i = 292 \text{ K}$, $e' = e = 3 \text{ mm}$, $K = 1,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $K' = 0,025 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Tính $\frac{\Phi_2}{\Phi_1}$ và các nhiệt độ T_1 và T_2 của các mặt đối diện của hai tấm kính.

Biểu diễn bằng đồ thị các biến đổi của nhiệt độ theo hàm của x trong cửa kính kép.

3) Ngoài sự dẫn nhiệt nghiên cứu ở đây, người ta còn phải kể đến các trao đổi nhiệt bề mặt giữa kính và không khí. Một mặt thủy tinh diện tích S ở nhiệt độ T_s , trao đổi với không khí ở nhiệt độ T_f , thông lượng nhiệt :

$$\Phi = hS(T_s - T_f) \text{ với } h > 0.$$

a) Hỏi giá trị ẩn trước đây đã cho h khi người ta cho lẫn lộn T_s và T_f ?

b) Chứng tỏ rằng các trao đổi bề mặt đó đưa vào một nhiệt trở R_{th} . Cho biểu thức của R_{th} .

c) Trong các câu hỏi 1) và 2) các nhiệt độ của không khí ở trong và ngoài căn phòng bằng T'_i và T'_e .

Cho h_e là hệ số trao đổi giữa thủy tinh và không khí và h_i là hệ số trao đổi đối với các tiếp xúc khác của thủy tinh - không khí.

Các thông lượng Φ_1 và Φ_2 của các câu hỏi 1) và 2) trở thành Φ'_1 và Φ'_2 tương ứng. Biểu diễn Φ'_1 và Φ'_2 theo hàm của T'_i , T'_e , h_i , h_e và các thông số e, K, K' và S .

Các số liệu : $h_i = 10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ và $h_e = 14 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

Tính $\frac{\Phi_2}{\Phi_1}$. Kết luận.

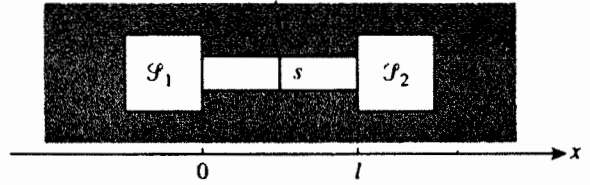
6 Sự truyền nhiệt giữa hai vật. Sự sản sinh entropi

Hai vật rắn $\mathcal{S}_1$ và $\mathcal{S}_2$ có cùng nhiệt dung C , có hệ số dẫn nhiệt rất lớn ("vô cùng"), được nối với nhau bằng

một thanh chất rắn dài l , tiết diện s có nhiệt dung không đáng kể và có hệ số dẫn nhiệt K .

Giả sử rằng cách tiếp xúc giữa thanh và hai vật là lí tưởng và hệ là hoàn toàn được giữ nhiệt.

Các nhiệt độ ban đầu của hai vật rắn $\mathcal{S}_1$ và $\mathcal{S}_2$ tương ứng bằng T_{10} và T_{20} ($T_{10} > T_{20}$). Ở một thời điểm t nào đó $\mathcal{S}_1$ và $\mathcal{S}_2$ có các nhiệt độ bằng T_1 và T_2 .



1) Kí hiệu P là thông lượng nhiệt đi từ $\mathcal{S}_1$ sang $\mathcal{S}_2$ trong một đơn vị thời gian. Xác nhận rằng nhiệt trở không phụ thuộc thời gian và tính R_{th} .

2) Xác định các nhiệt độ T_1 và T_2 của hai vật rắn $\mathcal{S}_1$ và $\mathcal{S}_2$ theo hàm của thời gian.

a) Từ đó suy ra độ biến thiên entropi của hệ tổng thể gồm $\mathcal{S}_1$, $\mathcal{S}_2$ và thanh giữa trạng thái ban đầu và trạng thái cân bằng cuối cùng.

b) Độ biến thiên entropi đó trở nên như thế nào nếu ta giả sử rằng T_{10} và T_{20} là gần nhau ? Để trả lời câu hỏi này, ta đặt $T_{10} = T_0$ và $T_{20} = T_0 + \Delta T$ (khi giả sử rằng $\Delta T \ll T_0$) và sẽ biểu diễn độ biến thiên của entropi ΔS theo hàm của T_0 , ΔT và C . Kết luận.

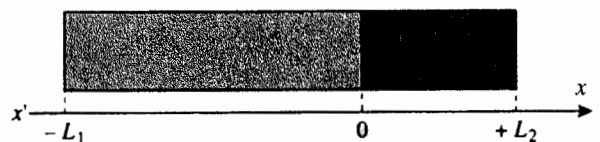
VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

7 Nghiên cứu cảm giác nóng và lạnh

Người ta nghiên cứu trong bài toán này hai mẫu nhằm giải thích quan sát sau đây : một quan sát viên đặt bàn tay lên một mặt bàn bằng gỗ và một mặt bàn bằng thép cùng nhiệt độ có cảm giác rằng gỗ là nóng hơn thép.

1)* Mẫu tĩnh học

Người ta chọn mẫu sau đây : hai hình trụ, cách nhiệt ở các mặt bên, có cùng diện tích, cùng trục (Ox), có hệ số dẫn nhiệt K_1 và K_2 , có khối lượng riêng μ_1 và μ_2 , nhiệt dung riêng c_1 và c_2 và dài L_1 và L_2 , được đặt nối đầu nhau ; sự tiếp xúc được thiết lập ở $x = 0$. Giữ các đầu $x = -L_1$ và $x = +L_2$ của các hình trụ ở các nhiệt độ tương ứng T_1 và T_2 . Người ta nghiên cứu một chế độ ổn định lúc đó nhiệt độ $T(x, t)$ không phụ thuộc thời gian.



a) Thiết lập biểu thức của $T(x)$ trong hai hình trụ theo hàm của T_1 , T_2 , x , L_1 , L_2 và của nhiệt độ T_i tại $x = 0$.

b) Từ đó suy ra rằng nhiệt độ T_i ở mặt phân cách là một trọng tâm của T_1 và T_2 . Nhiệt độ T_i tương ứng với 37°C (bàn tay) và T_2 tương ứng với 20°C (thép hoặc gỗ) và người ta giả sử rằng $L_1 = L_2$.

Cho các hệ số dẫn nhiệt :

- bàn tay $K_1 = 10\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- gỗ $K_2 = 1\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- thép $K_2 = 100\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Tính T_i đối với một tiếp xúc tay - gỗ, sau đó đối với tiếp xúc tay - thép. Bình luận.

2) ** Mẫu động lực học

Trong phần này ta giả sử rằng hai hình trụ dài vô hạn và được khớp với nhau tại $x = 0$. Hình trụ 1 chạy dài từ $x = -\infty$ đến $x = 0$ và hình trụ 2 từ $x = 0$ đến $x = +\infty$.

Lúc đầu ở thời điểm $t = 0$ hình trụ 1 ở nhiệt độ đồng nhất T_1 và hình trụ 2 ở nhiệt độ đồng nhất T_2 .

Sau đó đối với các thời điểm dương, các đầu của các hình trụ được giữ ở các nhiệt độ không đổi, nghĩa là :

$$T(-\infty, t) = T_1 \text{ và } T(+\infty, t) = T_2.$$

Ta thừa nhận rằng ở mặt phân cách có một nhiệt độ ổn định T_i được xác lập một cách tức thời.

a) Đối với một vật có hệ số dẫn nhiệt K , nhiệt dung riêng c và khối lượng riêng μ , người ta định nghĩa hệ số khuếch tán nhiệt a của nó (hoặc hệ số khuếch tán) bởi $a = \frac{K}{\mu c}$.

Chứng minh rằng hàm $f_a(x, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{at}}} e^{-u^2} du$ là

ng nghiệm của phương trình khuếch tán nhiệt một chiều. Vẽ đồ thị của $f_a(x, t)$ theo hàm của a ở các thời điểm t khác nhau ; đường cong đó sẽ như thế nào khi t tiến đến 0 ?

Cho :
$$\int_0^{+\infty} e^{-u^2} du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

b) Giải thích tại sao người ta có thể tìm một nghiệm của phương trình khuếch tán nhiệt trong nửa không gian x âm dưới dạng : $T(x, t) = A + Bf_{a_1}(x, t)$ với A và B là các hằng số (a_1 = hệ số khuếch tán của môi trường 1).

Xác định A và B theo hàm của T_1 và T_i .

c) Tương tự tìm một nghiệm $T(x, t) = C + Df_{a_2}(x, t)$ trong nửa không gian x dương và xác định C và D

theo hàm của T_2 và T_i (a_2 = hệ số khuếch tán của môi trường 2).

d) Thiết lập các biểu thức của mật độ thông lượng nhiệt j_{q_1} và j_{q_2} trong hai vật liệu theo hàm của x , a_1 , a_2 , K_1 , K_2 và t từ đó suy ra biểu thức của T_i theo hàm của T_1 , T_2 và các hệ số truyền nhiệt E_1 và E_2 của hai vật liệu, nếu người ta định nghĩa hệ số truyền nhiệt bởi $E = (\mu c K)^{\frac{1}{2}}$.

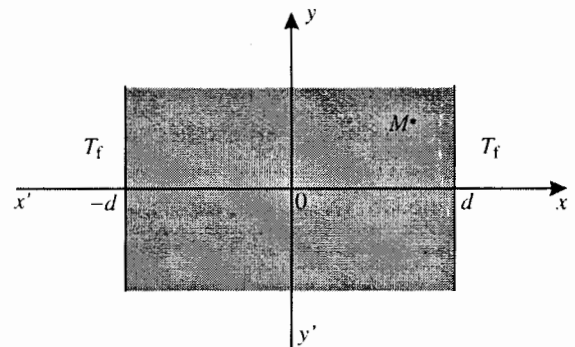
e) Người ta cho rằng đơn vị trong Hệ Quốc tế các hệ số truyền nhiệt $E_1 = 1,8.10^3$ từ bàn tay, $E_2 = 14.10^3$ từ thép và $E_3 = 0,4.10^3$ từ gỗ.

Tính T_i đối với một tiếp xúc tay - gỗ và một tiếp xúc tay - thép bằng cách đối với các nhiệt độ lấy các giá trị bằng số ở 1) b). Bình luận.

f) Giải thích tại sao nhiệt độ T_i ở mặt phân cách lại được thiết lập một cách tức thời khi người ta đặt tiếp xúc hai hình trụ ở nhiệt độ T_1 và T_2 ?

8 ** Nhiệt độ trong một bản

Một bản có bề dày $2d$, có kích thước không hạn chế trong các hướng của các trục (Oy) và (Oz) được nhúng vào trong một chất lưu có nhiệt độ T_f được giữ không đổi.



Gọi ρ là khối lượng riêng, c là nhiệt dung riêng và K là hệ số dẫn nhiệt của vật liệu của bản. Đặt $a = \frac{K}{\rho c}$.

Tại thời điểm ban đầu, bản có nhiệt độ đồng đều T_0 .

Tại một thời điểm t nào đó, điểm M ở hoành độ x có nhiệt độ $T = T(x, t)$. Đặt $\theta = T - T_f$.

1) Viết phương trình vi phân mà θ nghiệm đúng.

2) Tìm một nghiệm của phương trình đó dưới dạng :

$$\theta = f(x)g(t).$$

a) Xác định các phương trình vi phân mà $f(x)$ và $g(t)$ nghiệm đúng một cách riêng biệt ; từ tình huống đó suy ra một hằng số α thực và dương đồng nhất với một nghịch đảo của chiều dài mà bình phương của nó sẽ có mặt trong cả hai phương trình.

b) Từ đó suy ra biểu thức của $g(t)$ bằng cách bỏ sự không xác định về dấu tồn tại ở câu hỏi 2) a).

c) Bằng cách tương tự suy ra biểu thức của $f(x)$.

d) Viết biểu thức của θ dưới dạng hàm của a, α, x, t và một hằng số A .

3) Giả sử h là hệ số trao đổi bản - chất lưu : tại một thời điểm đã cho, ở mức của các mặt của nó ($x = d$ hoặc $x = -d$) bản thể hiện một sự truyền nhiệt trong một đơn vị thời gian và qua một đơn vị diện tích bằng $h(T_s - T_f)$ (T_s kí hiệu nhiệt độ của mặt đang xét ở thời điểm xét).

a) Xác định một hệ thức giữa các hệ số α, d, K và h .

b) Đặt $\frac{hd}{K} = B$ và $\alpha d = n$. Từ đó suy ra một hệ thức

giữa các hệ số B và n : hệ thức này được gọi là phương trình đặc trưng và cho phép xác định hệ số n (và sau đó α).

c) Chỉ rõ có thể giải bằng đồ thị phương trình đặc trưng đó như thế nào và chứng minh rằng nó có một số vô cùng nghiệm theo n . Người ta gọi trị riêng là mỗi một trong các nghiệm đó và gán chỉ số i cho nó ($i = 1, 2, 3, 4, \dots$).

d) Người ta gán nghiệm θ_i cho mỗi một trong số các trị riêng n_i ; viết nghiệm đó theo hàm của các thông số x, t, a, d, n_i và hằng số tích phân A_i (giá trị của A đối với $n = n_i$).

4) θ_i là một nghiệm đặc biệt của phương trình khuếch tán, nhưng nó không thỏa mãn các điều kiện ban đầu ; người ta thừa nhận rằng nghiệm tổng quát của bài toán đề xuất được viết dưới dạng một tổng của các nghiệm đặc biệt θ_i , nghĩa là :

$$\theta(x, t) = \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i(x, t).$$

a) Nghiệm lại rằng $\theta(x, t)$ thỏa mãn các phương trình như là $\theta_i(x, t)$.

b) Tính giá trị của tích phân

$$I_{ij} = \int_{-d}^{+d} \cos\left(n_i \frac{x}{d}\right) \cos\left(n_j \frac{x}{d}\right) dx$$

đối với $i \neq j$ và $i = j$.

c) Từ đó suy ra biểu thức của các hệ số A_i theo hàm của $\theta_0 = T_0 - T_f$.

d) Viết biểu thức cuối cùng của nhiệt độ θ theo hàm của x, t, a, d, θ_0 và các trị riêng n_i .

5) a) Chứng minh rằng nếu $\frac{at}{d^2}$ là đủ lớn, người ta có thể

bỏ qua mọi số hạng trong biểu thức của θ trừ số hạng đầu tiên ; đó là điều ta sẽ làm trong tất cả phần sau của bài toán. Thường người ta thừa nhận rằng sự gần đúng thực hiện như vậy là đúng đắn đối với $\frac{at}{d^2} \geq 0,3$.

Các số liệu : $K = 420 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\rho = 10,5.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, $d = 0,5 \text{ cm}$ và $c = 230 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Từ thời điểm t_0 nào người ta có thể cho rằng sự gần đúng trên đây là có giá trị ?

b) Giả sử rằng $T_0 < T_f$ (bản nóng lên trong chất lưu), hãy biểu diễn θ theo hàm số x ở các thời điểm khác nhau t ($t > t_0$) :

- khi hệ số B là nhỏ ;
- khi hệ số B là lớn.

Biện luận và giải thích tóm tắt các đường cong nhận được (người ta dùng đến các giá trị tương đối của các hệ số K và hd khi thảo luận).

c) Ngoài các giá trị bằng số trước đây, người ta cho $h = 2200 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, $T_0 = 290 \text{ K}$ và $T_f = 350 \text{ K}$.

α) Tính hệ số B và từ đó suy ra một giá trị gần đúng của n_1 .

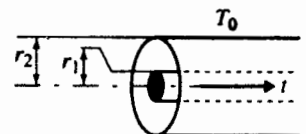
β) Có thể cho rằng ở một thời điểm t đã cho ($t > t_0$) nhiệt độ trong bản là đồng nhất được không ?

γ) Sau bao lâu mọi điểm của bản có cùng nhiệt độ với chất lưu bên ngoài với sai số ít nhất bằng một độ ?

9 * Nhiệt độ trong một dây cáp điện

Một dây dẫn điện có tiết diện hình tròn bán kính r_1 , có dẫn điện suất σ và hệ số dẫn nhiệt K_1 , được bọc bằng một vỏ cách điện bán kính r_2 và hệ số dẫn nhiệt K_2 .

Một dòng điện I có mật độ không đổi chạy trong dây dẫn đó. Xét ở chế độ vĩnh cửu và bỏ qua mọi hiệu ứng bờ.



Giả sử rằng sự tiếp xúc nhiệt giữa dây dẫn và vỏ cách điện là lí tưởng. Ngược lại người ta cho rằng giữa vỏ cách điện và không khí xung quanh có nhiệt độ là T_0 có thiết lập trao đổi nhiệt bề mặt xác định theo định luật NEWTON :

một diện tích s của mặt xung quanh của vỏ ở nhiệt độ $T(r_2)$ trao đổi với không khí một thông lượng nhiệt : $\phi = h(T(r_2) - T_0)\sigma$ trong đó h là một hằng số dương.

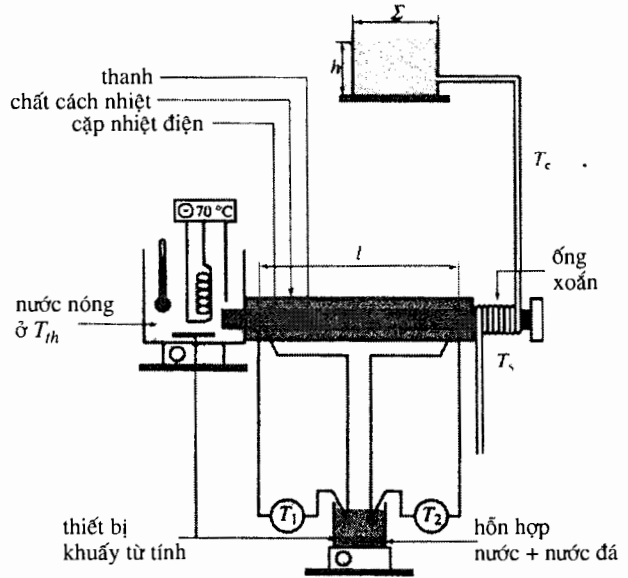
1) Xác định nhiệt độ T ở khoảng cách đến trục bằng r trong dây dẫn và trong vỏ.

2) Tính $T(0)$, $T(r_1)$ và $T(r_2)$.

Các số liệu : $\sigma = 5.10^7 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, $K_1 = 400 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, $K_2 = 0,4 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, $r_1 = 0,5 cm$, $r_2 = 2 cm$, $I = 100 A$, $T_0 = 300 K$ và $h = 20 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$.

11 ** Đo hệ số dẫn nhiệt

Cho thiết bị mô tả trên sơ đồ dưới đây.



Một thanh kim loại (có nhiệt dung riêng c và khối lượng riêng ρ) tiết diện tròn (đường kính d) cách nhiệt tốt ở các mặt xung quanh một đầu được đốt nóng bằng một bồn tắm được điều nhiệt (nhiệt độ T_{th}). Ở đầu kia một dòng nước lạnh có lưu lượng không đổi (lưu lượng thể tích D_v) đi qua trong một ống xoắn (đường kính của ống d' , chiều dài tổng cộng của ống L) lồng xung quanh thanh để làm lạnh nó : nhiệt độ nước ở đầu vào của ống xoắn là T_e và ở đầu ra là T_s (chúng được đo bằng một cặp nhiệt điện). Hai cặp nhiệt điện cho phép xác định hai nhiệt độ ở tâm của thanh : T_1 ở gần nguồn được điều nhiệt, và T_2 ở ngay trước ống xoắn. Hai điểm đo đó cách nhau một khoảng l . Ta sẽ kí hiệu c_p là nhiệt dung riêng của nước.

Các số liệu : $l = 10 cm$; $d' = 2 mm$; $L = 50 cm$; $h = 20 cm$; $\Sigma = 500 cm^2$; $D_v = 0,5 cm^3 \cdot s^{-1}$; $d = 12 mm$; $c = 0,23 \cdot 10^3 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$; $\rho = 10,5 \cdot 10^3 kg \cdot m^{-3}$; $c_{pnước} = 4,2 \cdot 10^3 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$; $\rho_{nước} = 1,0 \cdot 10^3 kg \cdot m^{-3}$.

Hệ số dẫn nhiệt của kim loại vào khoảng :

$$K = 400 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$$

1) Mô tả cách thức hoạt động để đạt được một biến đổi vĩnh cửu hoặc ổn định của hệ (sự phân bố nhiệt độ, lưu lượng thể tích không đổi).

2) Mô tả thao tác và biểu diễn hệ số dẫn nhiệt K theo hàm của các số liệu.

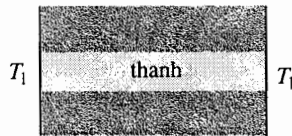
3) Các giá trị dưới đây đã nhận được bằng thực nghiệm ở chế độ vĩnh cửu : $T_{th} = 70^\circ C$; $T_1 = 66^\circ C$; $T_2 = 32,5^\circ C$; $T_e = 24,7^\circ C$; $T_s = 30,8^\circ C$.

Thảo luận kết quả nhận được.

10 Lời giải bằng số của phương trình khuếch tán nhiệt

Một thanh chất rắn đồng nhất có khối lượng riêng ρ , nhiệt dung riêng c , hệ số dẫn nhiệt K và chiều dài l , lúc đầu ở nhiệt độ T_0 .

Mặt bên cạnh của thanh là hoàn toàn cách nhiệt. Ở thời điểm $t = 0$ hai đầu của thanh được đưa lên và giữ ở nhiệt độ T_1 .



1) Người ta dự định tính bằng số định luật biến đổi của nhiệt độ trong thanh. Muốn vậy, ta chia khoảng $(0, l)$ thành các phần bằng nhau dài Δx , và thời gian thành các khoảng bằng nhau Δt . Kí hiệu $T_{n,m}$ là nhiệt độ của điểm có hoành độ $n\Delta x$ tại thời điểm $m\Delta t$, chứng minh rằng nếu chọn $(\Delta x)^2 = 2 \frac{K}{\rho c} \Delta t$, ta sẽ có hệ

thức gần đúng :

$$T_{n,m+1} = \frac{1}{2} (T_{n+1,m} + T_{n-1,m})$$

2) Áp dụng bằng số : $K = 376 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, $c = 420 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, $l = 0,10 m$ và $r = 8,9 \cdot 10^{-3} kg \cdot m^{-3}$.

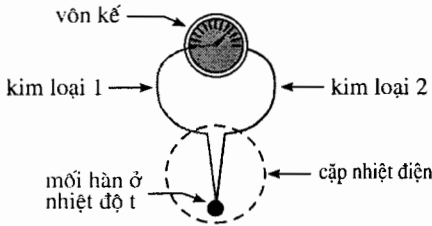
Sử dụng hệ thức trước đây để theo dõi bằng số sự biến đổi của nhiệt độ θ (biểu diễn bằng độ CELSIUS) của thanh khi lấy :

$$\Delta x = \frac{l}{10}, \theta_0 = 100^\circ C \text{ và } \theta_l = 0^\circ C$$

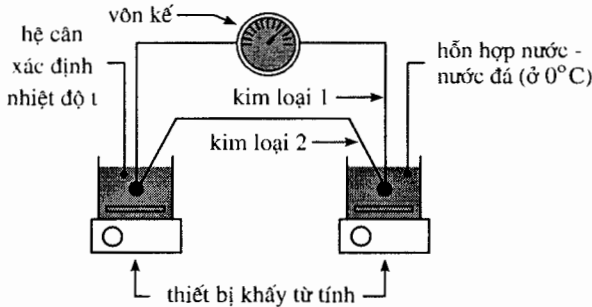
Biểu diễn sự biến đổi của θ trong một bảng ở đó biểu diễn thời gian và hoành độ trong một khoảng thời gian bằng $10\Delta t$. Biểu diễn sự phân bố của nhiệt độ θ theo hàm của x ở các thời điểm $t_1 = 2,5 s$ và $t_2 = 5 s$.

Chú ý :

Một cặp nhiệt điện gồm hai kim loại khác nhau hàn lại với nhau. Lúc đó sẽ có một hiệu điện thế giữa hai kim loại, hiệu điện thế này sẽ là hàm của các thông số khác nhau, đặc biệt của nhiệt độ của mối hàn.



Hiệu điện thế chỉ trên vôn kế lúc đó là hàm của nhiệt độ môi trường và nhiệt độ của mối hàn. Để đo nhiệt độ bằng một cặp nhiệt điện trong thực tế cần phải sử dụng hai cặp nhiệt điện mắc đối nhau, mối hàn thứ hai được nhúng trong một hỗn hợp {nước lỏng + nước đá} ; lúc đó các bảng sẽ cho phép xác định nhiệt độ chưa biết với một độ chính xác rất cao.



LỜI GIẢI

1) Ở chế độ chuyển tiếp : $a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}$ với $a = \frac{K}{\rho c}$. Bằng cách phân tích thứ nguyên (x. §3.6.4) ta nhận được thời gian đặc trưng $\tau = l^2 \frac{\rho c}{K}$.

Chế độ vĩnh cửu sẽ đạt được sau một số lần τ .

2) Trong thời gian dt , thông lượng nhiệt tương đương với lượng nhiệt dùng để nóng một khối lượng $dm = D_m dt$ nước từ nhiệt độ θ_{20} đến θ_{21} , nghĩa là $\phi dt = c' D_m dt (\theta_{21} - \theta_{20})$.

$$\phi = G_{th}(\theta_{10} - \theta_{11}) = \frac{KS}{l}(\theta_{10} - \theta_{11}), \text{ từ đó } K = \frac{c' D_m l (\theta_{21} - \theta_{20})}{S(\theta_{10} - \theta_{11})}$$

3) $K = 190 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (giá trị gần đúng với giá trị trong các bảng : $200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (giá trị gần đúng với giá trị trong các bảng : $200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)). $\tau = 2800 \text{ s}$. Vậy phải chờ nhiều giờ trước khi bắt đầu đo.

2 Ở chế độ vĩnh cửu, sự phân bố nhiệt độ (bằng độ CELSIUS) được viết $\theta = \frac{\theta_2 - \theta_1}{d} x + \theta_1$, và thông lượng nhiệt qua một đơn vị diện

tích của tường (do dẫn nhiệt) bằng $j_{th} = K \frac{\theta_1 - \theta_2}{d}$.

Ở chế độ vĩnh cửu trên mặt $x = d$ của tường thông lượng nhiệt cũng bằng

$$j_{th} = K \frac{\theta_1 - \theta_2}{d} = h(\theta_2 - \theta_0),$$

từ đó $h = 5,6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

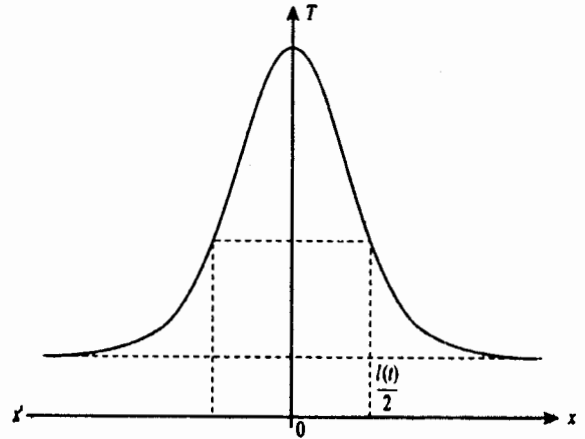
Bằng cách tăng sự quạt, người ta sẽ tăng lượng không khí đến trong một đơn vị thời gian ở chỗ tiếp xúc của chất rắn, điều đó sẽ làm tăng công suất nhiệt tải đi bởi không khí trong khi mọi việc khác vẫn như cũ.

3) 1) Chỉ cần tính $\frac{\partial T}{\partial t}$ và $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ là "đủ".

2) Lúc t cố định $T(x, t)$ là một hàm gaoxo (đường cong "hình chuông"). Nếu độ rộng $l(t)$ là độ rộng của khoảng ở đó $T(x, t) - T_0 > \frac{T_{\max} - T_0}{e}$,

lúc đó $l(t) = 2\sqrt{l_0^2 + 4Dt}$. Với các giá trị t lớn, $l(t)$ tỉ lệ với $\sqrt{t}$, điều này được xác nhận bởi sự phân tích thứ nguyên.

3) Nội năng U của thanh có dạng $U = \int cTS dx + cte$. Mà tích phân theo x của một đường cong gaoxo là tỉ lệ với tích (giá trị cực đại $\times$ độ rộng), ở đây tích đó là không phụ thuộc thời gian t .



4) Ta tìm $\theta(t) = \theta_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ với $\tau = \frac{\rho c}{\alpha^2 K}$. Chu kỳ không gian

$L = \frac{2\pi}{\alpha}$ và thời gian hồi phục luôn luôn có liên hệ $\alpha \tau^2 \approx L^2$.

5) 1) Ở chế độ vĩnh cửu, nhiệt độ $T(x)$ trong kính có dạng (xem §3.5.1):

$$T(x) = (T_e - T_i) \frac{x}{e} + T_i$$

Thông lượng nhiệt $\phi_1 = -K \frac{dT}{dx} S = \frac{KS}{e} (T_i - T_e)$ và :

$$R_{th} = \frac{T_i - T_e}{\phi_1} = \frac{l}{K S}$$

2) Ở chế độ vĩnh cửu, thông lượng nhiệt ϕ_2 là bảo toàn qua thành, nếu không sẽ có sự tích tụ năng lượng và nhiệt độ sẽ biến đổi theo thời gian. Bằng cách tổng quát hóa kết quả của câu hỏi 1), ta có :

$$\frac{T_i - T_e}{\phi_2} = \frac{T_i - T_1}{\phi_2} + \frac{T_1 - T_2}{\phi_2} + \frac{T_2 - T_e}{\phi_2} = \frac{1}{S} \left(\frac{e}{K} + \frac{e'}{K'} + \frac{e}{K} \right).$$

Mọi việc diễn ra giống như nếu thành gồm ba nhiệt trở mắc nối tiếp chúng được cộng lại với nhau (giống như trong điện học đối với ba điện trở mắc nối tiếp).

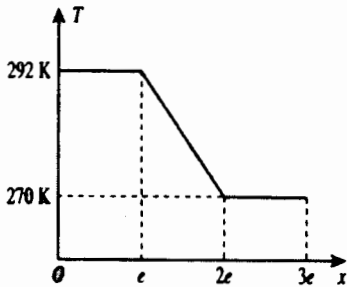
Từ đó ta suy ra :

$$\phi_2 = \frac{T_i - T_e}{\frac{1}{S} \left(\frac{2e}{K} + \frac{e'}{K'} \right)} \text{ và } \frac{\phi_2}{\phi_1} = \frac{\frac{e}{K}}{\frac{2e}{K} + \frac{e'}{K'}} = \frac{1}{2 + \frac{e'}{e} \frac{K}{K'}}.$$

Áp dụng bằng số : $\frac{\phi_2}{\phi_1} = 0,02$ ta suy ra :

$$\frac{T_i - T_1}{\phi_2} = \frac{e}{SK} = \frac{T_i - T_e}{\phi_1} \text{ từ đó } T_1 = T_i - \frac{\phi_2}{\phi_1} (T_i - T_e), \text{ vậy } T_1 = 291,6 \text{ K};$$

$$\frac{T_2 - T_e}{\phi_2} = \frac{e}{SK} = \frac{T_i - T_e}{\phi_1}, \text{ từ đó } T_2 = T_e + \frac{\phi_2}{\phi_1} (T_i - T_e), \text{ vậy } T_2 = 270,4 \text{ K}.$$



3) a) Bỏ qua các trao đổi nhiệt bề mặt bằng cách lấy $h = \infty$.

b) Nhiệt trở do trao đổi bề mặt là :

$$R_{th} = \frac{T_s - T_i}{\phi} = \frac{l}{hS}$$

Thành bây giờ gồm :

• ba nhiệt trở nối tiếp đối với cửa kính đơn giản :

$$\frac{T'_i - T'_e}{\phi'_1} = \frac{1}{S} \left(\frac{1}{h_1} + \frac{e}{K} + \frac{1}{h_e} \right);$$

• bảy nhiệt trở nối tiếp đối với kính kép :

$$\frac{T'_i - T'_e}{\phi'_2} = \frac{1}{S} \left(\frac{1}{h_1} + \frac{e}{K} + \frac{1}{h_1} + \frac{e'}{K'} + \frac{1}{h_1} + \frac{e}{K} + \frac{1}{h_e} \right)$$

Từ đó :

$$\frac{\phi'_2}{\phi'_1} = \frac{\frac{1}{h_1} + \frac{e}{K} + \frac{1}{h_e}}{\frac{3}{h_1} + \frac{2e}{K} + \frac{e'}{K'} + \frac{1}{h_e}},$$

nghĩa là :

$$\frac{\phi'_2}{\phi'_1} = 0,35.$$

Tỉ số này rõ ràng cao hơn tỉ số tìm được ở câu hỏi 2) ; các trao đổi nhiệt bề mặt giữa không khí và kính không được bỏ qua.

6) 1) $\mathcal{H}_1$ và $\mathcal{H}_2$ có một độ dẫn nhiệt bằng vô cùng, nhiệt độ của chúng là đồng đều : T_1 và T_2 chỉ phụ thuộc thời gian t .

Giả sử $T(x, t)$ là nhiệt độ của thanh. Do nhiệt dung là không đáng kể :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0.$$

Ở hai đầu của thanh các tiếp xúc là lý tưởng :

$$T(0, t) = T_1(t) \text{ và } T(l, t) = T_2(t),$$

$$\text{vậy } T(x, t) = \frac{T_2(t) - T_1(t)}{l} x + T_1(t)$$

Công suất truyền qua thanh bằng :

$$P = j_{th} s = -K \frac{dT}{dx} s = \frac{KS}{l} (T_1(t) - T_2(t))$$

Mặc dù các nhiệt độ là hàm của thời gian, nhưng tỉ số :

$$R_{th} = \frac{T_1 - T_2}{P} = \frac{l}{KS}$$

lại không phụ thuộc thời gian.

2) Người ta biểu diễn tính liên tục của thông lượng nhiệt ở $x=0$ và $x=l$ bằng cách chú ý rằng p chỉ phụ thuộc thời gian và quan tâm đến dấu :

$$p = \frac{T_1 - T_2}{R_{th}} = -C \frac{dT_1}{dt} = C \frac{dT_2}{dt}.$$

Từ đó người ta suy ra :

• một mặt $dT_1 + dT_2 = 0$, từ đó suy ra $T_1 + T_2 = T_{10} + T_{20}$.

• mặt khác $\frac{d(T_1 - T_2)}{T_1 - T_2} = \frac{-2}{R_{th}C} dt$, từ đó $T_1 - T_2 = (T_{10} - T_{20}) \exp\left(\frac{-2t}{R_{th}C}\right)$.

$$T_1 = \frac{1}{2} \left[(T_{10} + T_{20}) + (T_{10} - T_{20}) \exp\left(\frac{-2t}{R_{th}C}\right) \right]$$

$$T_2 = \frac{1}{2} \left[(T_{10} + T_{20}) - (T_{10} - T_{20}) \exp\left(\frac{-2t}{R_{th}C}\right) \right]$$

3) a) Sau một khoảng thời gian rất lâu ("vô cùng"), nhiệt độ T_1 và T_2 của hai vật rắn $\mathcal{H}_1$ và $\mathcal{H}_2$ có cùng giá trị T_f xác định bởi

$T_f = \frac{T_{10} + T_{20}}{2}$. Thanh lúc đó cũng có nhiệt độ bằng T_f và hệ không

biến đổi nữa: hệ ở trạng thái cân bằng.

Độ biến đổi entropi của hệ được cho bởi:

$$\Delta S = \int_{T_{10}}^{T_f} C \frac{dT_1}{T_1} + \int_{T_{20}}^{T_f} C \frac{dT_2}{T_2}$$

do độ biến thiên entropi của thanh bằng không, nhiệt dung của nó không đáng kể nên từ đó ta suy ra:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f^2}{T_{10}T_{20}} = C \ln \frac{(T_{10} + T_{20})^2}{4T_{10}T_{20}}$$

Rõ ràng độ biến thiên entropi này nhất định phải dương (nếu $T_{10} \neq T_{20}$) vì hệ nghiêng cứu là cô lập về nhiệt và chịu một biến đổi bất thuận nghịch.

b) Ta biểu diễn độ biến thiên của entropi ΔS theo bậc 2 của $\frac{\Delta T}{T_0}$:

$$\Delta T_1 = -\Delta T_2 = \frac{\Delta T}{2}, \text{ vậy } \Delta S = C \ln \frac{(2T_0 + \Delta T)^2}{4T_0(T_0 + \Delta T)} = C \ln \frac{\left(1 + \frac{\Delta T}{2T_0}\right)^2}{1 + \frac{\Delta T}{T_0}}$$

Khai triển bậc 2: $\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2}$, lúc đó $\Delta S = \frac{C}{4} \left(\frac{\Delta T}{T_0}\right)^2$.

Như vậy không tạo ra được entropi (với sai số ở bậc hai) khi cho tiếp xúc hai vật ở nhiệt độ gần nhau. Do đó khi làm biến đổi nhiệt độ của một vật theo cách thuận nghịch từ giá trị T_0 đến giá trị T'_0 bằng cách cho vật tiếp xúc với vô số nguồn có nhiệt độ phân bố đều đặn giữa T_0 và T'_0 thì cũng không có một sự sản sinh entropi nào cả.

7 1) a) Ở chế độ ổn định ta có ngay:

- đối với thanh 1: $T_1(x) = (-T_1 - T_1) \frac{x}{L_1} + T_1$;

- đối với thanh 2: $T_2(x) = (T_2 - T_1) \frac{x}{L_2} + T_1$

b) Ở $x = 0$, thông lượng nhiệt là liên tục:

$$j_Q = -K_1 \frac{dT_1}{dx} = -K_2 \frac{dT_2}{dx}, \text{ từ đó } K_1 \frac{T_1 - T_1}{L_1} = K_2 \frac{T_1 - T_2}{L_2},$$

$$\text{điều đó dẫn đến } T_1 = \frac{\frac{K_1}{L_1} T_1 + \frac{K_2}{L_2} T_2}{\frac{K_1}{L_1} + \frac{K_2}{L_2}}$$

Áp dụng bằng số:

- tiếp xúc tay - gỗ: T_1 tương ứng với $35,5^\circ \text{C}$

- tiếp xúc tay - thép: T_1 tương ứng với $21,5^\circ \text{C}$

Vậy gỗ dường như có nhiệt độ của bàn tay (không nóng, không lạnh), trong khi thép tỏ ra lạnh khi sờ vào.

2) a) Đặt $X = \frac{x}{2\sqrt{at}}$ lúc đó hàm $f_a(x, t)$ chỉ là hàm của một biến X :

$$f_a(x, t) = f_a(X)$$

Từ đó:

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} = \frac{df_a}{dX} \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-X^2} \left(-\frac{x}{4\sqrt{at^3}} \right)$$

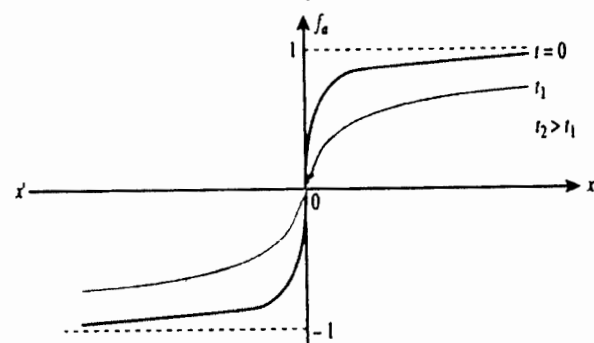
$$\frac{\partial f_a}{\partial x} = \frac{df_a}{dX} \frac{\partial X}{\partial x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-X^2} \left(\frac{1}{2\sqrt{at}} \right)$$

$$\frac{\partial^2 f_a}{\partial x^2} = \frac{d}{dX} \left(\frac{\partial f_a}{\partial x} \right) \frac{\partial X}{\partial x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-X^2} \left(-\frac{x}{4\sqrt{a^3} t^3} \right).$$

Vậy f_a nghiệm đúng phương trình khuếch tán nhiệt $\frac{\partial f_a}{\partial t} = \frac{\partial^2 f_a}{\partial x^2}$.

$f_a(x, t)$ là một hàm tăng theo x và biến đổi giữa các giá trị:

$f_a(-\infty, t) = -1$ và $f_a(+\infty, t) = 1$ và đi qua giá trị $f_a(0, t) = 0$.



Khi $t \rightarrow 0$: $f_a(x, t) \rightarrow -1$ đối với mọi $x < 0$ và $f_a(x, t) \rightarrow +1$ đối với mọi $x > 0$.

b) Hàm $T(x, t) = A + B f_{a_1}(x, t)$ là nghiệm của phương trình khuếch tán tuyến tính; các hằng số A và B được xác định sao cho $T(x, t)$ thỏa mãn các điều kiện giới hạn $T(0, t) = T_1$ và $T(-\infty, t) = T_1$, từ đó:

$$T(x, t) = T_1 + (T_1 - T_1) f_{a_1}(x, t) \text{ đối với } x < 0.$$

c) Trong hình trụ khác ta cũng có (chú ý các dấu):

$$T(x, t) = T_1 - (T_1 - T_2) f_{a_2}(x, t) \text{ đối với } x > 0.$$

d) Từ tính liên tục của thông lượng nhiệt ở $x = 0$.

$$-K_1 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{(x=0_-, t)} = -K_2 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{(x=0_+, t)},$$

suy ra:

$$-K_1 \frac{T_1 - T_1}{\sqrt{a_1 t}} = K_2 \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{a_2 t}}.$$

từ đó bằng cách đưa vào các hệ số truyền nhiệt ta rút ra:

$$T_1 = \frac{E_1 T_1 + E_2 T_2}{E_1 + E_2}$$

e) • tiếp xúc tay - gỗ: T_i tương ứng với $33,9^\circ \text{C}$

• tiếp xúc tay - thép: T_i tương ứng với $21,9^\circ \text{C}$

Vậy ta thấy rằng trong mẫu toán học "chỉ li" hơn các giá trị bằng số của T_i khác rất ít so với các giá trị nhận được ở câu hỏi 1) b).

f) Gradient nhiệt độ, và do đó thông lượng, là rất lớn ở mặt tiếp xúc của hai hình trụ tại thời điểm tiếp xúc; nhiệt độ ở đó biến đổi rất nhanh và ta có thể cho rằng mặt tiếp xúc sẽ có nhiệt độ T_i một cách hầu như tức thời.

8) 1) Phương trình khuếch tán nhiệt $\frac{1}{a} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}$ (1).

2) a) Bằng cách đưa $\theta = f(x)g(t)$ vào phương trình trên đây, ta có:

$$\frac{1}{a} \frac{g'(t)}{g(t)} = \frac{f''(x)}{f(x)} \quad (\text{với giả sử } f(x)g(t) \neq 0)$$

Về phải của phương trình này chỉ phụ thuộc t , còn về thứ hai chỉ phụ thuộc x , vậy phương trình đó chỉ có thể được thỏa mãn nếu mỗi vế bằng một hằng số thực đồng nhất với nghịch đảo của một chiều dài bình phương. Vậy:

$$g'(t) = aCg(t) \quad (2) \text{ và } f''(x) = Cf(x) \quad (3) \text{ với } C = \pm \alpha^2.$$

b) Nghiệm của phương trình (2) có dạng $g(t) = A_1 e^{aCt}$.

Bản từ từ sẽ có nhiệt độ của chất lưu bên ngoài và ta giữ lấy $C = -\alpha^2$, từ đó: $g(t) = A_1 e^{-a\alpha^2 t}$.

c) Biết rằng $x = 0$ là một mặt đối xứng của hệ, $f(x)$ nhất thiết phải là một hàm số chẵn. Nghiệm của phương trình (3) có dạng:

$$f(x) = A_2 \cos \alpha x.$$

d) Từ đó ta suy ra $\theta(x, t) = A e^{-a\alpha^2 t} \cos \alpha x$

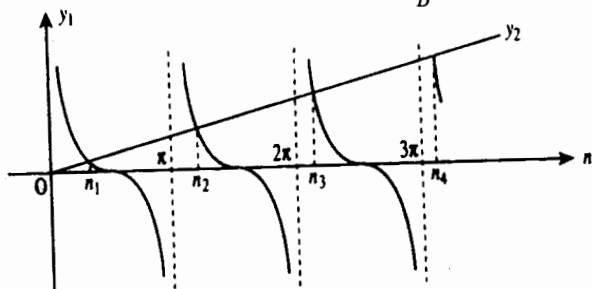
3) a) Ta viết sự liên tục của thông lượng nhiệt tại mọi thời điểm ở mức $x = d$ và $x = -d$. Do đối xứng ta có hai lần cùng phương trình:

$$j_q(d, t) = -K \frac{\partial \theta}{\partial x}(d, t) = h\theta(d, t), \text{ nghĩa là } K\alpha \sin \alpha d = h \cos \alpha d.$$

b) Đặt $\alpha d = n$ và $\frac{hd}{K} = B$, phương trình trên đây có dạng $\frac{n}{B} = \cotan n$.

c) Ta vẽ trên cùng một bản vẽ các đồ thị của các phương trình:

$$y_1(n) = \cotan n \text{ và } y_2(n) = \frac{n}{B}$$



Giao điểm của các đường cong có hoành độ là các nghiệm khác nhau $n_1, n_2, n_3, n_4 \dots$ cần tìm; số lượng của chúng là không hạn chế.

d) Với các kí hiệu mới, θ_i có dạng $A_i e^{-a \frac{n_i^2}{d^2} t} \cos n_i \frac{x}{d}$

4) a) θ_i thỏa mãn phương trình vi phân, tuyến tính, đồng nhất (1) và thỏa mãn các điều kiện giới hạn ở $-d$ và $+d$. Mọi tổ hợp tuyến tính, và như vậy hàm $\theta(x, t)$, cũng là nghiệm của các phương trình (1), (4), (5) (định lí chồng chất).

b) Tích phân I_{ij} được tính dễ dàng bằng cách biến đổi tích của cosin thành một tổng và sử dụng $n_i \tan n_i = B$. Ta có:

$$I_{ij} = 0 \text{ với } i \neq j \text{ và } I_{ij} = d \left(1 + \frac{\sin 2n_i}{2n_i} \right) \text{ với } i = j.$$

c) Ở $t = 0$, ta có nhiệt độ đồng nhất T_0 , từ đó:

$$\theta(x, 0) = \sum_{j=1}^{\infty} A_j \cos n_j \frac{x}{d} = \theta_0.$$

Nhân hai vế của phương trình này với $\cos n_i \frac{x}{d}$ và tích phân biểu thức nhận được từ $-d$ đến $+d$.

$$\int_{-d}^{+d} \theta_0 \cos n_i \frac{x}{d} dx = \sum_{j=1}^{\infty} \int_{-d}^{+d} A_j \cos n_j \frac{x}{d} \cos n_i \frac{x}{d} dx.$$

Sử dụng các kết quả của câu hỏi 4) b), ta có:

$$A_i = 2\theta_0 \frac{\frac{\sin n_i}{n_i}}{1 + \frac{\sin 2n_i}{2n_i}}$$

d) Cuối cùng nghiệm tổng quát có dạng:

$$\theta(x, t) = 2\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\frac{\sin n_i}{n_i}}{1 + \frac{\sin 2n_i}{2n_i}} e^{-a \frac{n_i^2}{d^2} t} \cos n_i \frac{x}{d}.$$

5) a) Nếu $\frac{at}{d^2}$ là đủ lớn $e^{-a \frac{n_i^2}{d^2} t} \ll e^{-a \frac{n_1^2}{d^2} t}$ và ta có thể chỉ giữ lại số hạng thứ nhất.

Áp dụng bằng số: $a = \frac{K}{\rho c} = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Phép tính gần đúng

có giá trị nếu:

$$t \geq t_0 \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ s}$$

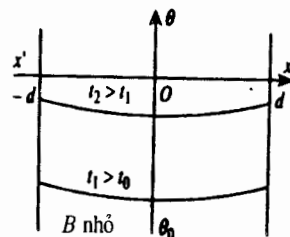
b) Trong các điều kiện đó $\theta(x, t) = 2\theta_0 \frac{\frac{\sin n_1}{n_1}}{1 + \frac{\sin 2n_1}{2n_1}} e^{-a \frac{n_1^2}{d^2} t} \cos n_1 \frac{x}{d}$

với $\theta_0 < \theta$.

• Khi B nhỏ

n_1 cũng nhỏ (xem câu hỏi 3) c):

$$\theta(x, t) \approx \theta_0 e^{-a \frac{n_1^2}{d^2} t} \cos n_1 \frac{x}{d} \approx \theta_0 e^{-a \frac{n_1^2}{d^2} t} \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{n_1 x}{d} \right)^2 \right).$$



$T_f = \frac{T_{10} + T_{20}}{2}$. Thanh lúc đó cũng có nhiệt độ bằng T_f và hệ không

biến đổi nữa: hệ ở trạng thái cân bằng.

Độ biến đổi entropi của hệ được cho bởi:

$$\Delta S = \int_{T_{10}}^{T_f} C \frac{dT_1}{T_1} + \int_{T_{20}}^{T_f} C \frac{dT_2}{T_2}$$

do độ biến thiên entropi của thanh bằng không, nhiệt dung của nó không đáng kể nên từ đó ta suy ra:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_f^2}{T_{10}T_{20}} = C \ln \frac{(T_{10} + T_{20})^2}{4T_{10}T_{20}}$$

Rõ ràng độ biến thiên entropi này nhất định phải dương (nếu $T_{10} \neq T_{20}$) vì hệ nghiêng cứu là cô lập về nhiệt và chịu một biến đổi bất thuận nghịch.

b) Ta biểu diễn độ biến thiên của entropi ΔS theo bậc 2 của $\frac{\Delta T}{T_0}$:

$$\Delta T_1 = -\Delta T_2 = \frac{\Delta T}{2}, \text{ vậy } \Delta S = C \ln \frac{(2T_0 + \Delta T)^2}{4T_0(T_0 + \Delta T)} = C \ln \frac{\left(1 + \frac{\Delta T}{2T_0}\right)^2}{1 + \frac{\Delta T}{T_0}}$$

Khai triển bậc 2: $\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2}$, lúc đó $\Delta S = \frac{C}{4} \left(\frac{\Delta T}{T_0}\right)^2$.

Như vậy không tạo ra được entropi (với sai số ở bậc hai) khi cho tiếp xúc hai vật ở nhiệt độ gần nhau. Do đó khi làm biến đổi nhiệt độ của một vật theo cách thuận nghịch từ giá trị T_0 đến giá trị T_0 bằng cách cho vật tiếp xúc với vô số nguồn có nhiệt độ phân bố đều đặn giữa T_0 và T_0 thì cũng không có một sự sản sinh entropi nào cả.

7 1) a) Ở chế độ ổn định ta có ngay:

- đối với thanh 1: $T_1(x) = (-T_1 - T_1) \frac{x}{L_1} + T_1$;

- đối với thanh 2: $T_2(x) = (T_2 - T_1) \frac{x}{L_2} + T_1$

b) Ở $x = 0$, thông lượng nhiệt là liên tục:

$$j_Q = -K_1 \frac{dT_1}{dx} = -K_2 \frac{dT_2}{dx}, \text{ từ đó } K_1 \frac{T_1 - T_1}{L_1} = K_2 \frac{T_1 - T_2}{L_2},$$

$$\text{điều đó dẫn đến } T_1 = \frac{\frac{K_1}{L_1} T_1 + \frac{K_2}{L_2} T_2}{\frac{K_1}{L_1} + \frac{K_2}{L_2}}$$

Áp dụng bằng số:

- tiếp xúc tay - gỗ: T_1 tương ứng với $35,5^\circ \text{C}$

- tiếp xúc tay - thép: T_1 tương ứng với $21,5^\circ \text{C}$

Vậy gỗ dường như có nhiệt độ của bàn tay (không nóng, không lạnh), trong khi thép tỏ ra lạnh khi sờ vào.

2) a) Đặt $X = \frac{x}{2\sqrt{at}}$ lúc đó hàm $f_a(x, t)$ chỉ là hàm của một biến X :

$$f_a(x, t) = f_a(X)$$

Từ đó:

$$\frac{\partial f_a}{\partial t} = \frac{df_a}{dX} \frac{\partial X}{\partial t} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-X^2} \left(-\frac{x}{4\sqrt{at^3}} \right)$$

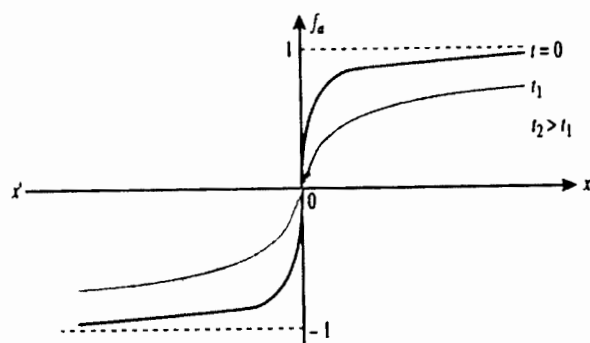
$$\frac{\partial f_a}{\partial x} = \frac{df_a}{dX} \frac{\partial X}{\partial x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-X^2} \left(\frac{1}{2\sqrt{at}} \right)$$

$$\frac{\partial^2 f_a}{\partial x^2} = \frac{d}{dX} \left(\frac{\partial f_a}{\partial x} \right) \frac{\partial X}{\partial x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-X^2} \left(-\frac{x}{4\sqrt{at^3}} \right).$$

Vậy f_a nghiệm đúng phương trình khuếch tán nhiệt $\frac{\partial f_a}{\partial t} = \frac{\partial^2 f_a}{\partial x^2}$.

$f_a(x, t)$ là một hàm tăng theo x và biến đổi giữa các giá trị:

$f_a(-\infty, t) = -1$ và $f_a(+\infty, t) = 1$ và đi qua giá trị $f_a(0, t) = 0$.



Khi $t \rightarrow 0$: $f_a(x, t) \rightarrow -1$ đối với mọi $x < 0$ và $f_a(x, t) \rightarrow +1$ đối với mọi $x > 0$.

b) Hàm $T(x, t) = A + B f_{a_1}(x, t)$ là nghiệm của phương trình khuếch tán tuyến tính; các hằng số A và B được xác định sao cho $T(x, t)$ thỏa mãn các điều kiện giới hạn $T(0, t) = T_1$ và $T(-\infty, t) = T_1$, từ đó:

$$T(x, t) = T_1 + (T_1 - T_1) f_{a_1}(x, t) \text{ đối với } x < 0.$$

c) Trong hình trụ khác ta cũng có (chú ý các dấu):

$$T(x, t) = T_1 - (T_1 - T_2) f_{a_2}(x, t) \text{ đối với } x > 0.$$

d) Từ tính liên tục của thông lượng nhiệt ở $x = 0$.

$$-K_1 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{(x=0, t)} = -K_2 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{(x=0, t)},$$

suy ra:

$$-K_1 \frac{T_1 - T_1}{\sqrt{a_1 t}} = K_2 \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{a_2 t}}.$$

từ đó bằng cách đưa vào các hệ số truyền nhiệt ta rút ra:

$$T_1 = \frac{E_1 T_1 + E_2 T_2}{E_1 + E_2}$$

Tại mọi thời điểm bản có nhiệt độ hầu như đồng đều: $\theta(x, t) \approx \theta(0, t)$. Ở các đầu của bản $x = \pm d$, nhiệt độ là khác với nhiệt độ của chất lưu T_f một cách rõ rệt (tất nhiên trừ khi nếu t rất lớn).

Mà B nhỏ có nghĩa $hd \ll K$.

• K là lớn (một cách tương đối): việc truyền nhiệt được thực hiện một cách dễ dàng ở trong bản, điều này giải thích nhiệt độ ở đó hầu như đồng đều tại mọi thời điểm.

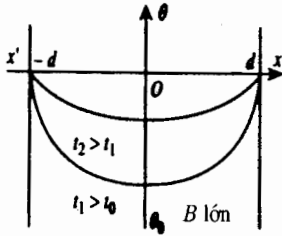
• h là nhỏ (một cách tương đối): việc truyền nhiệt từ bản ra ngoài là khó khăn hơn, điều này giải thích $T(\pm d, t) \neq T_f$.

• Khi B lớn

$$n_1 = \frac{\pi}{2} \text{ (xem câu hỏi 3 c)}, \sin n_1 \approx 1 \text{ và } \sin 2n_1 = 0:$$

$$\theta(x, t) = \frac{4\theta_0}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 t}{4d^2}} \cos \frac{\pi x}{2d}.$$

Các kết luận trước đây là ngược lại: nhiệt độ tại một thời điểm cho trước của bản biến đổi mạnh từ điểm này đến điểm khác (K tương đối nhỏ). Ở các đầu của bản nhiệt độ là xấp xỉ bằng nhiệt độ của chất lưu và điều đó xảy ra ngay từ đầu thí nghiệm (h tương đối lớn).



$$c) \alpha) B = \frac{hd}{K} = 2,62 \cdot 10^{-2}.$$

$$n_1 \tan n_1 = B \text{ (xem câu hỏi 3 c)} \text{ và } \tan n_1 \approx n_1, \text{ từ đó } n_1 = \sqrt{B} = 0,16.$$

$$\beta) \frac{\theta(d, t)}{\theta(0, t)} = \cos n_1 \approx 0,99. \text{ Nhiệt độ hầu như đồng đều trong bản.}$$

$$\gamma) B \text{ là nhỏ, vậy } \theta(x, t) \approx \theta(0, t) = \theta_0 e^{-\frac{\pi^2 t}{d^2}}.$$

$$\text{Thời gian } \tau \text{ cần tìm nghiệm đúng } \theta(0, \tau) = \theta_0 e^{-\frac{\pi^2 \tau}{d^2}} = -1, \text{ từ đó:}$$

$$\tau = \frac{d^2}{\pi^2} \ln(-\theta_0), \text{ nghĩa là } \tau \approx 22s.$$

9 1) Bài toán là đối xứng trục. Vậy T có dạng $T = T(r)$ và vector mật độ dòng nhiệt $\vec{j}_{th}$ khi kí hiệu $\vec{e}_r$ là vector đơn vị xuyên tâm có thể được viết:

$$\vec{j}_{th} = -K_1 \overline{\text{grad}} T(r) = -K_1 \frac{dT}{dr} \vec{e}_r \text{ trong dây dẫn};$$

$$\vec{j}_{th} = -K_2 \overline{\text{grad}} T(r) = -K_2 \frac{dT}{dr} \vec{e}_r \text{ trong vỏ.}$$

Ta xét thông lượng qua các hình trụ dài L và bán kính r , và thực hiện sự cân bằng năng lượng không quên rằng ở chế độ vĩnh cửu nhiệt độ T không thay đổi theo thời gian.

• Trong vỏ ($r > r_1$)

Ở chế độ vĩnh cửu, không có tích tụ năng lượng giữa hai hình trụ và thông lượng nhiệt là không phụ thuộc r :

$$2\pi r L j_{th}(r) = \Phi_0 \text{ (hằng số)}$$

$$\text{Từ đó ta suy ra } j_{th} = \frac{\Phi_0}{2\pi r} \text{ khi đặt } \psi_0 = \frac{\Phi_0}{L} \text{ và bằng tích phân:}$$

$$T(r) = -\frac{\psi_0}{2\pi K_2} \ln\left(\frac{r}{r_2}\right) + T(r_2).$$

• Trong dây dẫn ($r < r_1$):

Cần kể đến công suất gây bởi hiệu ứng JOULE.

Một hình trụ trong bán kính r có một điện trở $R(r) = \frac{L}{\sigma \pi r^2}$ và được

chạy qua bởi một dòng điện tỉ lệ với tiết diện của nó, vậy:

$$I(r) = I \left(\frac{r}{r_1} \right)^2$$

Ở chế độ vĩnh cửu, thông lượng nhiệt qua một hình trụ bán kính r bằng công suất tiêu tổn bởi hiệu ứng JOULE tỏa ra bên ngoài hình trụ đó:

$$2\pi r L j_{th}(r) = R(r) I^2(r), \text{ từ đó } j_{th}(r) = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{I}{\pi r_1^2} \right)^2 \frac{r}{2}.$$

Bằng cách tích phân, ta nhận được nhiệt độ trong dây dẫn:

$$T(r) = -\frac{1}{K_1 \sigma} \left(\frac{I}{\pi r_1^2} \right)^2 \frac{r^2 - r_1^2}{4} + T(r_1)$$

Việc còn lại là xác định nhiệt độ $T(r_2)$ và hằng số ψ_0 . Muốn vậy chỉ cần viết sự liên tục của thông lượng nhiệt qua các hình trụ dài L và có các bán kính:

• $r = r_2$

$$\psi_0 = 2\pi r_2 j_{th}(r_2) = 2\pi r_2 h(T(r_2) - T_0), \text{ từ đó } T(r_2) = \frac{\psi_0}{2\pi r_2 h} + T_0$$

• $r = r_1$

Nhiệt độ là liên tục tại $r = r_1$, do tiếp xúc được giả sử là lí tưởng:

$$\psi_0 = 2\pi r_1 j_{th}(r_1) = 2\pi r_1 \frac{1}{\sigma} \left(\frac{I}{\pi r_1^2} \right)^2 \frac{r_1}{2} = \frac{1}{\sigma} \frac{I^2}{\sigma \pi r_1^2}.$$

$$2) T(r_2) = \frac{I^2}{\sigma \pi r_1^2} \frac{1}{2\pi r_2 h} + T_0 = 301K.$$

$$T(r_1) = \frac{I^2}{\sigma \pi r_1^2} \frac{1}{2\pi K_2} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) + T(r_2) = 302,4K.$$

$$T(0) = \frac{1}{K_1 \sigma} \left(\frac{I}{\pi r_1^2} \right)^2 \frac{r_1^2}{4} + T(r_1) = T(r_1) = 302,4K.$$

Ta thấy rằng nhiệt độ biến đổi rất ít trong cáp điện.

10 1) Ta xét các khai triển có giới hạn của nhiệt độ:

• ở bậc 1 của t :

$$T_{n,m+1} = T_{n,m} + \frac{\partial T}{\partial t} \Delta t;$$

• Ở bậc 2 của x :

$$T_{n+1,m} = T_{n,m} + \frac{\partial T}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} (\Delta x)^2 ;$$

$$T_{n-1,m} = T_{n,m} - \frac{\partial T}{\partial x} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} (\Delta x)^2 .$$

Từ đó ta suy ra :

$$T_{n+1,m} + T_{n-1,m} = 2T_{n,m} + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} (\Delta x)^2$$

và, bằng cách sử dụng phương trình khuếch tán nhiệt $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$.

$$\frac{T_{n+1,m} + T_{n-1,m}}{2} \approx T_{n,m+1} \text{ với điều kiện lấy } (\Delta x)^2 = 2 \frac{K}{\rho c} \Delta t .$$

Như vậy bằng cách lặp lại liên tiếp ta có thể tính một giá trị gần đúng của các nhiệt độ của các điểm khác nhau của thanh tại thời điểm $t = (m+1)\Delta t$ từ các nhiệt độ của các điểm đó ở thời điểm $t = m\Delta t$.

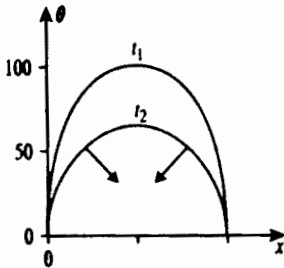
Hệ thức tìm được trước đây rõ ràng là có giá trị nếu ta biểu diễn các nhiệt độ bằng độ CELSIUS :

$$\theta_{n,m+1} = \frac{\theta_{n+1,m} + \theta_{n-1,m}}{2} .$$

2) $\Delta x = 10^{-2}$ m dẫn đến $\Delta t = 0,5$ s , từ đó ta có bảng với các nhiệt độ bằng độ CELSIUS :

$\begin{matrix} n \\ m \end{matrix}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
1	0	50	100	100	100	100	100	100	100	50	0
2	0	50	75	100	100	100	100	100	75	50	0
3	0	37,5	75	87,5	100	100	100	87,5	75	37,5	0
4	0	37,5	62,5	87,5	93,7	100	93,7	87,5	62,5	37,5	0
5	0	31,2	62,5	78	93,7	93,7	93,7	78	62,5	31,2	0
6	0	31,2	54,6	78	85,8	93,7	85,8	78	54,6	31,2	0
7	0	27,3	54,6	70,2	85,8	85,8	85,8	70,2	54,6	27,3	0
8	0	27,3	48,7	70,2	78	85,8	78	70,2	48,7	27,3	0
9	0	24,3	48,7	63,3	78	78	78	62,3	48,7	24,3	0
10	0	24,3	43,8	63,3	70,6	78	70,6	63,3	43,8	24,3	0

Đồ thị biểu diễn sự phân bố nhiệt độ trong thanh tại các thời điểm $t_1 = 2,5$ s ($m=5$) và $t_2 = 5$ s ($m=10$).



Chú ý :

Angôrit sử dụng $\theta_{n,m+1} = \frac{\theta_{n+1,m} + \theta_{n-1,m}}{2}$ với $\theta_{n,m} = \theta(n\Delta x, m\Delta t)$

và $\Delta x^2 = \frac{2K}{\rho c} \Delta t$, là ổn định, điều đó có nghĩa các sai số do tính gần đúng là nhỏ khi lặp lại nhiều lần.

1) Sự biến đổi của nhiệt độ $T(x, t)$ trong vật liệu dài l là nghiệm của phương trình vi phân $\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ với $D = \frac{K}{\rho c}$. Bằng

cách phân tích thứ nguyên ta có thể làm xuất hiện một thời gian đặc trưng $\tau_c = \frac{l^2}{D} = l^2 \frac{\rho c}{K}$ gần cỡ 1000s. Sau một số τ_c chế độ vĩnh cửu được thiết lập nghĩa là sau khoảng hai hay ba giờ. Phải đợi đến thời gian đó để tiến hành các đo đạc.

Thông lượng thể tích là vào cỡ $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, nghĩa là tốc độ chảy vào cỡ $v = \frac{4D_v}{\pi d^2} = 0,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Ống có $L = 50 \text{ cm}$ chiều dài, có tồn tại một thời

gian đặc trưng L vào cỡ 3s. Chế độ chảy vĩnh cửu sẽ nhận được nhanh hơn nhiều chế độ vĩnh cửu liên quan đến việc thiết lập nhiệt độ.

Vậy phải chờ các chế độ vĩnh cửu trong khoảng 3 giờ và theo dõi trong khoảng thời gian đó để giữ các mức nước hầu như không đổi.

2) Trong thanh sẽ thiết lập một chế độ vĩnh cửu : nhiệt độ biến đổi theo hàm của các tọa độ không gian trên chiều dài l của thanh. Gradient của nhiệt bằng hằng số đó là nguồn gốc của một thông lượng nhiệt có thể được đo nhờ lưu lượng nước đi qua trong ống xoắn.

Gradient nhiệt độ là bằng $\frac{T_2 - T_1}{l}$, điều đó làm xuất hiện một mật độ

dòng nhiệt $j_{th} = K \frac{T_1 - T_2}{l}$, vậy xuất hiện một thông lượng nhiệt :

$$\mathcal{P} = K \frac{T_1 - T_2}{l} \frac{\pi d^2}{4}$$

Ở chế độ vĩnh cửu công suất này bị hấp thụ bởi lưu lượng nước $\mathcal{P} = \rho_{\text{nước}} c_p D_v (T_s - T_e)$. Điều đó cho ta :

$$\rho_{\text{nước}} c_p D_v (T_s - T_e) = K \frac{T_1 - T_2}{l} \frac{\pi d^2}{4} , \text{ nghĩa là}$$

$$K = \rho_{\text{nước}} c_p D_v l \frac{T_s - T_e}{T_1 - T_2} \frac{4}{\pi d^2} .$$

3) Việc áp dụng bằng số cho :

$$K = 338 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

nghĩa là $K \approx 340 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ở thí nghiệm này, thực tế có thể thực hiện được, giá trị chờ đợi là $K = 390 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Các khó khăn của thí nghiệm này như sau :

- Khó biết được liệu chế độ vĩnh cửu đã được thiết lập một cách đúng đắn chưa ;
- Việc xác định các nhiệt độ khác nhau có đủ chính xác không ? Vấn đề này được đặt ra trước hết với T_s và T_e mà đối với chúng khoảng cách rất nhỏ nếu lưu lượng D_v là quá lớn ;
- Sự tiếp xúc giữa ống xoắn và thanh có tốt không ?
- Một khó khăn thứ tư, không kiểm soát được là làm giảm tối thiểu các mất mát nhiệt.

THỂ NHIỆT ĐỘNG

2

Mở đầu

Việc nghiên cứu trường của các lực bảo toàn đã cho phép đưa vào khái niệm thể năng của một hệ cơ học (xem H-Prepa Cơ học I, năm thứ nhất, chương 3) Đại lượng đó biểu diễn năng lượng mà hệ có thể tích tụ hoặc tỏa ra trong quá trình chuyển động của nó. Thể năng trong trọng trường và thể năng đàn hồi (lò xo) về mặt đó là có ý nghĩa.

Đối với một cơ hệ biến đổi đối với một cơ năng không đổi, việc nghiên cứu các biến đổi của thể năng làm xuất hiện các chuyển động "cho phép" và các chuyển động "bị cấm" đối với cơ hệ nghiên cứu. Các vị trí cân bằng của hệ được cho bởi các cực trị – các đỉnh và các giếng – của thể năng.

Chúng ta sẽ đưa vào các hàm nhiệt động mới mà độ biến thiên của chúng sẽ cho phép dự báo chiều biến đổi của hệ kín nghiên cứu, tùy theo các điều kiện thí nghiệm được áp đặt cho chúng.

Các hàm số đó chỉ có thể giảm ở quá trình biến đổi tự phát của một hệ nhiệt động kín ; chúng cho phép dự báo được trạng thái cân bằng của hệ (và sự ổn định có thể xảy ra). Như vậy chúng rất tương tự với thể năng của một hệ cơ học.

Chúng có tên là thể nhiệt động và được đưa vào ở thế kỉ XIX bởi nhà bác học Mỹ J.W. GIBBS (1839 – 1904) và nhà bác học Đức H. VON HELMHOLTZ (1821 – 1894)

M Ụ C T I Ê U

- Điều kiện biến đổi của một hệ nhiệt động kín.
- Thể nhiệt động F^* và G^* .
- Công nhận được đối với các biến đổi đẳng nhiệt và đẳng nhiệt đẳng áp.
- Năng lượng tự do F ; entanpi tự do G .

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

- Nguyên lí I, cân bằng năng lượng.
- Nguyên lí II, cân bằng entropi.
- Các biến đổi đẳng nhiệt và đẳng áp.
- Thể năng của một hệ cơ học.

1. Nhắc lại

1.1. Cân bằng entropi

Cân bằng entropi giữa hai trạng thái của một hệ nhiệt động kín được viết :

$$\Delta S_{\text{hệ}} = \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} + \mathcal{S}_{\text{tạo ra}}.$$

Entropi trao đổi $\mathcal{S}_{\text{trao đổi}} = \int_{EI}^{EF} \frac{\delta Q}{T_e}$, biểu diễn sự trao đổi nhiệt của môi

trường ngoài có nhiệt độ T_e cho hệ nghiên cứu.

Entropi tạo ra $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$ là luôn luôn dương đối với một biến đổi thực (bất thuận nghịch) và bằng không đối với một biến đổi lí tưởng thuận nghịch.

Dấu của đại lượng cuối cùng này cho ta chiều của sự biến đổi của hệ nghiên cứu. Tuy nhiên $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$ chỉ thể hiện sự biến đổi của một hàm trạng thái của hệ trong trường hợp biến đổi của một hệ cô lập về nhiệt : $\Delta S_{\text{hệ}} = \mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$.

Trong mọi trường hợp khác, dấu của độ biến thiên entropi của hệ có thể là dương hoặc âm và tiêu chuẩn biến đổi đó là không liên kết gì với một hàm trạng thái của hệ.

1.2. Cân bằng năng lượng

Chúng ta hãy quan tâm đến một hệ kín *chỉ chịu tác dụng của các lực áp suất*. Trong các điều kiện đó, ở một biến đổi vô cùng nhỏ, công nguyên tố của các lực đó có thể được viết $\delta W_{\text{áp suất}} = -P_e dV$, trong đó P_e là áp suất của các ứng lực bên ngoài (ta nhắc lại thoát đầu $P_e \neq P$).

Nếu tổng động năng vĩ mô và thế năng của các ngoại lực là hằng số, độ biến thiên năng lượng tổng cộng của hệ chỉ là độ biến thiên nội năng của nó.

Thực vậy, $\mathcal{E}_{\text{tổng cộng}} = U + \mathcal{E}_{K \text{ vĩ mô}} + \mathcal{E}_{P \text{ ngoài}}$, nghĩa là :

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{tổng cộng}} = \Delta(U + \mathcal{E}_{K \text{ vĩ mô}} + \mathcal{E}_{P \text{ ngoài}}) = \Delta U + \Delta(\mathcal{E}_{K \text{ vĩ mô}} + \mathcal{E}_{P \text{ ngoài}}) = \Delta U.$$

Áp dụng nguyên lí I lúc đó cân bằng năng lượng có dạng :

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{tổng cộng}} = \Delta U = W + Q = - \int_{EI}^{EF} P_e dV + Q$$

2 Hệ kín cách nhiệt

Hệ biến đổi không trao đổi nhiệt với môi trường bên ngoài : trong một biến đổi nguyên tố, sự truyền nhiệt là bằng không, $\delta Q = 0$.

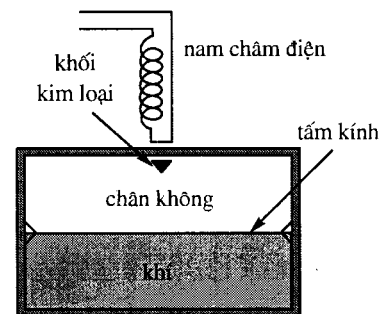
Nếu các điều kiện ban đầu không phải là các điều kiện của sự cân bằng, hệ sẽ biến đổi theo sự cân bằng entropi đã nhắc lại trên đây.

Trong trường hợp của chúng ta đối với một biến đổi vô cùng nhỏ nào đó, độ biến thiên entropi chỉ bằng :

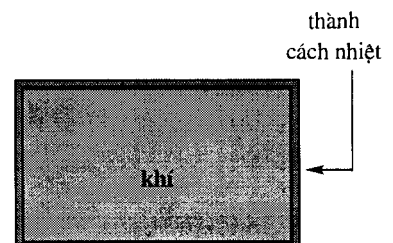
$$dS_{\text{hệ}} = \delta \mathcal{S}_{\text{tạo ra}}, \text{ vì rằng } \delta \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} = \frac{\delta Q}{T_e} = 0$$

• do $\delta \mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$ là luôn dương đối với một biến đổi thực, hàm trạng thái entropi S chỉ có thể tăng trong quá trình đó ;

• hệ ở trong một trạng thái cân bằng nếu mọi biến đổi tự phát là không thể, nghĩa là entropi của nó không thể tăng. Từ đó ta có thể kết luận là khi cân bằng hàm entropi là cực đại.



H.1a. Dẫn khí JOULE–GAY–LUSSAC. Khi ta mở mạch nam châm điện, vật kim loại sẽ rơi xuống và làm vỡ kính. Hệ cô lập sẽ biến đổi với sự tăng của S .



H.1b. Sự biến đổi kết thúc khi khí chiếm tất cả thể tích dụng. Lúc đó S là cực đại.

Các hình 1a và 1b mô tả các kết quả về ví dụ của sự giãn khí JOULE-GAY-LUSSAC (xem bài tập 1).

Chú ý:

- Cực đại của một hàm chỉ có nghĩa nếu như các biến số được xác định một cách rõ ràng ; ngoài các biến số khác, có thể là áp suất, thể tích, nhiệt độ, thành phần của hệ hoặc các phần khác nhau của nó nếu hệ là không đồng nhất.

- Số các biến số độc lập có thể được hạn chế bởi các sự áp đặt ví như thế tích tổng cộng không đổi, lượng vật chất tổng cộng không đổi,...

Ta so sánh các kết quả đó với các kết quả liên quan đến sự biến đổi của một hệ trong cơ học. Cho một hệ chịu một trường lực bảo toàn, giả sử rằng lúc đầu hệ đó đứng yên. Tại thời điểm đó cơ năng của hệ được viết $\mathcal{E}_M = \mathcal{E}_P(0)$. Việc gây cho hệ chuyển động làm tăng động năng của nó (ở $t = 0$ động năng bằng không) và do đó làm giảm thế năng của hệ. Hệ sẽ biến đổi tự phát nếu thế năng của nó có khả năng giảm ; hệ sẽ ở trong một trạng thái cân bằng ổn định nếu thế năng của hệ là cực tiểu (xem H. Prepa, Cơ học I, năm thứ nhất).

Hình 2a và 2b biểu diễn các đồ thị tương ứng đối với một hệ cơ học có một bậc tự do.

Việc so sánh các kết quả nhiệt động học và cơ học trước đây dẫn đến một sự tương tự giữa thế năng và âm của hàm entropi.

Sự biến đổi nhiệt động (tương ứng biến đổi cơ học) được thực hiện với một sự giảm của $-S$ (tương ứng của $\mathcal{E}_P$).

Sự cân bằng nhiệt động (tương ứng sự cân bằng cơ học ổn định) được thực hiện khi $-S$ (tương ứng $\mathcal{E}_P$) là cực tiểu (H.3).

Chúng ta sẽ gọi thế nhiệt động là mọi hàm cho phép xác định sự biến đổi của một hệ được giải phóng khỏi mọi áp đặt bên ngoài và có các tính chất sau đây :

- một thế nhiệt động giảm ở một biến đổi tự phát của hệ ;
- lúc hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt động, thế nhiệt động là cực tiểu.

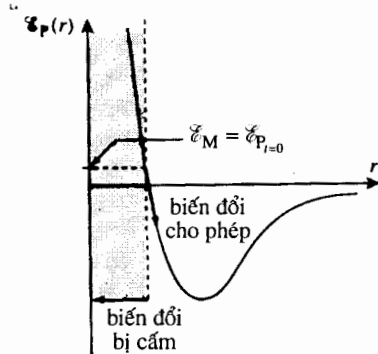
Đối với một hệ nhiệt động kín và cô lập về nhiệt, hàm $-S$, được gọi là âm entropi, đóng vai trò tương đương với thế năng của một hệ cơ học chịu các lực bảo toàn.

Chú ý:

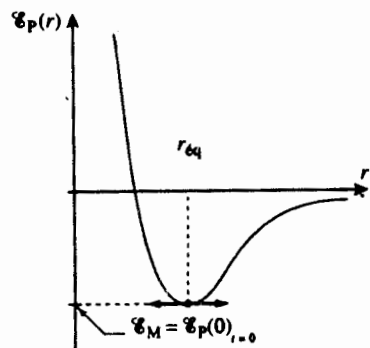
- Vậy $-S$ là thế nhiệt động liên hệ với sự biến đổi của một hệ kín và cô lập về nhiệt.

- Một thế nhiệt động có thể là một hàm của các thông số của hệ cũng như của các thông số của môi trường ngoài, thực tế nó liên quan đến các điều kiện thí nghiệm đã cho (xem §1.2 và 1.3)

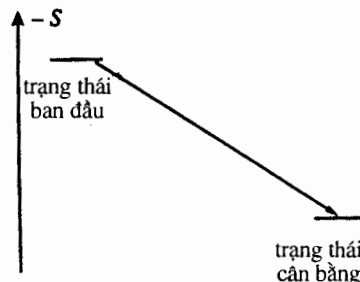
- Quan trọng phải nhấn mạnh là ta chỉ nghiên cứu khả năng của một sự biến đổi mà không phải độ nhanh chậm của nó.



H.2a. Biến đổi của một cơ hệ lúc đầu đứng yên kèm theo một sự giảm của $\mathcal{E}_P$.



H.2b. Một hệ cơ học lúc đầu đứng yên sẽ ở cân bằng ổn định nếu $\mathcal{E}_P$ là cực tiểu.



H.3. Sự biến đổi tự phát của một hệ cô lập kéo theo một sự giảm của $-S$. Lúc cân bằng $-S$ là cực tiểu.

Hệ có thể dường như bị đứng im trong một trạng thái nhiệt động không cân bằng do vận tốc biến đổi rất nhỏ : nhiều phản ứng hóa học, đặc biệt phản ứng ôxi hóa khử, sẽ làm sáng tỏ chú ý đó.

Như vậy, việc nghiên cứu các đường cong cường độ – thế cùng một lúc kể đến các yếu tố nhiệt động và động học sẽ dự báo cách hoạt động của các hệ điện hóa.

Áp dụng 1

Máy nhiệt và các nguồn nhiệt có nhiệt độ biến đổi.

Chất lưu của một máy nhiệt hoạt động theo chu trình, trao đổi năng lượng do truyền nhiệt với :

- một nguồn nóng gồm một vật có nhiệt dung C và có nhiệt độ ban đầu $T_{C,I}$. Kí hiệu T_C là nhiệt độ, thay đổi, của nguồn đó,
- một nguồn lạnh gồm một vật có cùng nhiệt dung C và có nhiệt độ ban đầu $T_{F,I}$. Kí hiệu T_F là nhiệt độ, thay đổi, của nguồn đó.

Giả sử δW_m là công trao đổi bởi máy với môi trường ngoài trong một chu trình (giả sử là chu trình nguyên tố). Máy là một động cơ hai nguồn. Các nguồn chỉ trao đổi nhiệt với chất lưu.

Hãy dự báo sự biến đổi của chúng và tính nhiệt độ cuối cùng của chúng :

$$dU_{\text{chất lưu}} = 0; \text{ mà } dU_{\text{chất lưu}} = -CdT_F - CdT_C + \delta W_m,$$

$$\text{nghĩa là } dT_F + dT_C = \frac{\delta W_m}{C} \quad (1). \text{ Hai biến số } T_F$$

và T_C là không độc lập đối với nhau.

Bây giờ ta xét hệ gồm tập hợp hai nguồn và máy. Hệ đó là cô lập nhiệt đối với bên ngoài, vậy âm entropi của nó chỉ có thể giảm.

$$\text{Mà } d(-S) = -\frac{CdT_F}{T_F} - \frac{CdT_C}{T_C} + d(-S_{\text{chất lưu}})$$

$$= -\frac{CdT_F}{T_F} - \frac{CdT_C}{T_C};$$

$d(-S_{\text{chất lưu}}) = 0$ do chất lưu thực hiện các chu trình ; như vậy :

$$\frac{dT_F}{T_F} + \frac{dT_C}{T_C} > 0 \quad (2)$$

Kể đến hai hệ thức và sau khi đã khử dT_F :

$$\left(1 - \frac{T_F}{T_C}\right) dT_C < \frac{\delta W_m}{C} \quad (3)$$

Trong trường hợp một động cơ $\delta W_m < 0$ và ở

$$\text{thời điểm ban đầu } T_{F,I} < T_{C,I} \text{ vậy } \left(1 - \frac{T_{F,I}}{T_{C,I}}\right) > 0$$

điều này kéo theo $dT_C < 0$: nguồn nóng sẽ lạnh đi, điều đó chỉ rằng có một sự truyền nhiệt từ nguồn nóng cho chất lưu (nguồn truyền thực sự nhiệt cho chất lưu). Hệ thức (2) cho ta $dT_F > 0$, vậy có tồn tại một sự truyền nhiệt từ chất lưu cho nguồn lạnh (nguồn lạnh thực tế nhận được nhiệt từ chất lưu).

Khi $T_F = T_C$, hệ thức (3) cho ta $\delta W_m > 0$, điều đó không hợp với giả thiết về một máy nhiệt. Sự không thể này dẫn chúng ta đến $d(-S) = 0$ và hệ là cân bằng : máy nhiệt ngừng hoạt động.

Nhiệt độ cuối cùng của hệ được cho bởi hệ thức (1) : $dT_F + dT_C = \frac{\delta W_m}{C}$. Khi tích phân từ

trạng thái đầu đến trạng thái cuối cùng :

$$2T_{\text{cuối}} - T_{C,I} - T_{F,I} = \frac{W_m}{C}$$

$$\text{và } T_{\text{cuối}} = \frac{1}{2} \left(T_{C,I} + T_{F,I} + \frac{W_m}{C} \right)$$

Chú ý :

- $W_m = 0$ tương ứng với sự truyền nhiệt "trực tiếp" và ta tìm lại kết quả :

$$T_{\text{cuối}} = \frac{1}{2} (T_{C,I} + T_{F,I}).$$

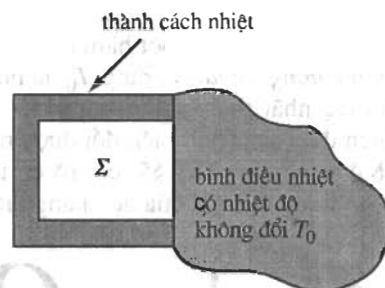
- Đại lượng $\frac{\delta W_m}{CdT_C}$ tương ứng với sự thu được

công do tiêu thụ nhiệt. Vậy đó là hiệu suất của động cơ. Hệ thức (3) lúc đó được giải thích như sau : "hiệu suất của một động cơ thực hai nguồn là luôn luôn nhỏ hơn lượng $1 - \frac{T_F}{T_C}$. Sự bằng chỉ

được thực hiện trong trường hợp một máy nhiệt lí tưởng hoạt động một cách thuận nghịch". Như vậy ta vừa chứng minh lại định lí CARNOT.

Việc nghiên cứu thực hiện ở đây là có giới hạn vì rằng nó chỉ xét đến các hệ kín và cô lập về nhiệt, nghĩa là không trao đổi vật chất, không trao đổi nhiệt với môi trường ngoài.

Ta sẽ thử tìm các thể nhiệt động khác liên quan đến các điều kiện thí nghiệm khác nhau. Các hàm này bắt buộc phải được thể hiện nhờ entropi S : chỉ có nguyên lý hai cho ta biết tình hình về sự biến đổi của các hệ trong nhiệt động học.



3 Hệ biến đổi đơn nguồn

Ta nhắc lại rằng một quá trình biến đổi là đơn nguồn khi hệ tiếp xúc với một môi trường ngoài ở nhiệt độ không đổi: để thực hiện điều đó hệ chỉ cần tiếp xúc với một bình điều nhiệt ở nhiệt độ T_0 trong quá trình biến đổi là đủ (h.4). Như vậy môi trường xung quanh thường hoạt động như một bình điều nhiệt.

Nhiều hệ nhiệt động, trong vật lý cũng như trong hóa học, biến đổi theo kiểu đơn nguồn. Vậy các hàm được mang vào trong phần sau của chương này (F^* và F , G^* và G) có tầm quan trọng chủ yếu trong việc nghiên cứu nhiều hiện tượng hóa lý:

- sự biến đổi trạng thái của các vật tinh khiết (xem chương 4);
- các biến đổi pha đặc biệt (sắt từ - xem chương 5 - vật dẫn - siêu dẫn,...);
- việc nghiên cứu các thay đổi trạng thái của các hợp chất hai thành phần;
- các phản ứng hóa học: nghiên cứu sự cân bằng và các dịch chuyển của chúng;
- Các phản ứng điện hóa: pin, điện phân trong dung dịch (việc chuẩn bị các kim loại như niken, kẽm, nhôm, ...).

H.4. Hệ Σ tiếp xúc nhiệt với một bình điều nhiệt nhiệt độ T_0 .

3.1. Biến đổi đơn nguồn và đẳng tích - thế F^*

Xét một hệ nhiệt động biến đổi đơn nguồn và đẳng tích chỉ chịu duy nhất các lực áp suất.

Cân bằng entropi của hệ đó có dạng:

$$\Delta S = \mathcal{J}_{\text{trao đổi}} + \mathcal{J}_{\text{tạo ra}} \quad \text{với} \quad \mathcal{J}_{\text{trao đổi}} = \frac{Q}{T_0},$$

trong đó Q là nhiệt truyền từ bình điều nhiệt cho hệ trong quá trình biến đổi và T_0 là nhiệt độ, không đổi, của bình điều nhiệt (xem H. Prepa, Nhiệt động học, năm thứ nhất). Theo giả thiết hệ chỉ chịu các lực áp suất, mà biến đổi là đẳng tích, vậy các lực đó không thực hiện công: $\Delta V = 0$, từ đó $W_{\text{tổng cộng}} = 0$. Như vậy áp dụng nguyên lý I dẫn đến $\Delta U = Q$. Lúc đó độ biến thiên entropi có dạng:

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T_0} + \mathcal{J}_{\text{tạo ra}}. \quad \text{Vậy} \quad \mathcal{J}_{\text{tạo ra}} = T_0 \Delta S - \Delta U.$$

Đối với một biến đổi thực bất thuận nghịch, ta biết rằng $\mathcal{J}_{\text{tạo ra}} > 0$, nghĩa là:

$$\Delta U - T_0 \Delta S = \Delta(U - T_0 S) < 0 \quad \text{vì} \quad T_0 \text{ là hằng số.}$$

Chúng ta có thể làm xuất hiện một hàm mới $F^* = U - T_0 S$ mà độ biến thiên của nó là âm trong một quá trình biến đổi tự phát của hệ, F^* chỉ có thể giảm trong một quá trình biến đổi và là cực tiểu ở trạng thái cân bằng.

Đối với một biến đổi đơn nguồn và đẳng tích, hàm $F^* = U - T_0 S$ là thế nhiệt động của hệ nghiên cứu, trong đó T_0 biểu diễn nhiệt độ của bình điều nhiệt.

Chú ý rằng F^* là một hàm được biểu diễn nhờ các biến số của hệ và của môi trường ngoài, vì rằng T_0 là nhiệt độ của bình điều nhiệt. Nhiệt độ đó không nhất thiết phải bằng nhiệt độ của hệ nghiên cứu trong quá trình biến đổi (quá trình biến đổi được nghiên cứu không phải là đẳng nhiệt mà là đơn nguồn) Tiết §5. chỉ rõ có thể bằng cách nào kết hợp với F^* một hàm trạng thái chỉ của hệ : năng lượng tự do F .

Áp dụng 2

Biến đổi đơn nguồn đẳng tích của một chất lỏng

Cho một bình đựng thể tích không đổi chứa đầy một khối lượng nước $m = 100\text{g}$ được đốt nóng trong một lò sấy đến nhiệt độ $T_1 = 353\text{K}$. Ta đặt bình vào môi trường xung quanh có nhiệt độ $T_0 = 293\text{K}$

1) Dự đoán bằng trực giác trạng thái cuối cùng của hệ. Tính độ biến thiên của F^* trong quá trình biến đổi của hệ. Kết luận.

2) Chứng minh rằng kết quả tất nhiên đó có thể được tìm thấy nhờ thế nhiệt động F^* . Nhiệt dung riêng của nước $c = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ được giả sử là không đổi.

1) Ta giả sử rằng :

- Thể tích của nước lỏng không biến đổi theo nhiệt độ giữa 80°C và 20°C ;
- Sự biến đổi là đủ chậm để không làm thay đổi một cách rõ rệt nhiệt độ của không khí xung quanh gần lúc thao tác.

Vậy sự biến đổi có thể coi là đơn nguồn và đẳng tích. Ta chú ý thêm rằng "chiều biến đổi tốt" sẽ dẫn hệ đến một trạng thái cuối cùng có nhiệt độ T_0 . Độ biến đổi của F^* tương ứng với biến đổi đó phải âm $\Delta F^* = \Delta(U - T_0 S) = \Delta U - T_0 \Delta S$;

mà với các giả thiết của bài tập :

$$dU = mcdT \text{ và } \Delta U = mc\Delta T,$$

$$dS = mc \frac{dT}{T} \text{ và } \Delta S = mc \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right),$$

$$\text{vậy } \Delta F^* = mc \left[(T_0 - T_1) - T_0 \ln \frac{T_0}{T_1} \right]$$

Áp dụng bằng số cho $\Delta F^* = -2260\text{J}$. Độ biến đổi của F^* rõ ràng là âm và quá trình biến đổi được đề nghị là thực hiện được !

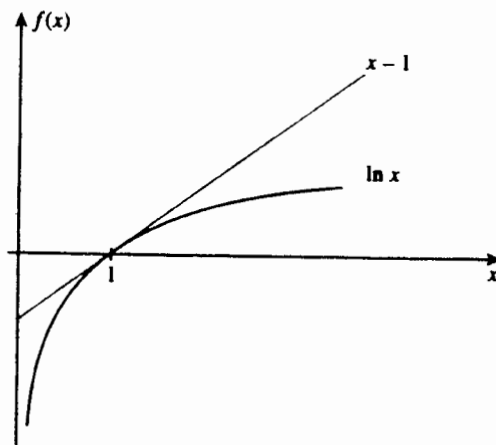
Chú ý :

Ta lấy lại biểu thức bằng chữ của ΔF^* bằng cách đặt

$$\frac{T_1}{T_0} = x, \quad \frac{\Delta F^*}{mc} = -T_0 [(x-1) - \ln(x)]$$

hàm $(x-1)$ là luôn luôn lớn hơn $\ln(x)$ đối với mọi giá trị $x > 0$ (h.5) và ΔF^* là luôn luôn âm,

dù bình điều nhiệt ở nhiệt độ cao hơn hoặc thấp hơn nước trong trạng thái ban đầu.



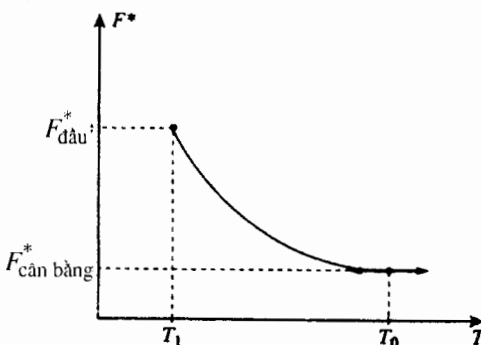
H.5. Hàm $x - 1$ luôn lớn hơn $\ln x$. Sự bằng nhau xảy ra lúc $x = 1$.

2) Ta nghiên cứu hàm số $F^*(T)$:

$$dF^* = dU - T_0 dS = mcdT - mcT_0 \frac{dT}{T},$$

$$\text{nghĩa là } dF^* = mc \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) dT.$$

Vậy $dF^* = 0$ tương ứng với một nhiệt độ của hệ bằng T_0 : khi cân bằng $T = T_0$. F^* giảm trong một quá trình biến đổi tự phát : vậy nhiệt độ của hệ giảm cho đến khi $T = T_0$. Hình 6 chứng tỏ sự biến đổi của F^* .



H.6. Thế F^* giảm trong quá trình biến đổi. Nó cực tiểu khi cân bằng.

3.2. Biến đổi đơn nguồn và đơn áp - Thế G^*

Xét một hệ biến đổi đơn nguồn và đơn áp : môi trường ngoài kết hợp với hệ biến đổi ở nhiệt độ T_0 và áp suất P_0 đều không đổi. Cũng như trước đây ta có thể chú ý rằng môi trường xung quanh luôn luôn có các tính chất đó.

Cân bằng entropi được viết $\Delta S = \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} + \mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$ với $\mathcal{S}_{\text{trao đổi}} = \frac{Q}{T_0}$, trong

đó Q là nhiệt truyền từ bình điều nhiệt vào hệ trong quá trình biến đổi.

Nhưng do áp suất bên ngoài P_0 là không đổi, công của các lực áp suất được biểu diễn bởi $W = -P_0 \Delta V$.

Ta viết cân bằng năng lượng : $\Delta U = W + Q = -P_0 \Delta V + T_0 \Delta S - T_0 \mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$

Vậy $\Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S = \Delta(U + P_0 V - T_0 S) = -T_0 \mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$. Đại lượng phía trước là âm do $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$ là dương đối với một biến đổi thực. Hàm $G^* = U + P_0 V - T_0 S$ chỉ có thể giảm trong một quá trình biến đổi, nó cực tiểu ở trạng thái cân bằng.

Đối với một quá trình biến đổi đơn nguồn và đơn áp, hàm $G^* = U + P_0 V - T_0 S$ là thế nhiệt động của hệ nghiên cứu. T_0 là nhiệt độ của bình điều nhiệt và P_0 là áp suất ngoài bằng hằng số.

G^* cũng như F^* là một hàm của hệ và của môi trường ngoài. Nhiệt độ T_0 và áp suất P_0 là các đặc trưng của môi trường ngoài (ta nhắc lại rằng một quá trình chỉ là đẳng áp nếu áp suất của hệ giữ không đổi trong suốt quá trình).

Tiết §5 chứng tỏ bằng cách nào kết hợp với G^* một hàm trạng thái của riêng hệ : entropi tự do G .

Chú ý :

Hàm G^* , và trước hết hàm G , có tầm quan trọng chủ yếu trong hóa học : trong phần lớn trường hợp các phản ứng hóa học được tiến hành bằng cách đơn nguồn và đơn áp. Việc nghiên cứu khả năng thực hiện một phản ứng hóa học từ các điều kiện ban đầu đã cho (các tỉ lệ tương ứng của các chất phản ứng) chủ yếu dựa trên các tính chất của entanpi tự do.

Áp dụng 3

Thay đổi trạng thái

Một mẫu nước đá khối lượng $m = 20\text{g}$ lúc đầu ở nhiệt độ $\theta_1 = -20^\circ\text{C}$ được đặt trong môi trường không khí (nhiệt độ $\theta_0 = 20^\circ\text{C}$, áp suất $P_0 = 1\text{bar}$)

1) Chứng tỏ rằng thế nhiệt động G^* cho phép dự báo sự biến đổi của hệ kết hợp với môi trường xung quanh. Nghiên cứu lần lượt sự biến đổi của nước đá, sự thay đổi trạng thái và sự biến đổi của nước lỏng.

2) Tính độ biến thiên của G^* trong quá trình biến đổi của nước.

Số liệu :

$c_{\text{H}_2\text{O}(l)} = 4,18\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $c_{\text{H}_2\text{O}(s)} = 2,1\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, entanpi của sự hòa tan nước ở 273K , $l_{(f)} = 335\text{kJ.kg}^{-1}$.

Các thế tích riêng của nước lỏng $v_{(l)}$ và của nước đá $v_{(p)}$ là không đổi trong phạm vi của nhiệt độ nghiên cứu.

1) Khi mẫu nước đá đặt tiếp xúc với khí quyển, sự biến đổi của nó là đủ chậm để không làm thay đổi một cách rõ rệt áp suất và nhiệt độ của không khí xung quanh gần lúc thao tác : vậy sự biến đổi có thể được coi là đơn nguồn và đơn áp.

• Sự biến đổi của nước đá

Ta biểu diễn G^* đối với nước đá theo hàm của các biến số $G^* = H + P_0V - T_0S$, nghĩa là :

$$G^* = mc_{H_2O(R)}(T - T_{ch}) + P_0v_{(R)} - mc_{H_2O(R)}T_0 \ln\left(\frac{T}{T_{ch}}\right),$$

trong đó T_{ch} là một nhiệt độ chuẩn (xem *H-Prépa. Nhiệt động học, năm thứ 1*).

Vậy $dG^* = mc_{H_2O(R)}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)dT$, vì $v_{(R)} = \text{cte}$;

từ trạng thái ban đầu :

$$dG^* = mc_{H_2O(R)}\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right)dT$$

Mà $\frac{T_0}{T_1}$ là lớn hơn 1, do dG^* phải âm nên dT chỉ

có thể là dương, và nước đá sẽ có nhiệt độ tăng.

• Sự thay đổi trạng thái rắn lỏng

Khi nước đá lên đến nhiệt độ $273K$, biểu thức trên đây chứng tỏ rằng không có trạng thái cân bằng : $dG^* \neq 0$. Nhiệt độ đó là nhiệt độ tan của nước dưới áp suất P_0 , vậy nước sẽ thay đổi trạng thái ; ta sẽ thấy rằng ΔG^* rõ ràng là âm :

$$G_{(l)}^*(T_0) = U_{(l)} + P_0v_{(l)} - T_0S_{(l)}$$

và $G_{(R)}^*(T_0) = U_{(R)} + P_0v_{(R)} - T_0S_{(R)}$, nghĩa là

$$\Delta G^* = (U_{(l)} + P_0v_{(l)} - U_{(R)} - P_0v_{(R)}) - T_0(S_{(l)} - S_{(R)})$$

Ở năm thứ nhất ta đã thấy rằng :

$$(U_{(l)} + P_0v_{(l)} - U_{(R)} - P_0v_{(R)}) = H_{(l)}(T_0) - H_{(R)}(T_0) = ml_{(f)}T_0$$

$$\text{và } (S_{(l)} - S_{(R)}) = \frac{ml_{(f)}}{273}$$

Lúc đó ta có $\Delta G^* = ml_{(f)}\left(1 - \frac{T_0}{273}\right)$ và đại

lượng này rõ ràng là âm.

• Sự nóng lên của chất lỏng

Lúc $T > 273$ biểu thức của G^* được viết :

$$G^* = mc_{H_2O(l)}(T - T_{ch}) + P_0v_{(l)} - mc_{H_2O(l)} \ln\left(\frac{T}{T_{ch}}\right),$$

trong đó T_{ch} là một nhiệt độ chuẩn.

Vậy $dG^* = mc_{H_2O(l)}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)dT$; đại lượng này

là âm khi $T < T_0$. Chất lỏng sẽ nóng lên cho đến nhiệt độ $T = T_0 = 293K$ lúc đó nó sẽ đạt một

trạng thái cân bằng nhiệt động $dG_{293K}^* = 0$.

2) Các biểu thức trước đây cho phép tính :

$$\Delta G^* = mc_{H_2O(R)}\left((273 - 253) - T_0 \ln\left(\frac{273}{253}\right)\right) + ml_{(f)}$$

$$\left(1 - \frac{T_0}{273}\right) + mc_{H_2O(l)}\left((293 - 273) - T_0 \ln\left(\frac{293}{273}\right)\right).$$

Áp dụng bằng số cho $\Delta G^* = -650J.kg^{-1}$: đại lượng này rõ ràng là âm.

4 Công nhận được

Giả sử rằng công mà một hệ nhiệt động kín nhận được trong một biến đổi về cùng nhỏ là tổng của hai số hay :

- một công của các lực áp suất $\delta W_{\text{áp suất}} = -P_e dV$;
- một công khác được kí hiệu là δW_u (đôi khi được gọi là công có ích).

4.1. Biến đổi đơn nguồn

Xét một hệ nhiệt động biến đổi đơn nguồn, với một bình điều nhiệt ở nhiệt độ T_0 . Cân bằng entropi luôn luôn được viết :

$$\Delta S = \mathcal{J}_{\text{trao đổi}} + \mathcal{J}_{\text{tạo ra}} \quad \text{với} \quad \mathcal{J}_{\text{trao đổi}} = \frac{Q}{T_0},$$

trong đó Q là nhiệt truyền từ bình điều nhiệt cho hệ trong quá trình biến đổi và $\mathcal{J}_{\text{tạo ra}} \geq 0$. Cân bằng năng lượng có dạng (xem nguyên lí 1)

$\Delta U = W_{\text{áp suất}} + W_u + Q = W_{\text{tổng cộng}} + Q$. Lúc đó bằng cách sử dụng thế F^* ta có : $\Delta F^* \leq W_{\text{tổng cộng}}$; dấu bằng chỉ xảy ra trong trường hợp lí tưởng của một quá trình thuận nghịch, nếu $W_{\text{tổng cộng}} < 0$ lúc đó $\Delta F^* < 0$ và ta có thể viết $|W_{\text{tổng cộng}}| = -W_{\text{tổng cộng}} \leq \Delta F^*$.

Trong một quá trình biến đổi đơn nguồn (bình điều nhiệt ở nhiệt độ T_0), công thức tế nhận được trong quá trình biến đổi không thể vượt quá độ giảm của hàm $F^* : |W| \leq -\Delta F^*$

Công này là cực đại nếu quá trình là thuận nghịch.

4.2. Biến đổi đơn nguồn và đẳng tích

Ngoài ra nếu quá trình biến đổi còn là đẳng tích, công của các lực áp suất là bằng không và sự cân bằng trên đây trở thành : $\Delta F^* \leq W_u$; cũng như trước đây dấu bằng tương ứng với sự thuận nghịch. Ta xét một hệ có khả năng cung cấp công cho môi trường bên ngoài trong một quá trình đơn nguồn và đẳng tích ($W_u < 0$), lúc đó ta có $-\Delta F^* \geq -W_u$.

Trong một quá trình biến đổi đơn nguồn (bình điều nhiệt có nhiệt độ T_0) và đẳng tích, công có ích thực tế nhận được trong quá trình biến đổi không thể vượt quá độ giảm của hàm $F^* : |W_u| \leq -\Delta F^*$. Công đó sẽ cực đại nếu biến đổi là thuận nghịch.

Áp dụng 4

Phát biểu của KELVIN

Chúng minh rằng bằng cách sử dụng hàm F^ , phát biểu của KELVIN về nguyên lý 2 của nhiệt động học sẽ là : "không tồn tại động cơ nhiệt đơn nguồn hoạt động theo chu trình".*

Nếu quá trình biến đổi là theo chu trình trạng thái cuối của động cơ là đồng nhất với trạng thái đầu của nó. Khi nhiệt độ của môi trường ngoài bằng hằng số : $\Delta F^* = 0$.

Áp dụng kết quả của tiết trên ta có :

$$W \geq 0,$$

hệ không thể nhận được công trong quá trình một chu trình.

Rõ ràng kết quả này tương ứng với phát biểu của KELVIN về nguyên lý 2 của nhiệt động học (xem H. Prépa, Nhiệt động học, năm thứ 1, chương 8).

4.3. Biến đổi đơn nguồn đơn áp

Xét một hệ nhiệt động biến đổi đơn nguồn (nhiệt độ của bình điều nhiệt T_0) và đơn áp (áp suất bên ngoài P_0)

Cân bằng entropi luôn luôn được viết $\Delta S = \mathcal{J}_{\text{trao đổi}} + \mathcal{J}_{\text{tạo ra}}$ với

$\mathcal{J}_{\text{trao đổi}} = \frac{Q}{T_0}$, trong đó Q là nhiệt mà bình điều nhiệt truyền cho hệ trong

quá trình biến đổi và $\mathcal{J}_{\text{tạo ra}} \geq 0$.

Ở đây cân bằng năng lượng được viết :

$$\Delta U = W_{\text{áp suất}} + W_u + Q, \text{ nhưng } W_{\text{áp suất}} = -P_0 \Delta V.$$

Vậy, $\Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S = W_u + \mathcal{J}_{\text{tạo ra}} \geq 0$. Bằng cách sử dụng thế G^* ta nhận được : $\Delta G^* \leq W_u$, dấu bằng chỉ xảy ra trong trường hợp lí tưởng của một biến đổi thuận nghịch nếu $W_u < 0$, $\Delta G^* < 0$ và ta có $|\Delta G^*| \geq |W_u|$.

Trong một quá trình biến đổi đơn nguyên (nhiệt độ bình điều nhiệt T_0) và đơn áp (áp suất ngoài P_0), công có ích thực tế nhận được trong quá trình biến đổi không thể vượt quá độ giảm của hàm $G^* : |W_u| \leq -\Delta G^*$. Công đó là cực đại nếu biến đổi là thuận nghịch.

Các kết quả của §4 được gộp lại trong hình 7.

► Để luyện tập : bài tập 3.

	công W	công cực đại nhận được (biến đổi thuận nghịch)
biến đổi đơn nguồn	$W_{\text{áp suất}} + W_u$	$-\Delta F^*$
biến đổi đơn nguồn và đẳng tích	W_u	$-\Delta F^*$
biến đổi đơn nguồn và đơn áp	W_u	$-\Delta G^*$

H.7. Các biến đổi đơn nguồn và công nhận được.

5 Năng lượng tự do - Entanpi tự do

5.1. Định nghĩa

Ta đã nhấn mạnh rằng các thể nhiệt động F^* và G^* là các hàm của hệ và của môi trường ngoài. Ta tìm cách làm nổi bật các hàm trạng thái chỉ của hệ, bằng cách tăng các áp đặt thực nghiệm lên các biến đổi nghiên cứu.

• Năng lượng tự do

Xét một hệ biến đổi đơn nguồn và đẳng tích mà các nhiệt độ lúc đầu và lúc cuối đều bằng nhiệt độ T_0 của bình điều nhiệt. Áp dụng các cân bằng năng lượng và entropi viết cho hệ chỉ chịu duy nhất các lực áp suất (xem §1.2):

$$\Delta(U - T_0 S) = (U_f - T_0 S_f) - (U_i - T_0 S_i) \leq 0$$

mà : $T_0 = T_i = T_f$ và $(U_f - T_f S_f) - (U_i - T_i S_i) \leq 0$

Trong trường hợp này ta có thể làm nổi bật một hàm trạng thái của hệ :

$$U - TS,$$

mà độ biến thiên của nó là âm (hoặc bằng không nếu biến đổi là thuận nghịch) trong quá trình biến đổi : $\Delta(U - TS) \leq 0$.

Năng lượng tự do của một hệ nhiệt động là một hàm trạng thái được định nghĩa bởi :

$$F = U - TS.$$

Chú ý :

Nếu biến đổi trên đây không phải là đẳng tích $\Delta F \leq W$, với $W = W_{\text{áp suất}}$ nếu hệ chỉ chịu các lực áp suất và $W = W_{\text{áp suất}} + W_u$ trong trường hợp tổng quát hơn.

Trong trường hợp một biến đổi đẳng nhiệt, nhiệt độ của hệ là hằng số trong quá trình biến đổi : lúc đó tại mỗi thời điểm của quá trình nó đồng nhất với nhiệt độ của môi trường ngoài.

Vậy trong trường hợp đó ta có thể viết : $d(U - TS) = dF \leq 0$, đối với mọi biến đổi nguyên tố của hệ giữa hai trạng thái gần nhau, dấu bằng chỉ xảy ra đối với biến đổi thuận nghịch.

• Entanpi tự do

Xét một hệ biến đổi đơn nguồn và đơn áp mà nhiệt độ đầu và nhiệt độ cuối bằng nhiệt độ T_0 của bình điều nhiệt và áp suất đầu và cuối bằng áp suất bên ngoài P_0 .

Việc áp dụng các cân bằng năng lượng và entropi được viết đối với một hệ chỉ chịu các lực áp suất (xem §1.3) :

$$\Delta(U + P_0 V - T_0 S) = (U_f + P_0 V_f - T_0 S_f) - (U_i + P_0 V_i - T_0 S_i) \leq 0;$$

$T_0 = T_i = T_f$ và $P_0 = P_i = P_f$ vậy :

$$(U_f + P_f V_f - T_f S_f) - (U_i + P_i V_i - T_i S_i) \leq 0$$

Ta còn có thể làm nổi bật một hàm trạng thái của hệ :

$$U + PV - TS;$$

mà độ biến thiên là âm (hoặc bằng không nếu biến đổi là thuận nghịch) trong quá trình biến đổi :

$$\Delta(U + PV - TS) = \Delta(H - TS) \leq 0.$$

Entanpi tự do của một hệ nhiệt động là một hàm trạng thái được định nghĩa bởi :

$$G = U + PV - TS = H - TS.$$

Chú ý :

Nếu hệ trao đổi một công có ích với môi trường ngoài :

$$\Delta(U + PV - TS) = \Delta(H - TS) = \Delta G \leq W_u$$

Trong trường hợp một biến đổi đẳng nhiệt và đẳng áp nhiệt độ và áp suất của hệ là hằng số trong quá trình biến đổi : lúc đó tại mỗi thời điểm của quá trình chúng đồng nhất với nhiệt độ và áp suất của môi trường ngoài.

Vậy trong trường hợp đó ta có thể viết : $d(U + PV - TS) = dG \leq 0$ đối với mọi biến đổi nguyên tố của hệ giữa hai trạng thái gần nhau, dấu bằng chỉ xảy ra đối với biến đổi thuận nghịch.

5.2 Các vi phân của F và G

Ta có thể biểu diễn các vi phân của các hàm F và G

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT,$$

mà đồng nhất thức nhiệt động đối với U (xem H -prépa, Nhiệt động học, năm thứ 1) được viết $dU = TdS - PdV$, từ đó

$$dF = -SdT - PdV$$

Tương tự :

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT,$$

mà đồng nhất thức đối với H được viết $dH = TdS + VdP$, từ đó :

$$dG = -SdT + VdP.$$

Một điều rất quan trọng phải hiểu là các biểu thức trên đây của dF và dG thể hiện các nguyên lí 1 và 2 của nhiệt động học : không có thông tin gì mới trong các hệ thức đó.

Ta đã thực hiện một cách đơn giản sự thay đổi các biến số để sử dụng vì rằng F xuất hiện như là một hàm của T và V , và G như là một hàm của T và P .

• Đồng nhất thức nhiệt động học(*) được viết nhờ hàm năng lượng tự do :

$$dF = -SdT - PdV,$$

và nhờ hàm entanpi tự do :

$$dG = -SdT + VdP.$$

• Đạo hàm riêng phần của các hàm năng lượng tự do và entanpi tự do nhận được nhờ đồng nhất thức nhiệt động học :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \text{ và } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ và } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

► Để luyện tập : bài tập 3 và 6.

(*) Đồng nhất thức nhiệt động học :

• nó có thể biểu diễn theo cách tương tự từ U , H , F hoặc G :

$$dU = TdS - PdV ;$$

$$dH = TdS + VdP ;$$

$$dF = -SdT - PdV ;$$

$$dG = -SdT + VdP ;$$

• nó được áp dụng đối với biến đổi bất kì (thuận nghịch hoặc không).

Như vậy viết $dU = TdS - PdV$ không hề tương đương với cân bằng năng lượng $dU = \delta W + \delta Q$ trong một trường hợp nào cả ;

• nhiệt độ nhiệt động học được định nghĩa nhờ đồng nhất thức nhiệt động học của mọi biến đổi, ví dụ :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V.$$

6 Sự suy rộng các thể nhiệt động

6.1. Biến số liên hợp

Cho một hệ nhiệt động chịu các lực áp suất.

Giả sử rằng hệ luôn luôn giữ cân bằng bên trong trong quá trình biến đổi.

Chúng ta đã thấy (xem *H-Prépa, Nhiệt động học, năm thứ 1, chương 5, §3*) rằng công nguyên tố của các lực áp suất có dạng $\delta W = -PdV$. Các biến số P và V được gọi là các biến số liên hợp.

Trong quá trình một biến đổi chậm mọi trao đổi nguyên tố của năng lượng sẽ có dạng tích của một thông số cường tính với độ biến thiên nguyên tố của một thông số quảng tính kết hợp.

Hai thông số đó được gọi là liên hợp.

Bảng dưới đây (h.8) cho các ví dụ thường gặp về điều đó.

hiện tượng nghiên cứu	đại lượng cường tính	đại lượng quảng tính	biểu thức của trao đổi năng lượng nguyên tố
lực áp suất tác dụng lên chất lưu	P	V	$-PdV$
kéo một dây đàn hồi hoặc một thanh kim loại	f (lực kéo)	l (chiều dài)	$f dl$ (x. §6.2)
sự xoắn của một dây đàn hồi hoặc một thanh kim loại	Γ (ngẫu lực xoắn)	θ (góc xoắn)	$\Gamma d\theta$ (x. §6.2)
các lực bề mặt (sức căng mặt ngoài)	A (hằng số căng bề mặt)	Σ (diện tích)	$Ad\Sigma$ (x. chương 3, bài tập 8)
công của lực điện trong một mạch	e (điện áp)	q (điện tích)	edq (x. chương 3, bài tập 6)
lực từ trong một môi trường từ hóa	B (từ trường)	M (mômen từ)	BdM (xem chương 5, §4.5)
lực LAPLACE	i (cường độ dòng điện)	Φ (thông lượng)	$id\Phi$ (x. Điện từ, năm thứ 2)
truyền nhiệt	T	S	TdS

H.8. Các biến số liên hợp và các trao đổi năng lượng.

6.2. Ví dụ về thể nhiệt động suy rộng : dây đàn hồi

Trong trường hợp nghiên cứu một dây đàn hồi chịu một lực kéo f và một mômen xoắn Γ , cân bằng năng lượng suy ra từ nguyên lý một có dạng :

$$dU = \delta Q + \delta W.$$

Bằng cách biểu diễn $\delta Q = TdS$ và $\delta W = fdl + \Gamma d\theta$ đối với một biến đổi thuận nghịch, ta nhận được hệ thức : $dU = TdS + fdl + \Gamma d\theta$.

Chú ý :

• Biểu thức này là có giá trị đối với một biến đổi nguyên tố nào đó của một thanh (U là một hàm trạng thái và dU không phụ thuộc vào con đường đi qua trái với δQ và δW).

• Công của các lực áp suất không xuất hiện khi nghiên cứu một hệ rắn.

Biến số entropi có thể được thay bằng biến số nhiệt độ, bằng sự thay đổi tương tự của biến số như sự thay đổi mà ta đã thực hiện đối với một hệ chất lưu.

Giả sử $F = U - TS$, năng lượng tự do của hệ đó ; vì phân của hàm đó có dạng $dF = -SdT + fdl + \Gamma d\theta$.

Bây giờ ta giả sử rằng ta chỉ muốn sử dụng các biến số cường tính để mô tả hệ đó ; bộ các biến số sử dụng lúc đó là (T, f, Γ) . Ta có thể viết một hàm số trạng thái mới của hệ từ F bằng cách sử dụng cùng phương pháp như phương pháp đã cho phép ta nhận được F và G từ U và H : $G_g = F - fl - \Gamma\theta$, vì phân của hàm này có dạng :

$$dG_g = -SdT - ldf - \theta d\Gamma.$$

Hàm mới này được gọi là *entanpi tự do mở rộng* của hệ. Nó được biểu diễn hoàn toàn theo hàm của các biến số cường tính của hệ ; rõ ràng như G đó là một entanpi tự do.

Chú ý :

G_g là một thế nhiệt động của hệ đối với một biến đổi đơn nguồn với lực kéo và ngẫu lực xoắn không đổi. Thực vậy, đối với một biến đổi như thế :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + fdl + \Gamma d\theta \text{ và } dS \geq \frac{\delta Q}{T_0}.$$

Nghĩa là bằng cách kết hợp hai nguyên lý $d(U - T_0S - lf - \Gamma\theta) \leq 0$.

Nếu ở trạng thái ban đầu và trạng thái cuối thanh là cân bằng nhiệt với bình điều nhiệt có nhiệt độ T_0 , lúc đó $\Delta(U - TS - lf - \Gamma\theta) \leq 0$. Vậy $\Delta G_g \leq 0$, dấu bằng chỉ xảy ra khi cân bằng. Điều này rõ ràng tương ứng với các tính chất của một thế nhiệt động (x. §2).

Tùy theo các điều kiện của thí nghiệm, ta có thể sử dụng một trong bốn hàm trạng thái của hệ chúng được biểu diễn theo hàm của T và hai biến số khác của hệ. Tương tự như F và G_g , F_{g1} và F_{g2} cũng là các thế nhiệt động của hệ (h.9).

biến số sử dụng	thế nhiệt động	biểu thức của đồng nhất thức nhiệt động
T, l, θ	$F = U - TS$	$dF = -SdT + fdl + \Gamma d\theta$
T, l, Γ	$F_{g1} = U - TS - \Gamma\theta$	$dF_{g1} = -SdT + fdl - \theta d\Gamma$
T, f, θ	$F_{g2} = U - TS - fl$	$dF_{g2} = -SdT - ldf + \Gamma d\theta$
T, f, Γ	$G_g = U - TS - fl - \Gamma\theta$	$dG_g = -SdT - ldf - \theta d\Gamma$

H.9. Các thế nhiệt động của một dây đàn hồi.

Đối với mỗi hiện tượng được nêu trong hình 8, ta có thể chọn bộ các biến số tương ứng với các điều kiện thí nghiệm nghiên cứu và thế nhiệt động kết hợp với nó.

Các bài tập 6, 7 và 8 của chương 3 cũng như các bài tập của chương 5 mô tả ích lợi của các thể nhiệt động suy rộng.

Chương tiếp theo sẽ đề cập một cách chi tiết việc nghiên cứu các hệ chất lưu : các hàm trạng thái F và G cho phép nghiên cứu một cách đầy đủ các biến đổi của các hệ như vậy. Chúng ta sẽ chứng tỏ rằng các hàm đó là các hàm đặc trưng của hệ, theo nghĩa của hàm đặc trưng $S(U, V)$ đã gặp (xem *H-Prépa Nhiệt động học, năm thứ 1, chương 6*).

► **Để luyện tập : bài tập 4 và 9.**

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ Ta gọi thể nhiệt động là mọi hàm cho phép xác định biến đổi của một hệ được giải phóng khỏi mọi cưỡng bức bên ngoài và nghiệm đúng các tính chất sau đây :

- một thể nhiệt động giảm khi hệ biến đổi tự phát ;
- khi hệ cân bằng nhiệt động, thể nhiệt động là cực tiểu.

■ HỆ KÍN CÔ LẬP VỀ NHIỆT

Đối với một hệ kín và cô lập về nhiệt hàm $-S$, gọi là âm entrôpi , đóng vai trò tương đương với thể năng của một hệ cơ học chịu các lực bảo toàn.

■ HỆ BIẾN ĐỔI ĐƠN NGUỒN

- Đối với một biến đổi đơn nguồn và đẳng tích, hàm $F^* = U - T_0 S$ là thể nhiệt động của hệ nghiên cứu , trong đó T_0 biểu diễn nhiệt độ của bình điều nhiệt.
- Đối với một biến đổi đơn nguồn và đơn áp hàm $G^* = U + P_0 V - T_0 S$ là thể nhiệt động của hệ nghiên cứu. T_0 là nhiệt độ của bình điều nhiệt và P_0 là áp suất ngoài không đổi

■ CÔNG NHẬN ĐƯỢC

- Trong quá trình một biến đổi đơn nguồn (bình điều nhiệt ở nhiệt độ T_0) công thực tế nhận được trong quá trình biến đổi không thể vượt quá độ giảm của hàm F^* :

$$|W| \leq -\Delta F^*$$

Công đó cực đại nếu biến đổi là thuận nghịch.

- Trong quá trình một biến đổi đơn nguồn (bình điều nhiệt ở nhiệt độ T_0) và đẳng tích, công có ích thực tế nhận được trong quá trình biến đổi đó không thể vượt quá độ giảm của hàm F^* :

$$|W_u| \leq -\Delta F^* .$$

Công này là cực đại nếu biến đổi là thuận nghịch .

- Trong một quá trình biến đổi đơn nguồn (nhiệt độ của bình điều nhiệt T_0) và đơn áp (áp suất bên ngoài P_0), công có ích thực tế nhận được trong quá trình biến đổi đó không thể vượt quá độ giảm của hàm G^*

$$|W_u| \leq -\Delta G^*$$

Công này là cực đại nếu biến đổi là thuận nghịch

đặc trưng của biến đổi	thể nhiệt động	công thức thực tế nhận được (W hay $W_u < 0$)
đoạn nhiệt	$-S$	$W = \Delta U$
đơn nguồn	F^*	$ W \leq -\Delta F^*$
đơn nguồn và đẳng tích	F^*	$ W_u \leq -\Delta F^*$
đơn nguồn và đơn áp	G^*	$ W_u \leq -\Delta G^*$
đẳng nhiệt	F	$ W \leq -\Delta F$
đẳng nhiệt và đẳng tích	F	$ W_u \leq -\Delta F$
đẳng nhiệt và đẳng áp	G	$ W_u \leq -\Delta G$

H.10. Các thể nhiệt động.

■ NĂNG LƯỢNG TỰ DO - ENTANPI TỰ DO

- Năng lượng tự do của một hệ nhiệt động là một hàm trạng thái được định nghĩa bởi :

$$F = U - TS.$$

- Entanpi tự do của một hệ nhiệt động là một hàm trạng thái được định nghĩa bởi :

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

- Đồng nhất thức nhiệt động được viết nhờ hàm năng lượng tự do :

$$dF = -SdT - PdV.$$

và nhờ hàm entanpi tự do :

$$dG = -SdT + VdP.$$

- Các đạo hàm riêng phần của các hàm năng lượng tự do và entanpi tự do nhận được nhờ đồng nhất thức nhiệt động lực :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \text{ và } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P ;$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ và } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V .$$

■ THỂ NHIỆT ĐỘNG MỞ RỘNG

- Trong một quá trình biến đổi chậm mọi thay đổi nguyên tố của năng lượng sẽ có dạng tích của một thông số cường tính với một độ biến thiên nguyên tố của một thông số quảng tính kết hợp. Hai thông số đó được gọi là liên hợp.
- Một thể nhiệt động được suy ra bằng cách phụ thêm hoặc cắt bớt ở một thể nhiệt động học đã biết tích của một biến số cường tính với biến số quảng tính liên hợp của nó.

Bài tập

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Dẫn khí JOULE - GAY-LUSSAC

Tính độ biến thiên của âm entropi của một khí lí tưởng, giả sử cô lập với môi trường ngoài và chịu một biến đổi từ thể tích V_1 đến thể tích V_2 .

Chứng minh rằng V_2 chỉ có thể lớn hơn V_1 .

Biến đổi chịu bởi khí là biến đổi gì ?

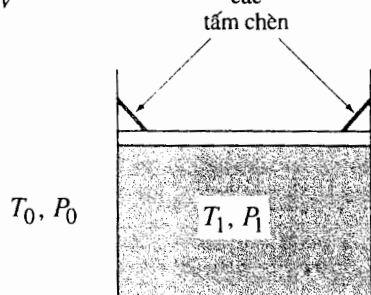
2 Dẫn khí đơn nguồn bất thuận nghịch của một khí lí tưởng

Một khí lí tưởng có nhiệt dung không đổi đựng trong một bình chứa hình trụ đáy bằng một pittông di động. Cho $P_1 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ và $T_1 = 350 \text{ K}$.

Đặt bình chứa trong môi trường không khí ở $T_0 = 298 \text{ K}$ và $P_0 = 10^5 \text{ Pa}$, và bỏ các tấm chắn pittông.

Số liệu :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1,4 \text{ và } n = 1 \text{ mol khí, } R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$



1) Xác định công cung cấp bởi khí cho môi trường ngoài trong quá trình biến đổi. Tính công cực đại nhận được. Kết luận.

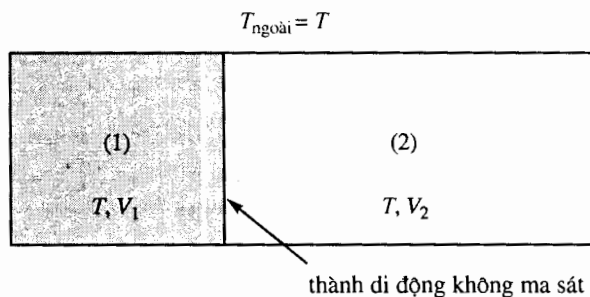
2) Tính độ biến thiên của hàm G^* trong quá trình biến đổi đó ; bình luận về dấu của nó.

3) Từ đó suy ra giá trị của entropi tạo ra $\mathcal{S}_{\text{tạo ra}}$ trong quá trình biến đổi đó.

3 Cân bằng của hai khí

Một hình trụ nằm ngang có thành cách nhiệt và không bị biến dạng được chia thành hai ngăn nhờ một thành di động không ma sát. Ngăn thứ nhất chứa khí 1 có thể tích V_1 , ngăn thứ hai chứa khí 2 có thể tích V_2 . Hai khí là cân bằng nhiệt ở nhiệt độ $T = T_{\text{ngoài}}$.

Chứng minh rằng trong các điều kiện đó việc thiết lập cân bằng nhiệt động nhất thiết kéo theo sự bằng nhau của áp suất trong hai ngăn.

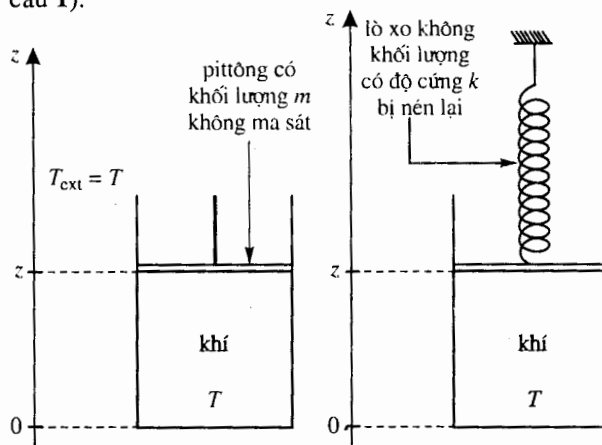


4 Áp suất cân bằng của khí

1) Một khí chứa trong một hình trụ thẳng đứng, đáy bằng một pittông di động không ma sát có khối lượng m và tiết diện s . Khí là cân bằng nhiệt ở nhiệt độ $T = T_{\text{ngoài}}$. Chứng minh rằng người ta có thể làm xuất hiện rõ một thể nhiệt động của hệ {khí + pittông}.

Từ đó suy ra áp suất cân bằng của khí.

2) Bây giờ pittông được gắn vào một lò xo không khối lượng có độ cứng k . Thực hiện lại nghiên cứu ở câu 1).



SỬ DỤNG VỐN KIẾN THỨC

5** Hiện tượng chậm đông và sự mọc tinh thể

Theo đề thi Thạc sĩ vật lí, 1993

Hiện tượng chậm đông tương ứng với sự tồn tại của một vật tinh khiết ở thể lỏng, trong các điều kiện thực nghiệm mà lúc đó đáng ra vật phải ở thể rắn.

• Thực nghiệm, cổ điển, về làm nguội các kim loại nóng chảy cho phép quan sát dễ dàng hiện tượng đó ở thời kì đầu của giai đoạn đông đặc (*x.H-Prépa, Nhiệt động học, năm thứ 1*).

• Nước lỏng cũng có tính chất này ở các nhiệt độ dưới 0°C ở áp suất khí quyển : sương giá, nước chậm đông ở các địa cực ...

Trạng thái giả bền này kết thúc lúc hệ bị nhiễu loạn : rung động, có các vật lạ (điều này xảy ra trong trường hợp của sương giá : sự tiếp xúc của nước chậm đông với kính che gió của một ô tô hay của một máy bay gây ra sự hóa rắn), việc đưa vào một mầm tinh thể có kích thước đủ lớn.

Ta sẽ giải thích bằng cách nào việc lớn lên của một tinh thể có thể kéo theo việc làm ngừng lại sự chậm đông. Một hệ có thể tích tổng cộng V , giả sử không đổi trong suốt cả quá trình của hiện tượng nghiên cứu, gồm một pha lỏng tinh khiết, chậm đông và một tinh thể của vật tinh khiết đó. Tinh thể này giả sử là nhỏ, hình cầu có bán kính r . Nhiệt độ của hệ được giữ không đổi trong suốt quá trình nghiên cứu.

1) a) Chứng minh việc sử dụng hàm năng lượng tự do cho việc nghiên cứu đó.

b) Cho $f_{(l)}$ và $f_{(r)}$ là mật độ của năng lượng tự do của pha lỏng và pha rắn. Chỉ rõ các hàm đó phụ thuộc các biến số nào ?

Cho dấu của $f_{(l)} - f_{(r)}$

2) Cho một biểu thức của năng lượng tự do tổng cộng của hệ ; gọi A là năng lượng tự do bề mặt khi kể đến tương tác lỏng - rắn.

3) Tính độ biến thiên của năng lượng tự do $\Delta F_{(r)}$, hay năng lượng tự do của việc tạo thành tinh thể, tương ứng với sự xuất hiện của một tinh thể hình cầu bán kính r .

4) Chứng tỏ rằng $\Delta F(r)$ là cực trị đối với hai giá trị đặc biệt của r , r_{c1} và r_{c2} với $r_{c1} < r_{c2}$. Giá trị $r = r_{c1}$ biểu diễn điều gì ? Về đường cong $\Delta F(r)$.

5) Giải thích dạng của đường cong đó. Đặc biệt người ta sẽ chứng tỏ rằng ở dưới bán kính tới hạn r_{c2} tinh thể sẽ biến mất và ở phía bên kia nó sẽ lớn dần lên cho đến khi vật tinh khiết hóa rắn hoàn toàn.

6** Hệ thức GIBBS-HELMHOLTZ

1) Chứng tỏ rằng các hàm trạng thái F và U liên hệ với nhau bởi hệ thức :

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right]_V = -\frac{U}{T^2} \quad (1).$$

2) Cho bằng cách chứng minh hệ thức (2), giống (1), liên hệ G và H .

3) Bằng cách sử dụng hệ thức (2), cho một biểu thức của $G(T, P)$ đối với khí lí tưởng đơn nguyên tử dưới dạng $G(T, P) = T\Gamma(P) + f(T)$, trong đó người ta sẽ không chỉ rõ $\Gamma(P)$.

4) Bằng cách sử dụng đồng nhất thức nhiệt động học, xác định hàm $\Gamma(P)$ và cho một biểu thức đầy đủ của $G(T, P)$.

7** Điều kiện ổn định của sự cân bằng nhiệt động

Một hệ nhiệt động kín, một pha, biến đổi bằng cách truyền nhiệt với một bình điều nhiệt có nhiệt độ T_0 không đổi.

1) Trong câu hỏi này giả sử rằng hệ không trao đổi một công nào cả với môi trường ngoài.

a) Nhắc lại đâu là thế nhiệt động của hệ này.

b) Bằng cách viết $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 0$, chứng tỏ rằng một

điều kiện cần thiết cho cân bằng của hệ với bình điều nhiệt là $T_{\text{he}} = T_0$.

c) Từ đó suy ra rằng sự ổn định của cân bằng bắt buộc nhiệt dung C_V của hệ phải dương.

2) Bây giờ ta giả sử rằng hệ là một chất lưu cân bằng nhiệt với bình điều nhiệt. Nó trao đổi một công của các lực áp suất với môi trường ngoài có áp suất P_0 không đổi.

a) Hỏi thế nhiệt động thích hợp bây giờ ?

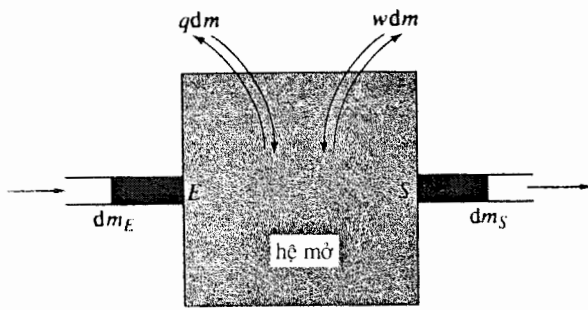
b) Chứng tỏ rằng một điều kiện cần thiết cho cân bằng tương ứng với $P_{\text{he}} = P_0$.

c) Từ đó suy ra rằng cân bằng là ổn định nếu hệ số nén đẳng nhiệt của hệ mà ta sẽ nhắc lại biểu thức, là dương.

8** Hệ mở

Trong bài tập này ta nghiên cứu một hệ mở, vậy hệ có thể trao đổi năng lượng và vật chất với môi trường ngoài. Các thiết bị như vậy thường gặp trong công nghiệp : tuabin, máy nén, ống góp hay ống xả, ... Vật chất trao đổi giữa hệ với môi trường ngoài có nhiệt độ không đổi bằng T_0 là gồm một chất lưu.

Sơ đồ dưới đây biểu diễn nguyên lí hoạt động của một hệ như vậy. Giả sử rằng hệ biến đổi ở chế độ ổn định, nghĩa là khối lượng dm_E đi vào trong hệ tại E từ t đến $t + dt$ là bằng khối lượng dm_S đi ra ở S trong cùng khoảng thời gian đó.



Ngoài ra người ta giả sử rằng lưu lượng khối lượng $D = \frac{dm}{dt}$ là hằng số, w và q là các trao đổi của công có ích và nhiệt lượng riêng tương ứng giữa hệ và môi trường ngoài.

A) Áp dụng hai nguyên lý

1) Chứng tỏ rằng bằng cách thực hiện cân bằng năng lượng giữa thời điểm t và $t + dt$, đối với hệ kín gồm tập hợp của hệ mở và khối lượng dm , nguyên lý I có dạng :

$$d(e_K + e_{P, \text{ngoài}} + h) = w + q,$$

trong đó e_K , $e_{P, \text{ngoài}}$ và h là động năng, thế năng ngoài và entanpi riêng tương ứng của không khí.

2) Tương tự thực hiện cân bằng entropi đối với hệ đó.

3) Chứng tỏ rằng bằng cách sử dụng các cân bằng trước đây, ta có thể làm nổi rõ một hàm riêng mà ta sẽ xác định.

4) Trong trường hợp $w = 0$, chứng tỏ rằng hàm trên đây là một thế nhiệt động của hệ.

B) Nghiên cứu một tuabin

Bây giờ cho chất lưu tương tự với một khí lý tưởng có nhiệt dung không đổi, cho $\gamma = 1,4$. Khí đi vào tuabin với vận tốc $V_E = 150 \text{ m/s}$ và đi ra với V_S hầu như bằng không.

Giả sử chế độ là ổn định và hệ có một trục đối xứng nằm ngang.

Tính công suất riêng cực đại nhận được, thực hiện áp dụng bằng số.

Số hiệu : $P_E = 5 \text{ bar}$, $P_S = 1 \text{ bar}$, $T_0 = 293 \text{ K}$, $D = 2 \text{ kg.s}^{-1}$, $M_{\text{không khí}} \approx 29 \text{ g.mol}^{-1}$.

9* Năng lượng tạo thành một hệ dòng điện

Cho hai mạch ghép C_1 và C_2 . Mạch C_1 có độ tự cảm riêng L_1 , mạch C_2 có độ tự cảm riêng L_2 , hai mạch được liên kết với nhau bởi độ hỗ cảm M .

Nhiệt độ giả sử không đổi khi nghiên cứu, nó không tham dự vào các lập luận.

1) Chứng tỏ rằng công δW_G cung cấp bởi các máy phát để chống lại các suất điện động tự cảm trong khoảng thời gian dt là :

$$\delta W_G = I_1 d\Phi_1 + I_2 d\Phi_2$$

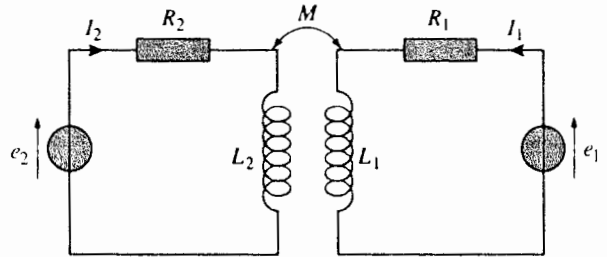
2) a) Giả sử rằng các mạch là chắc chắn nhưng có thể di động đối với nhau.

Biểu diễn δW_G theo hàm của L_1 , L_2 , M , I_1 và I_2 .

b) Tính công δW_{OP} , cung cấp ngược lại bởi nguồn điều khiển để làm dịch chuyển các mạch trong dt . Từ đó suy ra biểu thức của lực tương tác giữa các mạch.

c) Từ đó suy ra công tổng cộng cung cấp cho các mạch trong khoảng thời gian dt . Chứng minh rằng công đó đồng nhất với vi phân của năng lượng tự do của hệ ở nhiệt độ không đổi.

d) Tính năng lượng tạo thành hệ các dòng điện sau khi đã xác định hệ.



LỜI GIẢI

1) Khí lý tưởng là cô lập với môi trường ngoài, độ biến đổi của nội năng là bằng không. Mà nội năng chỉ phụ thuộc nhiệt độ, vậy nhiệt độ cuối bằng nhiệt độ đầu.

Mật khác độ biến đổi của $-S$ được tính từ $dS = C_{v,m} \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T}$,

vậy bằng cách sử dụng định luật các khí lý tưởng

$dS = nC_{v,m} \frac{dT}{T} + \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T}$. Tích phân từ trạng thái đầu đến trạng

thái cuối và chú ý rằng $T_i = T_f$ ($C_{v,m}$ chỉ phụ thuộc T đối với khí lý

tưởng), $\Delta(-S) = nR \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$.

Mà $\Delta(-S) < 0$, vậy $V_2 > V_1$ và sự biến đổi phải chịu chỉ có thể là sự giãn khí trong chân không, nghĩa là một sự giãn JOULE-GAY-LUSSAC (x. h.1).

Kết luận của bài tập này là bằng trực giác. Khí một cách tự phát không thể "đẩy lại chân không": nó chiếm toàn bộ thể tích đựng nó.

2) 1) Biến đổi là đơn nguồn và đơn áp : áp suất P_0 và nhiệt độ T_0 của không khí xung quanh có thể được coi là không đổi. Vậy chúng tương ứng với nhiệt độ và áp suất cuối cùng của khí lúc cân bằng (x. bài tập 7).

Vậy công của các lực áp suất có dạng :

$$W = \int -P_0 dV = -P_0(V_{\text{cuối}} - V_{\text{đầu}}) \text{ , nghĩa là } W = -RP_0 \left[\left(\frac{T_0}{P_0} \right) - \left(\frac{T_1}{P_1} \right) \right] ;$$

Áp dụng bằng số : $W = -1,05 \text{ kJ}$.

Biến đổi là đơn nguồn, độ giảm của F^* tương ứng với công cực đại nhận được trong quá trình biến đổi.

Do $dF^* = dU - T_0 dS$ và bằng cách áp dụng đồng nhất thức của khí

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = \frac{dU}{T} + R \frac{dV}{V} \text{ , nghĩa là } dF^* = dU \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) - RT_0 \frac{dV}{V} ,$$

$$\text{với } dU = \frac{R}{\gamma - 1} dT .$$

Tích phân hệ thức này từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối và kể đến hệ thức :

$$\frac{V_{\text{cuối}}}{V_{\text{đầu}}} = \frac{T_0 P_1}{T_1 P_0} \text{ , } \Delta F^* = \frac{R}{\gamma - 1} \left[(T_0 - T_1) - \gamma T_0 \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right) \right] + RT_0 \ln \left(\frac{P_0}{P_1} \right) .$$

Áp dụng bằng số : $\Delta F^* = -1,4 \text{ kJ}$.

Ta lại tìm thấy $-W < \Delta F^*$, biến đổi là bất thuận nghịch ;

$$\frac{W}{\Delta F^*} = 75\%$$

Chú ý :

Nếu nhiệt độ ban đầu của khí đã là T_0 thay cho T_1 , độ biến thiên của

$$F^* \text{ tóm lại bằng } \Delta F^* = \Delta F = RT_0 \ln \left(\frac{P_0}{P_1} \right) = -1,7 \text{ kJ} .$$

2) $\Delta G^* = \Delta F^* + P_0 \Delta V = \Delta F^* - W = -0,35 \text{ kJ}$. Do biến đổi là đơn nguồn và đơn áp. G^* là thế nhiệt động kết hợp với nó : ΔG^* rõ ràng là âm.

3) $\Delta G^* = \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V = Q - T_0 \Delta S = T_0 \mathcal{I}'_{\text{trao đổi}} - T_0 \Delta S$, và do : $\Delta S = \mathcal{I}'_{\text{trao đổi}} + \mathcal{I}'_{\text{tạo ra}}$, lúc đó $\Delta G^* = -T_0 \mathcal{I}'_{\text{tạo ra}}$.

Vậy $\mathcal{I}'_{\text{tạo ra}} = 1,2 \text{ J.K}^{-1}$; biến đổi là bất thuận nghịch $\mathcal{I}'_{\text{tạo ra}} > 0$

3 Các nhiệt độ của hai ngăn là bằng nhiệt độ của môi trường ngoài, vậy ta có thể sử dụng năng lượng tự do của hệ : biến đổi là đơn nguồn và các nhiệt độ của hệ và của môi trường ngoài ở đầu và ở cuối quá trình biến đổi là bằng nhau.

Lúc đó cân bằng nhiệt động tương ứng với $dF_{\text{tổng cộng}} = 0$.

Do F là đại lượng quảng tính, vậy $dF_{\text{tổng cộng}} = dF_{\text{khí 1}} + dF_{\text{khí 2}}$.

Mặt khác, $dF = -SdT - PdV$, vậy :

$$-S_{\text{khí 1}} dT_{\text{khí 1}} - P_{\text{khí 1}} dV_{\text{khí 1}} = S_{\text{khí 2}} dT_{\text{khí 2}} + P_{\text{khí 2}} dV_{\text{khí 2}} .$$

Khí cân bằng nhiệt được thực hiện, $dT = 0$ và $-P_{\text{khí 1}} dV_{\text{khí 1}} = +P_{\text{khí 2}} dV_{\text{khí 2}}$

Cuối cùng $dV_{\text{tổng cộng}} = dV_{\text{khí 1}} + dV_{\text{khí 2}}$ và $dV_{\text{tổng cộng}} = 0$ vì rằng thế tích là đại lượng quảng tính và $V_{\text{tổng cộng}}$ là không đổi.

Cuối cùng ta có $dV_{\text{khí 1}}(P_{\text{khí 2}} - P_{\text{khí 1}}) = 0$ vậy $P_{\text{khí 1}} = P_{\text{khí 2}}$: một biến đổi nguyên tố của thế tích không thể xảy ra nếu các hệ là cân bằng cơ học.

Chú ý :

Giả thiết liên quan đến thành không xuất hiện rõ rệt trong lập luận. Tuy nhiên nếu tính đến ma sát hệ có thể cân bằng cơ học mà các áp suất ở hai ngăn không bằng nhau : lúc đó công của các lực ma sát bù trừ công tổng cộng của các lực áp suất.

4 1) Cũng như trong bài tập 3, các điều kiện thí nghiệm dẫn đến việc sử dụng năng lượng tự do F của khí. Ta có thể lập luận theo hai cách tương đương.

• Ta coi khí là một hệ : pittông là di động và không ma sát, ta có thể viết $dF = \delta W_{\text{áp suất}} + \delta W_{\text{trọng lượng của pittông}}$, nghĩa là :

$$S_{\text{khí}} dT_{\text{khí}} - P_{\text{khí}} dV_{\text{khí}} = -P_0 dx - mg dz .$$

(áp suất "bên ngoài" ở hệ khí rõ ràng là bằng $P_0 + \frac{mg}{s}$).

Do khí là cân bằng nhiệt, $dT_{\text{khí}} = 0$ và vì $dV_{\text{khí}} = s dx$, ta có biểu thức

$$\text{cân bằng : } P_{\text{khí}} = P_0 + \frac{mg}{s} .$$

• Bây giờ ta xét hệ {khí + pittông}. Cho hàm $F_g = F_{\text{khí}} + mgz$. Hàm đó, tổng của năng lượng tự do của khí và thế năng của trọng lượng của pittông, là một thế nhiệt động mở rộng của hệ. Bằng cách sử dụng kết quả của giáo trình : $dF_g = \delta W_{\text{áp suất}}$ (biến đổi không ma sát), ta tìm lại được kết quả trên :

2) Bây giờ ta sử dụng trực tiếp thế mở rộng thích hợp đối với hệ {khí + pittông + lò xo}. Giả sử F_g là thế đó :

$$F_g = F_{\text{khí}} + mgz + \frac{1}{2} k(l - l_0)^2 \text{ , trong đó } l_0 \text{ là chiều dài tự do của lò xo.}$$

Bằng cách viết $dF_g = dF_{\text{khí}} + mg dz + k(l - l_0) dl$ và kể đến $dl = -dz$,

với lập luận tương tự như ở 1) ta nhận được :

$$P_{\text{khí}} = P_0 + \frac{mg}{s} - \left(\frac{k}{s} \right) (l - l_0) .$$

Chú ý :

Nếu lò xo bị nén, lực hồi phục được cộng vào lực của pittông và lực của áp suất khí quyển, và vì $l < l_0$, lúc đó $-\left(\frac{k}{s} \right) (l - l_0)$ rõ ràng là dương.

Nếu lò xo bị giãn, lực hồi phục ngược chiều với trọng lượng của pittông và lực của áp suất khí quyển, và do $l > l_0$, $-\left(\frac{k}{s} \right) (l - l_0)$ rõ

ràng lại âm.

Hai ví dụ này mô tả sự liên hệ chặt chẽ gắn liền thế năng cơ học và các hàm nhiệt động.

5 1) a) Một hệ biến đổi ở nhiệt độ và thế tích không đổi năng lượng tự do là một thế nhiệt động thích hợp với bài toán nghiên cứu.

Ta chú ý rằng giả thiết đẳng tích được nghiệm đúng đối với các vật tinh khiết khi có sự khác nhau ít giữa khối lượng riêng của pha lỏng và khối lượng riêng của pha rắn (sự biến đổi trạng thái không kèm theo một biến đổi đáng kể của thế tích).

b) $f_{(1)}$ và $f_{(R)}$ chỉ là các hàm của nhiệt độ vì rằng đối với một vật tinh khiết, F là một hàm của T và V (điều này chỉ đúng nếu hệ nghiên

cứu là đồng nhất, nếu không, cũng như mọi đại lượng quảng tính cục bộ : áp suất, khối lượng riêng, mật độ điện tích, mật độ xác suất ... sẽ là hàm của điểm của thể tích nghiên cứu).

Trong các trường hợp của sự chậm đông, vật tinh khiết cần phải ở dưới dạng rắn, vậy sự đông đặc một thể tích đã cho của chất lỏng ở nhiệt độ không đổi sẽ kèm theo một sự giảm của năng lượng tự do của nó và $f_{(l)} - f_{(r)} > 0$.

2) Ta có thể chia hệ tổng cộng thành ba hệ con : pha rắn có thể tích $\frac{4}{3}\pi r^3$, pha lỏng có thể tích $\left(V - \frac{4}{3}\pi r^3\right)$ và mặt phân cách chất lỏng -

chất rắn có thể tích $4\pi r^2$. Năng lượng tự do là một đại lượng quảng tính. Vậy nếu giả sử rằng mỗi hệ con là đồng nhất, ta có thể viết :

$$F(T, V, r) = \frac{4}{3}\pi r^3 f_{(r)} + \left(V - \frac{4}{3}\pi r^3\right) f_{(l)} + 4\pi r^2 A$$

Chú ý :

Đại lượng A được gọi là hằng số sức căng bề mặt hoặc hằng số của mặt phân cách : thoát đầu nó là một hàm của nhiệt độ và của loại tương tác giữa hai hệ (người ta cũng gặp nó đối với các mặt phân cách lỏng - rắn, lỏng - lỏng hoặc lỏng - khí đối với các vật tinh khiết hoặc các hỗn hợp có bản chất khác nhau ; x. chương 3, bài tập 8).

3) Độ biến thiên đối với r có dạng :

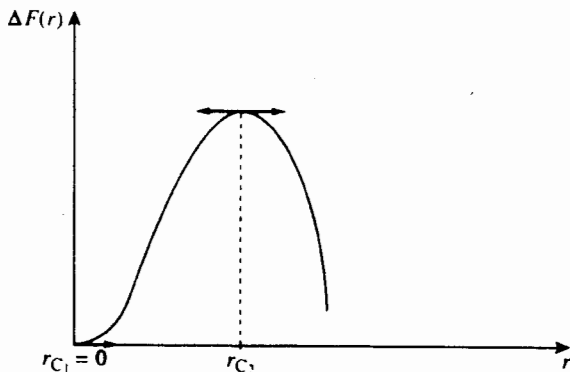
$$\Delta F(r) = F(T, V, r) - F(T, V, 0) = \frac{4}{3}\pi r^2 [3A + (f_{(r)} - f_{(l)})r].$$

4) Đạo hàm hàm số này và cho đạo hàm bằng không, ta nhận được :

- $r_{C_1} = 0$
- $r_{C_2} = \frac{2A}{f_{(l)} - f_{(r)}}$, bán kính tới hạn này rõ ràng là có tồn tại vì rằng $(f_{(l)} - f_{(r)}) > 0$.

Giá trị $r_{C_1} = 0$ tương ứng với chất lỏng chậm đông ở nhiệt độ T không có mặt tinh thể (cân bằng giả bên).

Đường cong của $\Delta F(r)$ được biểu diễn trên hình dưới đây.



5) Đường cong có một cực tiểu ở $r = r_{C_1} = 0$. Ta đã giải thích tính trạng đó.

Đường cong có một cực đại ở $r = r_{C_2}$.

- Ta giả sử rằng tinh thể có kích thước nhỏ hơn r_{C_2} .

Sự biến đổi của nó chỉ có thể thực hiện với sự giảm của năng lượng tự do của nó : tinh thể này có khuynh hướng biến mất và chất lỏng sẽ tồn tại trong trạng thái chậm đông.

• Ngược lại, nếu $r > r_{C_2}$, biến đổi cho phép (giảm F) sẽ cho phép làm ngừng trạng thái chậm đông. Nếu nhiệt độ giữ luôn luôn không đổi, toàn bộ chất lỏng sẽ đông lại.

Vậy rõ ràng có tồn tại một rào năng lượng tự do "cần phải vượt qua" để làm hiện tượng chậm đông dừng lại.

Chú ý :

Mẫu được giới thiệu ở đây là rất định tính.

- Sự phát triển tinh thể không thực hiện được chỉ từ một tinh thể.
- Các tinh thể không có dạng cầu.
- Sự chậm đông có thể dừng lại nhờ các hiện tượng khác (va chạm, có mặt các tạp chất, rung động ...)
- Cuối cùng cần chú ý như đã lưu ý trong bài giảng rằng việc nghiên cứu thực hiện ở đây là không đầy đủ vì rằng không chú ý đến các yếu tố động học : sự sinh sản tinh thể phụ thuộc mạnh vào các yếu tố đó. Như vậy nước, một chất lỏng độ nhớt kém, sẽ kết tinh với vận tốc vào cỡ 10cm.s^{-1} , trong khi một số kim loại, cũng như thủy tinh, có thể thấy trạng thái chậm đông của mình bị cấm một cách động học.

6) Định nghĩa của $F = U - TS$, kể đến đồng nhất thức nhiệt động

học $dF = -SdT - PdV$, cũng có thể được viết $F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ vì rằng

$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$. Vậy $F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = U$ và bằng cách nhân hai vế của

đẳng thức với $-\frac{1}{T^2}$:

$$-\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}.$$

Vế thứ nhất đúng là đạo hàm ở thể tích không đổi của $\frac{F}{T}$ đối với T.

2) Bằng cách sử dụng cùng phương pháp với $dG = -SdT + VdP$ và $G = H - TS$, điều đó dẫn đến.

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2}.$$

Chú ý :

Hệ thức thứ hai này của GIBBS-HELMHOLTZ là đặc biệt quan trọng trong nhiệt động hóa học : nó cho phép liên hệ tiêu chuẩn entanpi tự do của phản ứng $\Delta_r G^0(T)$ và tiêu chuẩn entanpi của phản ứng $\Delta_r H^0(T)$ và

sau đó cho phép chứng minh hệ thức VANT'HOFF : $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$

3) $\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2}$, và đối với khí lí tưởng đơn nguyên tử :

$$H = H_0 + \frac{5}{2}nR(T - T_0) \text{ với } H(T_0) = H_0.$$

$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H_0}{T^2} - \frac{5}{2}nR\frac{(T - T_0)}{T^2}$, nghĩa là khi P không đổi :

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = \left[-\frac{H_0}{T^2} - \frac{5}{2}nR\left(\frac{T - T_0}{T^2}\right)\right]dT$$

và bằng cách phân : $\frac{G}{T} = \frac{H_0}{T} - \frac{5}{2} nR \ln \frac{T}{T_0} - \frac{5}{2} nR \frac{T_0}{T} + \Gamma(P)$, vậy :

$$G(T, P) = H_0 - \frac{5}{2} nRT \ln \frac{T}{T_0} - \frac{5}{2} nRT_0 + T\Gamma(P).$$

4) $dG = -SdT + VdP$, vậy $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ và do $V = \frac{nRT}{P}$, ta nhận được :

$$\frac{nRT}{P} = T \left(\frac{d\Gamma}{dP}\right) \text{ và } \Gamma(P) = nR \ln \left(\frac{P}{P_0}\right) + \text{const}$$

Đối với G ta nhận được :

$$G(T, P) = H_0 - \frac{5}{2} nRT \ln \left(\frac{T}{T_0}\right) - \frac{5}{2} nRT_0 + nRT \ln \left(\frac{P}{P_0}\right) + \text{const} T.$$

Mà ở $T = T_0$ và $P = P_0$, $G = H_0 - T_0 S_0$; điều đó cho phép xác

định hằng số tích phân : $\text{const} = -S_0 - \frac{5}{2} nR$.

Cuối cùng :

$$G(T, P) = H_0 - TS_0 + \frac{5}{2} nR(T - T_0) - \frac{5}{2} nRT \ln \left(\frac{T}{T_0}\right) + nRT \ln \left(\frac{P}{P_0}\right).$$

7 1) a) Hệ kín biến đổi theo cách đơn nguồn (tiếp xúc với một bình điều nhiệt có nhiệt độ T_0) và đẳng tích ($\delta W_{\text{áp suất}} = 0$).

Thế nhiệt động thích hợp là F^* .

b) Cân bằng tương ứng với một cực trị của F^* ; mà hệ kín nghiên cứu có hai biến số độc lập.

Ta xét các biến số T và V (F^* đã được xây dựng dựa trên sự phụ thuộc vào T và V , vậy việc biểu diễn F^* theo hàm của T và V là "tự nhiên").

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \text{ và bằng cách đưa vào nội năng :}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \text{ mà } \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \text{ và } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V;$$

$$\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_V = C_V \left| 1 - \frac{T}{T_0} \right|.$$

F^* chỉ có thể cực trị nếu $T = T_0$. Rõ ràng điều này tạo ra một điều kiện cần thiết cho sự cân bằng nhiệt động học.

Chú ý :

Điều kiện $\left(\frac{\partial F^*}{\partial V}\right)_T = 0$ được nghiệm đúng mặc dù người ta đã không sử dụng nó.

c) Để cân bằng là ổn định, cần thiết là $\left(\frac{\partial^2 F^*}{\partial T^2}\right)_V$ phải dương, mà ta

$$\text{có } \left(\frac{\partial^2 F^*}{\partial T^2}\right)_V = \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + C_V \frac{T_0}{T^2}.$$

Khi cân bằng số hạng thứ nhất bằng không vì rằng $T = T_0$ vậy

$$\left(\frac{\partial^2 F^*}{\partial T^2}\right)_V = \frac{C_V}{T_0} \text{ lúc cân bằng. Đại lượng này là dương, và cân bằng}$$

là bền, nếu $C_V > 0$.

2) a) Do chất lưu biến đổi đơn áp và đẳng nhiệt, thế nhiệt động thích hợp là G^* .

b) Nhưng ta có $G^* = U + P_0 V - T_0 S$; mà ở đây $T = T_0$ trong suốt quá trình biến đổi (cân bằng nhiệt) và $G^* = F + P_0 V$.

Ta có thể biểu diễn $\left(\frac{\partial G^*}{\partial V}\right)_T$.

$$\text{Thực vậy } \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \text{ và } \left(\frac{\partial (P_0 V)}{\partial V}\right)_T = P_0 \text{ vậy } \left(\frac{\partial G^*}{\partial V}\right)_T = P_0 - P.$$

Bằng cách biểu diễn điều kiện cần thiết của cân bằng $\left(\frac{\partial G^*}{\partial V}\right)_T = 0$,

ta có $P = P_0$.

c) Điều kiện cần thiết của tính bền vững của cân bằng được cho bởi :

$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial V^2}\right)_T > 0, \text{ nghĩa là } -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0.$$

Hệ số nén đẳng nhiệt của một chất lưu mô tả độ biến thiên tương đối của thể tích của nó đối với áp suất ở nhiệt độ không đổi; nó được định nghĩa bởi :

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

Do hệ thức $-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ ta thấy rằng χ_T phải dương.

Chú ý :

Đối với các hệ nhiệt động thông thường, các nhiệt dung đều dương (chỉ các trường hợp đặc biệt C_P và C_V có các giá trị âm).

Tương tự các chất lỏng đã biết cũng biến đổi theo cách đẳng nhiệt với áp suất của chúng tăng lúc thể tích giảm.

Như vậy các cân bằng nhiệt động tương ứng với nghiên cứu của chúng ta là các cân bằng bền.

8 A) 1) Ta kí hiệu P_E và v_E là áp suất và thể tích riêng của chất lưu ở đầu vào, P_S và v_S là các đại lượng đó ở đầu ra.

• Công của các lực áp suất mà môi trường ngoài thực hiện lên một phần tử khối lượng dm_E là $\delta W_{P_1} = P_E dv_E = P_E v_E dm$.

Tương tự, $\delta W_{P_2} = -P_S v_S dm$ là công của các lực áp suất mà phần tử dm_S tác dụng lên môi trường ngoài. Tổng cộng công nhận được bởi hệ {hệ mở + dm} là :

$$\delta W = \delta W_u + P_E v_E dm - P_S v_S dm = Ddt(w + P_E v_E - P_S v_S)$$

• Nhiệt nhận được bởi hệ có dạng $\delta Q = q dm = q Ddt$.

• Do hệ mở biến đổi một cách ổn định, năng lượng ϵ_{S0} của nó không phụ thuộc thời gian. Khối lượng dm có năng lượng $d\epsilon_E = e_E dm$ ở đầu vào và $d\epsilon_S = e_S dm$ ở đầu ra, trong đó $e = (e_K + e_P, \text{ngoài} + u)$ là năng lượng riêng tương ứng.

Kết cục cân bằng năng lượng có dạng :

$$(\epsilon_{S0} + e_S dm) - (\epsilon_{S0} + e_E dm) = Ddt(w + P_E v_E - P_S v_S) + q Ddt.$$

Mà $e_S - e_E = (e_K + c_{p, \text{ngoài}} + u)_S - (e_K + c_{p, \text{ngoài}} + u)_E = q + w + P_E v_E - P_S v_S$
và kể đến $u + Pv = h$ ta nhận được đúng kết quả cần tìm.

2) Đối với hệ kín đề xuất ở đầu đề, độ biến thiên entropi có dạng $(S_{SO} + s_S dm) - (S_{SO} + s_E dm)$, trong đó s là entropi riêng của không khí. Mặt khác entropi trao đổi có dạng $\delta \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} = \frac{\delta Q}{T_0} = qD \frac{dt}{T_0}$ và ta

biết rằng $\delta \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} > 0$.

Do đó cân bằng entropi :

$$(s_S - s_E)Ddt = qD \frac{dt}{T_0} \delta \mathcal{S}_{\text{trao đổi}}, \text{ vậy } ds = \frac{q}{T_0} + \delta \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} \text{ trong đó } \delta \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} > 0$$

là entropi riêng tạo ra.

3) Bằng cách đưa $q = T_0(ds - \delta \mathcal{S}_{\text{trao đổi}})$ vào trong biểu thức của cân bằng năng lượng, ta có :

$$d(e_K + c_{p, \text{ngoài}} + h) = w + T_0(ds - \delta \mathcal{S}_{\text{trao đổi}})$$

nghĩa là $d(e_K + c_{p, \text{ngoài}} + h - T_0s) = w - T_0\delta \mathcal{S}_{\text{trao đổi}}$.

Hàm $g = e_K + c_{p, \text{ngoài}} + h - T_0s$ ghép cặp hệ và môi trường ngoài :

do $T_0\delta \mathcal{S}_{\text{trao đổi}} > 0$, $dg \leq W$ và công có ích riêng nhận được lúc cực đại là bằng độ giảm của hàm số đó : $-w \leq |dg|$.

4) Nếu $W = 0$, hàm g xuất hiện đúng như là thế nhiệt động kết hợp với hệ : $dg \leq 0$, vậy g chỉ có thể giảm đối với một biến đổi tự phát và nó là cực tiểu lúc cân bằng.

B) Tính độ giảm của g là đủ :

• $d(e_K + c_{p, \text{ngoài}} + h - T_0s) = d(e_K + h - T_0s)$ vì rằng tua bin là nằm ngang.

• hơn nữa nhiệt độ của khí ở đầu vào là bằng nhiệt độ ở đầu ra, nghĩa là bằng T_0 , vậy $dh = 0$, vì rằng entanpi của khí lí tưởng chỉ phụ thuộc T ;

• cuối cùng :

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - v \frac{dP}{T} = c_p \frac{dT}{T} + \frac{R}{M} \frac{dP}{P}, dg = de_K - T_0 \left[c_p \frac{dT}{T} + \frac{R}{M} \frac{dP}{P} \right],$$

nghĩa là bằng cách tích phân giữa đầu vào và đầu ra của tuabin :

$$\Delta g = \frac{1}{2}(v_S^2 - v_E^2) - \frac{RT_0}{M} \ln \frac{P_S}{P_E}.$$

Vậy công suất có ích cực đại cung cấp bởi tuabin là bằng $\mathcal{A}_u = \frac{\Delta g}{D}$,

$$\mathcal{A}_u = \frac{1}{D} \left\{ \frac{1}{2}(v_S^2 - v_E^2) - \frac{RT_0}{M} \ln \frac{P_S}{P_E} \right\}.$$

Áp dụng bằng số : $\mathcal{A}_u = 73 \text{ kw}$.

9) Ta áp dụng định luật OHM cho một trong hai mạch :

$$e_1 - \frac{d\Phi_1}{dt} = R_1 I_1 \text{ và } e_2 - \frac{d\Phi_2}{dt} = R_2 I_2, \text{ nghĩa là}$$

$$e_1 I_1 + e_2 I_2 = I_1 \frac{d\Phi_1}{dt} + R_1 I_1^2 + I_2 \frac{d\Phi_2}{dt} + R_2 I_2^2.$$

Công suất cung cấp bởi các máy phát được chia thành công suất tỏa nhiệt bởi hiệu ứng JOULE và công suất cung cấp cho các mạch :

$$\mathcal{P}_G = I_1 \frac{d\Phi_1}{dt} + I_2 \frac{d\Phi_2}{dt} \text{ và } \delta W_G = I_1 d\Phi_1 + I_2 d\Phi_2.$$

2) a) Theo đề bài các thông lượng Φ_1 và Φ_2 có dạng :

$$\Phi_1 = L_1 I_1 + M I_2 \text{ và } \Phi_2 = L_2 I_2 + M I_1.$$

Trong trường hợp mạch chắt chắt chuyển động, M biến đổi và ta có thể viết $d\Phi_1$ và $d\Phi_2$: $d\Phi_1 = L_1 dI_1 + M dI_2 + I_2 dM$ và $d\Phi_2 = L_2 dI_2 + M dI_1 + I_1 dM$ và như vậy :

$$\begin{aligned} \delta W_G &= L_1 I_1 dI_1 + L_2 I_2 dI_2 + M(I_1 dI_2 + I_2 dI_1) + 2 I_1 I_2 dM \\ &= \frac{1}{2} L_1 d(I_1^2) + \frac{1}{2} L_2 d(I_2^2) + d(M I_1 I_2) - I_1 I_2 dM \\ &= d \left(\frac{1}{2} L_1 I_1^2 + \frac{1}{2} L_2 I_2^2 + M I_1 I_2 \right) + I_1 I_2 dM. \end{aligned}$$

b) Cân bằng năng lượng chỉ đầy đủ nếu ta kể đến các lực LAPLACE chúng hoạt động lúc dịch chuyển các mạch :

$$\delta W_L = I_1 I_2 dM$$

Người điều khiển cung cấp một công ngược lại (theo cách thuận nghịch, nghĩa là nếu ta bỏ qua các ma sát có thể xảy ra ở chất lưu), và $\delta W_{OP} = -I_1 I_2 dM$.

Nếu $\vec{R}$ là lực tương tác : $\vec{R} \cdot d\vec{l} = I_1 I_2 dM = I_1 I_2 \overrightarrow{\text{grad}}(M) \cdot d\vec{l}$ trong trường hợp chuyển động tịnh tiến của mạch này đối với mạch kia, lực tương tác có dạng :

$$\vec{R} = I_1 I_2 \overrightarrow{\text{grad}}(M)$$

c) Bằng cách cộng hai công cung cấp cho các mạch C_1 và C_2 ta có :

$$\delta W_{\text{tổng cộng}} = d \left(\frac{1}{2} L_1 I_1^2 + \frac{1}{2} L_2 I_2^2 + M I_1 I_2 \right);$$

mà công nhận được trong một quá trình đẳng nhiệt thuận nghịch là bằng độ biến đổi ngược lại của năng lượng tự do của hệ :

$$dF = d \left(\frac{1}{2} L_1 I_1^2 + \frac{1}{2} L_2 I_2^2 + M I_1 I_2 \right) \text{ và}$$

$$F = \frac{1}{2} L_1 I_1^2 + \frac{1}{2} L_2 I_2^2 + M I_1 I_2 + f(T).$$

trong đó $f(T)$ là một hàm của nhiệt độ.

d) Năng lượng tạo thành hệ dòng điện $\mathcal{E}_C$ là năng lượng cần cung cấp để đưa hệ từ vô cùng đến khoảng cách đã cho và tạo các dòng điện từ $I_1 = I_2 = 0$ đến I_1 và I_2 :

$$\mathcal{E}_C = F(T, I_1, I_2, M) - F(T, 0, 0, 0) = \frac{1}{2} L_1 I_1^2 + \frac{1}{2} L_2 I_2^2 + M I_1 I_2.$$

NGHIÊN CỨU NHIỆT ĐỘNG HỌC MỘT CHẤT LƯU ĐỒNG NHẤT

3

Mở đầu

Chúng ta sẽ quan tâm đến một chất lưu tinh khiết, đồng nhất, trong vùng nhiệt độ và áp suất xem xét tuân theo phương trình trạng thái $f(P, V_m, T) = 0$.

Các hàm F và G , được đưa vào ở chương 2, sẽ cho phép chúng ta mô tả một cách chính xác một chất lưu nào đó : các biểu thức của vi phân của chúng – theo các biến số (T, V) đối với F và (P, T) đối với G – và sự hiểu biết về phương trình trạng thái và về sự biến đổi của một trong các nhiệt dung của hệ sẽ cho phép nhận được biểu thức của mọi hàm trạng thái liên quan của hệ.

Như vậy ta có thể nghiên cứu mọi biến đổi của hệ đó như ta đã thực hiện đối với khí lý tưởng, cũng như là hai sự dẫn khí của JOULE.

M Ụ C T I Ê U

- Các hệ số nhiệt l_V và l_P , các hệ thức CLAPEYRON và MAYER giữa các hệ số đó.
- Việc thiết lập các hàm trạng thái của một chất lưu
- Hiệu ứng JOULE-THOMSON
- F và G : các hàm đặc trưng.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

- Các nhiệt dung của một chất lưu
- Phương trình trạng thái của một chất lưu
- Nguyên lý một và nguyên lý hai
- Vi phân của một hàm : định lý SCHWARTZ (giáo trình toán học)
- Năng lượng tự do và entanpi tự do.

1 Các kết quả thực nghiệm liên quan đến việc nghiên cứu một chất lưu đồng nhất

1.1. Phương trình trạng thái

Việc nghiên cứu thực nghiệm các tính chất nhiệt đàn hồi của các chất lưu cho phép nhận được các đường cong cho ta sự biến đổi của các thông số trạng thái : áp suất, thể tích mol và nhiệt độ.

Nhiều đo đạc đã được thực hiện, đặc biệt trong nửa cuối của thế kỉ XIX ; các đo đạc đó đã cho phép vẽ được các đường đẳng nhiệt $P(V_m)$ trong biểu đồ CLAPEYRON (x. H-Prépa, *Nhiệt động học*, năm thứ 1, chương 5 và 7).

Từ các đo đạc đó cũng có thể vẽ các đường cong khác như các đường đẳng nhiệt $\frac{PV_m}{RT} = f(P)$, hoặc đơn giản hơn $PV_m = g(P)$, ở T không đổi, trong đó V_m là thể tích mol của chất lưu. Các đường cong đó rất tiện lợi cho phân tích trong quang học để nhận phương trình trạng thái của chất lưu.

Hình 1 cho các đường cong nhận được bởi nhà vật lí người Pháp Emile AMAGAT (1841 - 1915) đối với các chất lưu khác nhau.

Thực vậy, các đường cong đó cho phép thiết lập phương trình trạng thái của các chất lưu :

- khi áp suất tiến tới không, đại lượng $\frac{PV_m}{RT}$ tiến tới 1 bất kể đường đẳng

nhiệt và chất lưu nghiên cứu. Chất lưu đó tiến tới giống như một khí lí tưởng, vậy nó được biểu diễn thỏa đáng bởi phương trình trạng thái $PV_m = RT$.

- khi áp suất tăng, hệ bị sai lệch so với khí lí tưởng ; lúc đó ta có thể mô hình hóa sự biến đổi các tính chất nhiệt đàn hồi bằng cách khai triển lượng $\frac{PV_m}{RT}$ thành một dãy lũy thừa của áp suất :

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + BP + CP^2 + \dots$$

Để tìm được một phương trình có hiệu lực ở vùng áp suất càng cao, khai triển đó càng phải kéo dài.

Chú ý :

- Các hệ số $B, C \dots$ là hàm của nhiệt độ và của bản chất hóa học của chất lưu nghiên cứu. Chúng được xác định bằng thực nghiệm từ các đường cong trên đây.

- Khai triển trên đây cũng có thể được thực hiện theo khai triển lũy thừa của $\frac{1}{V_m}$:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} + \dots$$

Các khai triển như vậy có tên là "khai triển của VIRIEL".

Vậy từ các đường cong đó ta nhận được một phương trình trạng thái của chất lưu trong một vùng nào đó của nhiệt độ và áp suất. Ví dụ như đioxít được biểu diễn đối với các áp suất dưới 5 bar bởi phương trình trạng thái :

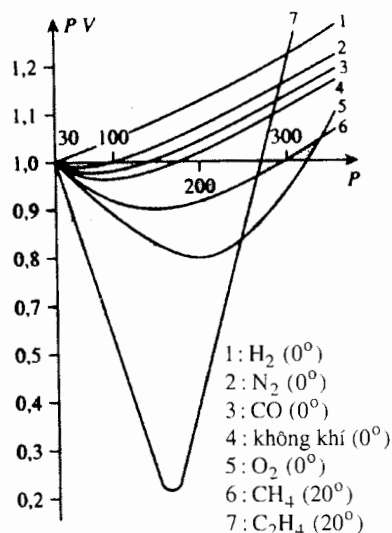
$$PV_m = RT[1 - 2,73 \cdot 10^{-6}(412 - T)P] \text{ với } P \text{ tính bằng bar.}$$

Các loại phương trình trạng thái khác nhận được bằng cách phân tích các tương tác phân tử ở mức độ vi mô. Phương trình thông dụng nhất là

phương trình VAN DER WAALS : $\left(P + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$.

Giá trị của các hệ số a và b là kết quả của việc tính gần đúng vừa lí thuyết vừa thực nghiệm đối với chất lưu.

Hình 2 tập hợp một số giá trị của a và b đối với các chất lưu khác nhau.



H.1. Biểu đồ AMAGAT. Tích PV được đối chiếu với giá trị của nó ở 33 bar.

chất lưu	$10^3 a$ (J.m ³ .mol ⁻²)	$10^5 b$ (J.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

H.2. Biến đổi của $\frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$ theo hàm của áp suất.

1.2. Nhiệt dung ở áp suất không đổi

Từ nội năng ta đã định nghĩa nhiệt dung của một vật tinh khiết ở thể tích không đổi :

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

sau đó từ entanpi, nhiệt dung ở áp suất không đổi:

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

Nhiệt dung đẳng áp này là dễ xác định bằng thực nghiệm hơn. Trong giáo trình của năm thứ nhất (x. *H-Prépa Nhiệt động học, năm thứ 1, chương 5, §6.2 và §6.3*) ta đã giới thiệu các phương pháp cổ điển khác nhau để nhận được C_P : đo bằng điện đối với các chất lỏng và đo bằng điện ở chế độ ổn định đối với các chất lỏng và chất khí.

• Đối với khí lượng nguyên tử hình 3 cho ta các sai biệt đo được so với mẫu khí lí tưởng. Đại lượng $\frac{C_{P,m}}{R}$ có thể được viết dưới dạng :

$$\frac{C_{P,m}}{R} = a + bT + cT^2$$

đối với áp suất gần với áp suất khí quyển và ở trong khoảng nhiệt độ [300K ; 1500K].

Như vậy ta thấy rằng khí lượng nguyên tử có nhiệt dung phụ thuộc nhiệt độ và bản chất của khí nghiên cứu.

• Mặt khác, thực nghiệm chứng tỏ rằng tỉ số $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ là hàm của áp

suất, ngược với mẫu khí lí tưởng.

Ở nhiệt độ 25°C, hình 4 cho các giá trị của hệ số γ dưới dạng $\gamma = a + bP$ với P bằng bar.

Như vậy ở 25 bar, $\gamma_{Ar} = 1,755$ thay cho 1,667 đối với một khí lí tưởng đơn nguyên tử và $\gamma_{N_2} = 1,456$ thay cho 1,4 đối với khí lí tưởng lưỡng nguyên tử.

Tất cả các kết quả thực nghiệm đó chứng tỏ rằng các chất lưu chỉ hoạt động một cách gần đúng như là khí lí tưởng trong các phạm vi hạn chế của áp suất và nhiệt độ. Khi các chất lưu chịu các biến đổi ở ngoài các phạm vi đó, mẫu khí lí tưởng không còn sử dụng được nữa.

Vậy chúng ta cần tìm cách biểu diễn các hàm trạng thái U, H, S, F và G đối với các mẫu chất lưu sẽ được phát triển dưới đây.

2 Hệ số nhiệt của một chất lưu đồng nhất

Trạng thái cân bằng của một mol của một hệ chất lưu đồng nhất nào đó có thể được mô tả bởi một bộ hai biến số độc lập. Thực tế ba biến số thông dụng liên hệ với nhau bởi phương trình trạng thái $f(P, V_n, T) = 0$.

2.1. Định nghĩa

2.1.1. Nhiệt dân đẳng nhiệt l_V

Ta biểu diễn độ thay đổi nguyên tố của các hàm trạng thái U và S theo các biến số (T, V) đối với một biến đổi nguyên tố nào đó của chất lưu.

khí	a	$10^3 b$ (K ⁻¹)	$10^6 c$ (K ⁻²)
khí lí tưởng lượng 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

H.3. Sự biến đổi của nhiệt dung đẳng áp theo hàm của nhiệt độ đối với các khí khác nhau.

khí	a	$10^4 b$ (bar ⁻¹)
khí lí tưởng đơn nguyên tử	$\frac{5}{3}$	0
He	1,667	2
Ar	1,667	35,3
khí lí tưởng lưỡng nguyên tử	1,40	0
H ₂	1,405	2,5
N ₂	1,401	22,1

H.4. Biến đổi của $\frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$ theo hàm của áp suất.

- Biến đổi nguyên tố của entropi có dạng :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (1)$$

- Mặt khác :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \text{ hoặc } dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2),$$

theo định nghĩa về nhiệt dung đẳng tích.

- Đồng nhất thức nhiệt động học $dU = TdS - PdV$ cho phép viết phương trình 2 :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV \quad (3)$$

- Bằng cách đồng nhất (1) và (3) :

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (4) \text{ và } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (5)$$

Mỗi đại lượng xuất hiện trong (4) và (5) là một hệ số nhiệt của chất lưu nghiên cứu :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \text{ là nhiệt dung đẳng tích của chất lưu đồng}$$

nhất nghiên cứu.

$$l_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \text{ là nhiệt dẫn đẳng nhiệt.}$$

Các hệ số đó được biểu diễn bằng $J.K^{-1}$ đối với C_V và Pa đối với l_V .
 l_V là một đại lượng cường tính, trong khi C_V là đại lượng quảng tính.

Chú ý :

- Cách gọi "các hệ số nhiệt" là đúng bởi hệ thức $\delta Q_{thng} = TdS$ dẫn đến $C_V dT = \delta Q_{thng}$ đối với một biến đổi nguyên tố thuận nghịch đẳng tích và $l_V dV = \delta Q_{thng}$ đối với một biến đổi nguyên tố thuận nghịch đẳng nhiệt (từ đó có tên là l_V).
- Trong nhiều sách giáo khoa hệ số l_V được kí hiệu là l .

2.1.2. Nhiệt nén đẳng nhiệt l_p

Bây giờ ta biểu diễn độ biến đổi nguyên tố của các hàm trạng thái H và S theo các biến số (T, P) :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (1')$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP, \text{ nghĩa là } dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (2'),$$

theo định nghĩa về nhiệt dung đẳng áp. Đồng nhất thức nhiệt động học có thể được viết khi sử dụng entanpi :

$$dH = TdS + VdP, \text{ nghĩa là } dS = C_p \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right) dP \quad (3')$$

- Bằng cách đồng nhất (1') và (3') ta có :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (4') \text{ và } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (5')$$

Mỗi đại lượng xuất hiện trong (4') và (5') lại là một hệ số nhiệt của chất lỏng nghiên cứu.

$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ là nhiệt dung đẳng áp của chất lưu đồng nhất nghiên cứu.

$l_P = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$ là nhiệt nén đẳng nhiệt.

Các hệ số đó được biểu diễn bằng $J.K^{-1}$ đối với C_P và bằng m^3 đối với l_P .

l_P và C_P là các đại lượng quảng tính.

Chú ý:

• Cách gọi các "hệ số nhiệt" ở đây cũng đúng bởi hệ thức $\delta Q_{thng} = TdS$ dẫn đến $C_P dT = \delta Q_{thng}$ đối với một biến đổi nguyên tố thuận nghịch đẳng áp và $l_P dP = \delta Q_{thng}$ đối với một biến đổi nguyên tố thuận nghịch đẳng nhiệt (từ đó có tên là l_P).

• Hệ số l_P trong nhiều sách giáo khoa được kí hiệu là h hay k . Ta tránh các kí hiệu đó: h để dành cho entanpi riêng và k thường dùng cho hằng số BOLTZMANN, được kí hiệu là k_B .

2.2. Biểu thức vi phân của các hàm trạng thái

Các vi phân của các hàm trạng thái bây giờ có thể được biểu diễn bằng hàm của các biến số (T, V) đối với U, S và F và (T, P) đối với H, S và G .

■ Các biến số (T, V)

Đưa các hệ số nhiệt vào các hệ thức (1) và (2), sau đó lấy vi phân của $F = U - TS$, ta có:

$$dU = C_V dT + (l_V - P) dV, \quad dS = C_V \frac{dT}{T} + l_V \frac{dV}{T} \quad \text{và} \quad dF = -SdT - PdV$$

■ Các biến số (T, P)

Đưa các hệ số nhiệt vào các hệ thức (1') và (2'), sau đó lấy vi phân của $G = H - TS$, ta có:

$$dH = C_P dT + (l_P + V) dP, \quad dS = C_P \frac{dT}{T} + l_P \frac{dP}{T} \quad \text{và} \quad dG = -SdT + VdP.$$

Chú ý:

Các hệ thức của dF và dG là tương ứng với hai cách viết tương đương của đồng nhất thức nhiệt động học mà ta đã gặp ở chương 2.

Vấn đề còn lại là chúng ta sẽ liên hệ bốn hệ số đó với phương trình trạng thái.

2.3. Các hệ thức CLAPEYRON

Định lí SCHWARTZ (x.giáo trình toán học) biểu diễn điều kiện cần và đủ (trong trường hợp của các hàm sử dụng trong giáo trình này) đối với một dạng vi phân hoặc một vi phân toàn phần chính xác.

Các đạo hàm bậc hai chéo nhau của một hàm là bằng nhau bất kể bậc của đạo hàm, và ngược lại dạng vi phân

$$du = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

là một vi phân toàn phần nếu $\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$

Chúng ta sẽ sử dụng định lý này để liên hệ các hệ số nhiệt với phương trình trạng thái. Thực tế, theo hai nguyên lý của nhiệt động học, U, H, F, G và S đều là các hàm trạng thái. Vậy chúng nghiệm đúng định lý trên đây.

2.3.1. Các biến số (T, V)

Năng lượng tự do đã được mang vào bởi việc nghiên cứu các quá trình đẳng tích và đẳng áp. Vậy ta có thể sử dụng nó để biểu diễn hai hệ số nhiệt đầu tiên định nghĩa trước đây.

• Ta biết rằng $dF = -SdT - PdV$. Đối với hàm $F(T, V)$ định lý SCHWARTZ thể hiện bởi hệ thức :

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}{\partial V}\right)_T,$$

Điều đó cho phép ta viết : $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ (1)

Bằng cách sử dụng kết quả của §2.2 ta có thể viết $dS = C_V \frac{dT}{T} + l_V \frac{dV}{T}$

và phương trình (1) trở thành :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{l_V}{T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \text{ nghĩa là } l_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Vậy ta có thể biểu diễn hệ số nhiệt l_V từ hàm trạng thái $f(P, V_m, T) = 0$.

• Bây giờ ta biểu diễn định lý SCHWARTZ đến với hàm entropi :

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\partial V}\right)_T; \text{ nghĩa là } \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial\left(\frac{C_V}{T}\right)}{\partial V}\right)_T,$$

vì rằng $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

Như vậy $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$.

Các hệ thức $l_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ và $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$ là các hệ thức

CLAPEYRON với biến số T và V đối với một chất lưu đồng nhất.

Các hệ thức này cho phép nhận được l_V và sự phụ thuộc vào thể tích của C_V chỉ cần biết duy nhất hàm trạng thái của chất lưu.

Áp dụng 1

Nội năng và entropi

1) Cho biểu thức của l_V và của $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$ đối với :

- khí lí tưởng ;
 - một khí tuân theo phương trình trạng thái $P(V - nb) = nRT$, trong đó b là một hằng số.
- Kết luận

2) Từ đó suy ra các biểu thức của dU và dS theo các biến số (T, V) đối với hai khí đó. Biểu diễn $U(T, V)$ và $S(T, V)$, ta lấy các giá trị U_0 và S_0 với cặp (T_0, V_0) như là trạng thái chuẩn. Giả sử rằng C_V không phụ thuộc T .

1) Đối với khí lí tưởng, áp dụng hệ thức thứ nhất của CLAPEYRON cho ta :

$$l_V = T \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V} \right)}{\partial T} \right)_V = \frac{nRT}{V} = P, \text{ vậy } l_V = P$$

$$\text{Mặt khác } T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 \left(\frac{nRT}{V} \right)}{\partial T^2} \right)_V = 0.$$

Vậy C_V chỉ là hàm của nhiệt độ đối với khí lí tưởng.

Rõ ràng ta tìm được định luật một của JOULE.

$$\bullet \text{ Đối với khí thực : } l_V = T \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V - nb} \right)}{\partial T} \right)_V = \frac{nRT}{V - b} = P,$$

nghĩa là $l_V = P$.

$$\text{Tương tự : } T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 \left(\frac{nRT}{V - nb} \right)}{\partial T^2} \right)_V = 0.$$

Vậy C_V chỉ là hàm của nhiệt độ, và khí đó cũng tuân theo định luật 1 của JOULE.

2) Từ các kết quả trên đây ta suy ra

$$dU = C_V dT \text{ và } dS = C_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T}.$$

Bằng cách tích phân và kể đến các chỉ dẫn ở đầu đề :

- đối với khí lí tưởng :

$$U(T, V) = U_0 + C_V (T - T_0)$$

$$\text{và } S(T, V) = S_0 + C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right);$$

- đối với khí thực :

$$U(T, V) = U_0 + C_V (T - T_0)$$

$$\text{và } S(T, V) = S_0 + C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \frac{V - nb}{V_0 - nb}.$$

2.3.2. Các biến số (T, P)

Entanpi tự do đã được đưa vào bởi việc nghiên cứu quá trình đẳng áp và đẳng nhiệt. Vậy ta sẽ sử dụng nó để biểu diễn hai hệ số nhiệt khác đã được định nghĩa trước đây.

Ta biết rằng $dG = -SdT + VdP$ và mặt khác đối với hàm $G(T, P)$ định lí SCHWARTZ được thể hiện bởi hệ thức :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)}{\partial P} \right)_T,$$

$$\text{điều đó cho phép ta viết } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (1').$$

Bằng cách sử dụng các kết quả của §2.2. ta có thể viết $dS = C_P \frac{dT}{T} + l_P \frac{dP}{T}$

và phương trình (1') trở thành :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{l_P}{T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \text{ nghĩa là } l_P = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Bây giờ ta biểu diễn định luật SCHWARTZ đối với hàm entropi :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)}{\partial P} \right)_T, \text{ nghĩa là } \left(\frac{\partial \left(-\frac{\partial V}{\partial T} \right)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \left(\frac{C_P}{T} \right)}{\partial P} \right)_T,$$

vì rằng $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ và $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$.

Như vậy $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T$

Các hệ thức :

$$l_P = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ và } \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

là các hệ thức CLAPEYRON với biến số T và P đối với một chất lưu đồng nhất.

Các hệ thức đó cho phép nhận được l_P và sự phụ thuộc vào áp suất của C_P mà chỉ cần biết phương trình trạng thái của chất lưu.

Áp dụng 2

Entanpi và entropi

1) Cho biểu thức của l_P và $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T$ đối với :

- khí lí tưởng.
- một khí tuân theo phương trình trạng thái $P(V - nb) = nRT$ trong đó b là một hằng số.

Kết luận

2) Từ đó suy ra các biểu thức của dH và dS theo các biến số (T, P) đối với hai khí đó. Biểu diễn $H(T, P)$ và $S(T, P)$, ta lấy các giá trị H_0 và S_0 , với cặp (T_0, P_0) như là trạng thái chuẩn. Giả sử rằng C_P không phụ thuộc T .

1) Đối với khí lí tưởng : áp dụng hệ thức thứ nhất của CLAPEYRON cho ta :

$$l_P = -T\left(\frac{\partial\left(\frac{nRT}{P}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{nRT}{P} = -V, \text{ nghĩa là } l_P = -V.$$

Mặt khác $T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = T\left(\frac{\partial^2\left(\frac{nRT}{P}\right)}{\partial T^2}\right)_P = 0.$

Vậy C_P chỉ là một hàm của nhiệt độ đối với một khí lí tưởng. Rõ ràng ta lại tìm được định luật hai của JOULE.

- Đối với khí thực :

$$l_P = -T\left(\frac{\partial\left(\frac{nRT}{P} + nb\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{nRT}{P} = nb - V,$$

nghĩa là $l_P = nb - V$.

$$\text{Tương tự } T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = T\left(\frac{\partial^2\left(\frac{nRT}{P} + nb\right)}{\partial T^2}\right)_P = 0,$$

vậy C_P chỉ là hàm của nhiệt độ. Tuy nhiên $l_P + V = nb \neq 0$ và khí không tuân theo định luật hai của JOULE.

2) Ta suy ra các kết quả trước đây :

- đối với khí lí tưởng : $dH = C_P dT$;
- đối với khí thực : $dH = C_P dT + nb dP$

Ngoài ra $dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$ bất kể là khí gì.

Như vậy bằng cách tích phân và kể đến các chỉ dẫn của đầu đề ta có :

- đối với khí lí tưởng :

$$H(T, P) = H_0 + C_P(T - T_0)$$

$$\text{và } S(T, P) = S_0 + C_P \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) ;$$

- đối với khí thực

$$H(T, P) = H_0 + C_P(T - T_0) + nb(P - P_0)$$

$$\text{và } S(T, P) = S_0 + C_P \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{P}{P_0}\right).$$

Chú ý :

Đối với khí thứ hai H là hàm của P ; khí đó không tuân theo định luật hai của JOULE (chỉ khí lí tưởng tuân theo hai định luật của JOULE, x. các áp dụng 1 và 4).

2.4. Hệ thức MAYER

Vì phân entropi theo các biến số (T, V) ta được :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + l_V \frac{dV}{T}$$

Mặt khác, V là một hàm của T và P , vì rằng đối với một chất lưu đồng nhất chỉ có hai thông số là độc lập (chất lưu đó nghiệm đúng phương trình trạng thái $f(P, V_m, T) = 0$) nghĩa là :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\text{từ đó : } dS = \left(\frac{C_V}{T} + \frac{l_V}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dT + \frac{l_V}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP.$$

Bằng cách đồng nhất với biểu thức của dS theo biến số (T, P) :

$$dS = C_P \frac{dT}{T} + l_P \frac{dP}{T},$$

ta nhận được một hệ thức liên hệ C_P và C_V , nó tổng quát hóa hệ thức đã gặp trước đây đối với một khí lí tưởng.

Đối với một chất lưu đồng nhất hiệu giữa nhiệt dung đẳng áp và nhiệt dung đẳng tích được cho bởi hệ thức MAYER : $C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$.

Đối với khí lí tưởng, ta tìm được $C_P - C_V = R$ (x. áp dụng 3). Ta sẽ chứng tỏ trong bài tập 2 rằng hệ thức MAYER cũng có thể viết :

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T.$$

Biểu thức này kéo theo nhiều dẫn giải :

- đại lượng $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ là âm đối với mọi vật tinh khiết đã biết, vì vậy lượng

$C_P - C_V$ là luôn luôn dương và C_P luôn luôn lớn hơn C_V .

- khi T tiến đến 0 K, hai nhiệt dung có cùng giới hạn (điều này tương ứng với vật rắn tinh khiết) ;

- C_P bằng C_V lúc $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0$, nghĩa là khi thể tích riêng của một vật

tinh khiết có một cực trị theo hàm của nhiệt độ. Như vậy dưới áp suất 1 bar ở nhiệt độ 4° C nước lỏng có một cực đại của khối lượng riêng (nghĩa là một cực tiểu của thể tích riêng) và đối với nhiệt độ đó $C_P = C_V$.

Áp dụng 3

Hệ thức MAYER đối với khí lí tưởng

Biểu diễn hệ thức MAYER đối với khí lí tưởng và đối với khí nghiên cứu trong các áp dụng 1 và 2.

- Đối với khí lí tưởng, $T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \frac{nR}{P} \frac{nR}{V} = nR$,

nghĩa là $C_{P,m} - C_{V,m} = R$, đó là hệ thức MAYER.

- Đối với khí thực có phương trình trạng thái $P(V - nb) = nRT$:

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = T \frac{nR}{P} \frac{nR}{V - nb} = nR.$$

Đối với khí này ta tìm thấy cùng kết quả như đối với khí lí tưởng.

► Để luyện tập : bài tập 2.

2.5. Kết luận

Ta đã chứng tỏ rằng biết phương trình trạng thái và hàm $C_P(T)$ cho phép nhận được mọi hàm trạng thái của chất lưu :

- hệ thức MAYER cho phép xác định C_V ;
- hai hệ thức đầu tiên của CLAPEYRON cho l_V và $C_V(V)$;
- hai hệ thức tiếp theo cho l_P và $C_P(P)$;
- các kết quả của §2.2. cho các vi phân của mọi hàm trạng thái của chất lưu.

3 Áp dụng cho các dẫn khí

Ta sẽ quan tâm đến việc áp dụng các kết quả trên đây cho dẫn khí JOULE - GAY - LUSSAC và dẫn khí JOULE - THOMSON mà các đặc trưng của chúng đã được nghiên cứu (x. H-Prépa, *Nhiệt động học, năm thứ 1, chương 5*).

3.1. Dẫn khí JOULE – GAY-LUSSAC

Xét một chất lưu chịu một dẫn khí nguyên tố JOULE-GAY-LUSSAC (h.5).

Quá trình dẫn đó là đẳng năng lượng : $dU = 0$, và ta biết rằng :

$$dU = C_V dT + (l_V - P)dV \text{ với } l_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

Nghĩa là đối với dẫn khí đó :

$$C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV = 0$$

Vậy định luật về sự biến thiên của nhiệt độ tương ứng với quá trình đó được cho bởi :

$$dT = -\frac{P}{C_V} \left[\frac{T}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - 1 \right] dV$$

Hệ số $\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ đặc trưng cho độ biến thiên tương đối của áp suất theo

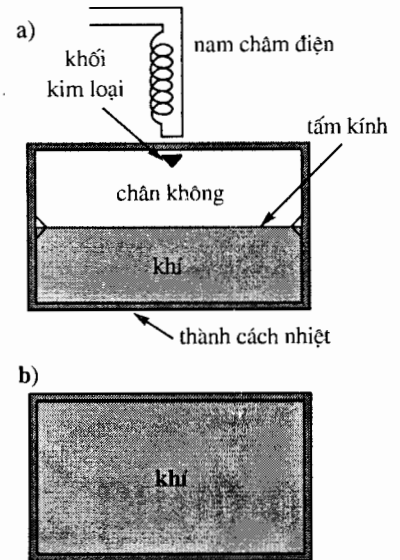
nhiệt độ đối với một biến đổi nguyên tố đẳng tích, đó là một đặc trưng nhiệt đàn hồi của chất lưu nghiên cứu : ta kí hiệu nó bằng β . Đại lượng này có thể thu nhận được về mặt thực nghiệm nhờ các nghiên cứu được nhắc đến ở §1.1.

Đối với một dẫn khí nguyên tố của JOULE - GAY - LUSSAC, độ biến thiên nhiệt độ của một chất lưu đồng nhất được cho bởi :

$$dT = -\frac{P}{C_V} (\beta T - 1) dV,$$

trong đó $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ là hệ số nén đẳng tích của chất lưu.

Như vậy việc đo đạc thực nghiệm độ biến thiên nhiệt độ trong một quá trình dẫn như vậy cho phép khẳng định (hoặc phủ định) các kết quả lí thuyết hoặc thực nghiệm nhận được bằng cách khác đối với chất lưu.



H.5. Nguyên lí của dẫn khí JOULE – GAY-LUSSAC.

a) Khi mở mạch nam châm điện, khối kim loại rơi xuống và làm vỡ tấm kính. Hệ cô lập sẽ biến đổi với việc tăng S .

b) Sự biến đổi sẽ kết thúc khi khí chiếm toàn bộ thể tích cung cấp cho nó. Lúc đó S là cực đại.

Áp dụng 4

Khí lí tưởng và khí VAN DER WAALS

1) Xác nhận rằng độ biến thiên nhiệt độ của một dân khí như vậy là bằng không đối với khí lí tưởng.

2) Xét một khí nghiệm đúng phương trình VAN DER WAALS với :

$$a = 0,138 \text{ J.m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 3,18 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{V,m} = 20,8 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Năm mol khí đó chịu một quá trình dân đẳng năng lượng từ thể tích $V_1 = 20 \text{ dm}^3$ đến thể tích $5V_1$. Tính độ biến thiên nhiệt độ tương ứng.

1) Không khó khăn ta nhận thấy rằng $\beta = \frac{1}{T}$

đối với khí lí tưởng, điều đó cho ta $\Delta T = 0$.

Kết quả này ta đã biết và được mở rộng cho mọi khí tuân theo định luật thứ nhất của JOULE.

Chú ý:

Như vậy khí nghiệm cứu trong các áp dụng trước đây ($P(V - nb) = nRT$) tuân theo định luật này,

hệ số β của khí đó bằng $\frac{1}{T}$ và độ biến thiên

nhiệt độ xảy ra là bằng không.

2) Ta biểu diễn P sau đó tính β :

$$P = \frac{nRT}{V-b} - \frac{n^2a}{V^2} \text{ và } \beta = \frac{1}{T} \left(P + \frac{n^2a}{V^2} \right) = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{n^2a}{PV^2} \right).$$

Sử dụng hệ thức đã chứng minh trước đây cho ta :

$$dT = -\frac{P}{C_V} \frac{n^2a}{PV^2} dV = -\frac{na}{C_{V,m}} \frac{dV}{V^2}$$

và giả sử $C_{V,m}$ là hằng số bằng cách tích phân ta được :

$$\Delta T = \frac{na}{C_{V,m}} \Delta \left(\frac{1}{V} \right).$$

Áp dụng bằng số: $\Delta T = -1,33 \text{ K}$.

3.2. Dẫn khí JOULE - THOMSON

3.2.1. Biểu thức của dT

Xét một chất lưu chịu một quá trình dân JOULE - THOMSON, nghĩa là đẳng entanpi (h.6).

Với một quá trình dân nguyên tố $dH = 0$, mà $dH = C_P dt + (l_P + V)dP$,

$$\text{với } l_P = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

$$\text{Vậy đối với quá trình dân đó, } 0 = C_P dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \right] dP.$$

Độ biến đổi của nhiệt độ tương ứng của quá trình đó như vậy sẽ là :

$$dT = \frac{V}{C_P} \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - 1 \right] dP.$$

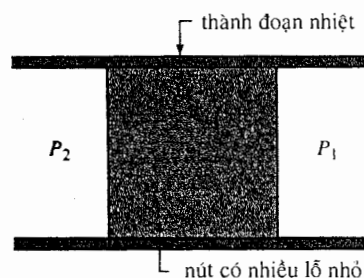
Hệ số $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ đặc trưng cho độ biến thiên tỉ đối của thể tích theo nhiệt độ

đối với một biến đổi nguyên tố đẳng áp. Cũng như β , đó là một hệ số nhiệt dân hồi của chất lưu nghiệm cứu, có thể nhận được bằng thực nghiệm.

Đối với một quá trình dân nguyên tố của JOULE - THOMSON độ biến thiên nguyên tố của nhiệt độ của một chất lưu đồng nhất được cho bởi :

$$dT = \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1) dP,$$

trong đó $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ là hệ số dân đẳng áp của chất lưu.



H.6. Nguyên lí dân khí JOULE-THOMSON. $P_2 > P_1$.

3.2.2. Nhiệt độ 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 , có thể dương hay âm tùy theo dấu của $\alpha T - 1$.

Nếu khí bị dẫn đầu tiên ở nhiệt độ T mà $T < \frac{1}{\alpha}$, độ biến thiên nhiệt độ quan

sát được trong quá trình dẫn đó là âm và điều đó xảy ra rõ ràng là một quá trình làm lạnh khí. Nếu không, khí sẽ nóng lên trong quá trình dẫn. Nhiệt độ T_i ứng với $\mu = 0$ được gọi là nhiệt độ đảo của khí nghiên cứu.

► Để luyện tập : bài tập 5.

Chú ý:

Đối với khí lí tưởng $\mu = 0$ vì rằng khí đó tuân theo định luật hai của JOULE : entanpi của nó chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

Sự giảm nhiệt độ đó đối với $T < T_i$ được gọi là hiệu ứng JOULE - THOMSON. Hiệu ứng đó có lợi ích thực tiễn quan trọng có tính chất lịch sử : các quá trình hóa lỏng khí đã nhận được bằng cách sử dụng hiệu ứng đó (N_2 và O_2 vào năm 1883, H_2 năm 1898 và cuối cùng He vào năm 1908).

Mặt khác, việc áp dụng thực tiễn các nhiệt độ thấp rất phong phú.

Hình 7 cho tình trạng tiến triển của các nghiên cứu tiến hành trong hơn một thế kỉ để nhận được các nhiệt độ rất thấp. Trong bảng đó chỉ nêu các giai đoạn chủ yếu.

Năm	Người nghiên cứu	Nước	Phương pháp thực hiện	T
1852	JOULE - THOMSON	Anh	Làm lạnh CO_2 bằng cách dẫn từ 2 đến 1 bar ở entanpi không đổi. Nhiệt độ $-0,26^\circ C$ đó bản thân nó không có gì là đặc biệt nhưng phương pháp thực hiện đó đã cho phép tiến hành ba thí nghiệm dưới đây.	$-0,26^\circ C$
1883	WROBLEWSKI OLSZEWSKI	Ba lan	Sử dụng hiệu ứng JOULE - THOMSON để hóa lỏng diazot và dioxy	77,3K
1898	DEWAR	Anh	Sử dụng hiệu ứng JOULE - THOMSON để hóa lỏng dihidrô	20,4K
1908	KAMMERLINGH-ONNES	Hà lan	Sử dụng hiệu ứng JOULE - THOMSON để hóa lỏng heli	4,2K
1926	DEBYE	Hà lan	Làm hóa hơi heli lỏng dưới áp suất thấp	0,84K
1933	GIAUQUE MAC DOUGALL	Canada Mỹ	Khử từ đoạn nhiệt xuytnphat gadôli	0,25K
1950	Phòng thí nghiệm KAMMERLINGH-ONNES	Hà lan	Cùng phương pháp như trên với nitrat xêri và nitrat manhê	10mK
1956	KURTI SIMON	Anh	Khử từ các chất có các tính chất thuận từ do spin hạt nhân của chúng. Nhiệt độ này chỉ có thể duy trì được một số phút.	20 μ K
1983	FROSSATI	Mỹ	Làm lạnh hỗn hợp $^3He/^4He$ và nhận được "sự lạnh liên tục" ngược với việc nhận được "các cao điểm lạnh" như các kĩ thuật trước kia.	2mK

H.7. Sự tiến triển của các nghiên cứu để nhận được các nhiệt độ rất thấp.

Các nghiên cứu hiện nay đang hướng tới việc sử dụng laser để làm chậm các nguyên tử bởi một chùm photon ; như vậy người ta hi vọng sẽ đạt được các nhiệt độ cỡ nanôkenvin.

Kĩ thuật khử từ đoạn nhiệt sẽ được mô tả trong chương 5.

Cần chú ý là ngoài các lợi ích về mặt lí thuyết, các thí nghiệm đó có một tác động mạnh đối với các lĩnh vực khác nhau của vật lí và kĩ thuật.

- vận chuyển khí hóa lỏng.

• tính siêu dẫn của một số chất và rất nhiều áp dụng của chúng trong điện tử học và từ học.

• việc khám phá các tính chất đặc biệt như tính siêu chảy của heli.

Giải Nobel về Vật lý năm 1996 đã được trao cho ba nhà nghiên cứu Mĩ D. LEE ; R. RICHARDSON và D. OSHEROFF do phát minh của họ về tính siêu chảy của heli - 3. Thí nghiệm chứng minh tính chất kỳ lạ đó đã được thực hiện ở nhiệt độ 2mK. Tính siêu chảy của heli - 4 cũng đã được biết từ những năm 1930. Nó đã mang lại cho nhà bác học Nga Piotr KAPITZA giải Nobel năm 1978 và đã được nhà bác học Mĩ Richard D. FEYNMANN giải thích vào những năm 1960 (giải Nobel cho các công trình về vật lý lượng tử của ông vào năm 1965).

4 Các hàm đặc trưng $F(T, V)$ và $G(T, P)$ của một chất lưu

Ở năm thứ nhất ta đã nhấn mạnh rằng hàm entropi biểu diễn theo các biến số (U, V) là một hàm đặc trưng của chất lưu nghiên cứu : biết hàm $S(U, V)$ cho phép ta xác định hoàn toàn một chất lưu (biểu thức của hàm trạng thái và nội năng của nó).

4.1. Ví dụ về khí lí tưởng đơn nguyên tử

Chúng ta đã đặc biệt chứng minh kết quả đó đối với khí lí tưởng đơn nguyên tử bằng cách áp dụng biểu thức của entropi $S(U, V)$ và đồng nhất thức nhiệt động học :

$$dU = TdS - PdV$$

Áp dụng 5

Hàm đặc trưng $S(H, P)$

Chứng minh rằng đối với một khí lí tưởng đơn nguyên tử, hàm :

$$S(H, P) = S_0 + \frac{5nR}{2} \ln \frac{H}{H_0} - nR \ln \frac{P}{P_0}$$

là một hàm đặc trưng của chất lưu.

Ta có thể nhận được các thông tin gì ? So sánh với các kết quả nhận được từ $S(U, V)$ và kết luận.

Vi phân S :

$$dS = \frac{5nR}{2} \frac{dH}{H} - nR \frac{dP}{P},$$

và đồng nhất với đồng nhất thức nhiệt động học biểu diễn theo các biến số S và P , nghĩa là $dH = TdS + VdP$.

Ta nhận được :

• một mặt $-\frac{V}{T} = -\frac{nR}{P}$ nghĩa là phương trình trạng thái $PV = nRT$;

• mặt khác $H = \frac{5}{2} nRT$, nghĩa là biểu thức của entanpi của khí lí tưởng đơn nguyên tử.

Một phép tính tương tự thực hiện từ $S(U, V)$ dẫn đến phương trình trạng thái và biểu thức của U . Nhưng rõ ràng là các thông tin nhận được bởi phương pháp này hoặc phương pháp kia trong hai phương pháp đó là hoàn toàn tương đương : định nghĩa của $H = U + pV$ và biết phương trình trạng thái cho phép chuyển qua lại giữa U và H . Cuối cùng khi biết S, H và U , cũng có thể chuyển qua lại giữa F và G .

Thực tế các kết quả trước đây cũng như các kết quả của năm thứ nhất chứng tỏ rằng biết $U(S, V)$ kết hợp với đồng nhất thức nhiệt động học $dU = TdS - pdV$ xác định hoàn toàn chất lưu. Cũng tương tự đối với $H(S, P)$ và $dH = TdS + VdP$.

Tuy nhiên trong mỗi trường hợp có xuất hiện hàm entropi không thể đo được bằng thực nghiệm ; rõ ràng làm việc với các biến đo đạc được là tốt hơn. Mà F và G đã được xây dựng từ cặp biến (T, V) đối với F và (T, P) đối với G !

Entanpi tự do của khí lí tưởng đơn nguyên tử được cho bởi biểu thức :

$$G = \frac{5}{2} nR \left(T - T_0 - T \ln \frac{T}{T_0} + \frac{2}{5} T \ln \frac{P}{P_0} \right) + H_0 - TS_0$$

trong đó H_0 và S_0 là entanpi và entropi của hệ ở nhiệt độ T_0 dưới áp suất P_0 . Vì phân biểu thức đó :

$$dG = dT \left(-\frac{5}{2} nR \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{P}{P_0} - S_0 \right) + nRT \frac{dP}{P}$$

và đồng nhất dG với biểu thức của đồng nhất thức nhiệt động học :

$$dG = -SdT + VdP$$

Ta nhận được :

- một mặt, $V = \frac{nRT}{P}$ là phương trình trạng thái của khí ;

- mặt khác, $S = S_0 + \frac{5}{2} nR \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0}$;

- cuối cùng, việc sử dụng $H = G + TS$ dẫn đến $H = H_0 + 5nRT$.

G , H và S cũng như phương trình trạng thái đều biết và chất lưu là hoàn toàn xác định.

► **Để luyện tập : bài tập 4.**

4.2. Mở rộng cho một chất lưu bất kì

Việc nghiên cứu trước đây đối với khí lí tưởng chứng tỏ rằng các hàm F và G là bổ ích do hai nguyên nhân :

- các cặp biến số của các hàm đó không còn chứa entropi nữa, mà chỉ là các biến T , P và V có thể đo đạc được bằng thực nghiệm ;
- trong mỗi trường hợp, việc sử dụng các hàm đặc trưng cho phép có được hàm entropi hoặc bằng các biến (T, V) hoặc bằng các biến (T, P) .

Ta sẽ công nhận sự mở rộng các kết quả trên đây.

Các hàm $F(T, V)$ và $G(T, P)$ là các hàm đặc trưng của chất lưu nghiên cứu ; biết hàm này hoặc hàm kia trong hai hàm đó cho phép mô tả hoàn toàn chất lưu.

- Sử dụng $F(T, V)$ và đồng nhất thức nhiệt động học :

$$dF = -SdT - PdV$$

cho phép nhận được phương trình trạng thái của chất lưu và hàm $S(T, V)$.

- Sử dụng $G(T, P)$ và đồng nhất thức nhiệt động học :

$$dG = -SdT + VdP$$

cho phép nhận được phương trình trạng thái của chất lưu và hàm $S(T, P)$.

Như vậy biết một hàm đặc trưng nào đó cho phép xác định hoàn toàn sự hoạt động của chất lưu nghiên cứu.

Chú ý : Điều quan trọng phải chú ý là việc nghiên cứu thực hiện ở đây đối với một chất lưu đồng nhất có thể được mở rộng cho các hệ khác : ta luôn có thể xây dựng một hàm trạng thái đặc trưng của hệ liên quan và hàm đó được thể hiện bằng một bộ các biến số thích hợp nhất đối với bài toán nghiên cứu. Các bài tập 7, 8 và 9 sẽ làm sáng tỏ kết quả đó.

4.3. Xây dựng các hàm F và G

Do các hàm đó là đặc biệt bổ ích cho việc nghiên cứu và sử dụng, ta sẽ chỉ rõ cách nhận được các hàm đó.

■ Từ phương trình trạng thái

Ta viết đồng nhất thức nhiệt động học đối với G : $dG = -SdT + Vdp$ và chú ý rằng $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$.

Nếu ta có phương trình trạng thái của chất lưu nghiên cứu, ta có thể biểu diễn V theo hàm của T và P , sau đó tích phân phương trình đạo hàm riêng đối với P ở nhiệt độ không đổi.

Ta lấy ví dụ một khí lí tưởng đối với nó $V = \frac{nRT}{P}$; lúc đó $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{nRT}{P}$

và tích phân ta được :

$$G(T, P) = \Gamma(T, P_0) + nRT \ln \frac{P}{P_0}$$

trong đó P_0 là một áp suất chuẩn của hệ ở nhiệt độ T và $\Gamma(T, P_0)$ là một hàm chỉ phụ thuộc T , nó là kết quả của việc tích phân : nó biểu diễn entanpi tự do chuẩn của hệ ở nhiệt độ T .

Biểu thức đó của G là biểu thức cơ bản của nhiệt động hóa học, vì rằng các entanpi tự do của mol (hoặc các thể hóa học : μ) của các thành phần của một hợp chất sẽ được xây dựng nên từ biểu thức đó (x. *H-Prépa, Nhiệt động hóa học, năm thứ 2*). Áp suất chuẩn lúc đó là áp suất tiêu chuẩn $P^0 = 1 \text{ bar}$.

Chú ý : Độc giả sẽ xác nhận rằng lập luận tương tự cũng dẫn đến biểu thức của năng lượng tự do của một khí lí tưởng $F(T, V) = \Phi(T, V_0) - nRT \ln \frac{V}{V_0}$,

trong đó $\Phi(T, V_0)$ là năng lượng tự do chuẩn ở nhiệt độ T .

Vậy phương trình trạng thái cho phép xây dựng riêng biệt F hoặc G . Các biểu thức tương ứng là đầy đủ nếu ta chỉ quan tâm đến các biến đổi của F hay của G đối với một hệ biến đổi đơn nguồn (thực tế các số hạng $\Phi(T, V_0)$ và $\Gamma(T, P_0)$ sẽ biến mất khi lấy hiệu giữa trạng thái đầu và trạng thái cuối).

■ Từ entropi

Để làm đầy đủ cách xây dựng trên đây ta cần phải biết $S(T, V)$ hoặc $S(T, P)$

và sử dụng $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ hoặc $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$. Tích phân phương trình này

sẽ cho biểu thức đầy đủ của F hoặc của G .

Như vậy, đối với khí lí tưởng do $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$:

$$-S = \frac{d\Gamma(T)}{dT} + nR \ln \frac{P}{P_0}$$

Mà $S = S_0 + C_P \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0}$, vậy $\frac{d\Gamma(T)}{dT} = -S_0 - nR \ln \frac{T}{T_0}$; tích

phân dẫn đến $G = C_P(T - T_0) - C_P T \ln \frac{T}{T_0} + nRT \ln \frac{P}{P_0} + H_0 - TS_0$,

trong đó H_0 và S_0 là entanpi và entropi của hệ ở nhiệt độ T_0 dưới áp suất P_0 (kết quả này giả sử rằng C_P là hằng số trong vùng nhiệt độ và áp suất nghiên cứu)

Chú ý : Việc nhận được biểu thức của S đối với các hệ khác với khí lí tưởng luôn luôn là một vấn đề phức tạp. Tuy nhiên cần chú ý rằng trong một số trường hợp các nghiên cứu thống kê cho phép bằng phương pháp độc lập ở nghiên cứu trước đây tìm được các hàm trạng thái của một hệ nhiệt động đặc biệt là năng lượng tự do F . Một nghiên cứu so sánh nhiệt động học vĩ mô và nhiệt động học thống kê lúc đó tỏ ra rất bổ ích.

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI

- Mọi chất khí có thể được biểu diễn bởi một phương trình trạng thái thể hiện sự sai biệt trong cách hoạt động thực nghiệm của nó so với khí lí tưởng :

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + BP + CP^2 + \dots$$

- Các loại phương trình trạng thái khác nhận được bằng cách phân tích ở mức độ vi mô các tương tác phân tử. Phương trình được sử dụng thường xuyên nhất là phương trình VAN DER WALLS :

$$\left(P + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Giá trị của các hệ số a và b là kết quả của việc tính gần đúng vừa thực nghiệm vừa lí thuyết của chất lưu.

■ CÁC HỆ SỐ NHIỆT

- $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ là nhiệt dung của chất lưu đồng nhất nghiên cứu ở thể tích

không đổi và $l_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ là nhiệt dẫn nở đẳng nhiệt của nó.

Các hệ số đó được biểu diễn bằng J.K^{-1} đối với C_V và bằng Pa đối với l_V .

l_V là một đại lượng cường tính trong khi C_V là một đại lượng quảng tính.

- $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ là nhiệt dung của chất lưu đồng nhất nghiên cứu ở áp suất

không đổi và $l_P = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$ là nhiệt do nén đẳng nhiệt.

Các hệ số đó được biểu diễn bằng J.K^{-1} đối với C_P và bằng m^3 đối với l_P .

l_P và C_P là các đại lượng quảng tính.

■ BIỂU THỨC VI PHÂN CỦA CÁC HÀM TRẠNG THÁI

- $dU = C_V dT + (l_V - P)dV$, $dS = C_V \left(\frac{dT}{T} \right) + l_V \left(\frac{dV}{T} \right)$, và $dF = -SdT - PdV$.

- $dH = C_P dT + (l_P + V)dP$, $dS = C_P \left(\frac{dT}{T} \right) + l_P \left(\frac{dP}{T} \right)$, và $dG = -SdT + VdP$.

■ CÁC HỆ THỨC CLAPEYRON

- Các hệ thức $l_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ và $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V$ là các hệ thức CLAPEYRON với các biến số T và V đối với một chất lưu đồng nhất.

• 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 số T và P đối với một chất lưu đồng nhất.

■ HỆ THỨC MAYER

Đối với một chất lưu đồng nhất, hiệu của các nhiệt dung đẳng áp và nhiệt dung đẳng tích được cho bởi hệ thức MAYER.

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Hệ thức này là luôn luôn dương.

■ DẪN NỞ CỦA CHẤT LƯU

• Dẫn nở JOULE - GAY - LUSSAC

Đối với một dẫn nở nguyên tố JOULE - GAY - LUSSAC, độ biến thiên nhiệt độ của một chất lưu đồng nhất được cho bởi :

$$dT = \left(-\frac{P}{C_v} \right) (\beta T - 1) dV,$$

trong đó $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ là hệ số nén đẳng tích của chất lưu.

• Dẫn nở JOULE - THOMSON

Đối với một dẫn nở nguyên tố JOULE - THOMSON, độ biến thiên nhiệt độ của một chất lưu đồng nhất được cho bởi :

$$dT = \left(\frac{V}{C_p} \right) (\alpha T - 1) dP,$$

trong đó $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ là hệ số dẫn nở đẳng áp của chất lưu.

■ CÁC HÀM ĐẶC TRƯNG

- Các hàm $F(T, V)$ và $G(T, P)$ là các hàm đặc trưng của chất lưu nghiên cứu : biết hàm này hoặc hàm khác trong các hàm đó cho phép mô tả hoàn toàn chất lưu đó.
- Việc sử dụng $F(T, V)$ và đồng nhất thức nhiệt động học $dF = -SdT - PdV$ cho phép nhận được phương trình trạng thái của chất lưu và hàm $S(T, V)$.
- Việc sử dụng $G(T, P)$ và đồng nhất thức nhiệt động học $dG = -SdT + VdP$ cho phép nhận được phương trình trạng thái của chất lưu và hàm $S(T, P)$.
- Như vậy biết một hàm đặc trưng nào đó sẽ xác định hoàn toàn hoạt động của chất lưu nghiên cứu.

Bài tập

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

Các bài tập 1 và 2 cho phép làm quen với việc sử dụng các đạo hàm riêng trong nhiệt động học.

1 Các hệ thức CLAPEYRON với các biến số (T, P)

Tìm lại hai hệ thức CLAPEYRON với các biến số (T, P) bằng cách sử dụng vi phân của entanpi (và vi phân của entropi) thay cho vi phân của entanpi tự do.

2 *Hệ thức MAYER

1) Chứng minh rằng đối với một chất lưu nào đó được mô tả bởi một phương trình trạng thái $f(P, V, T) = 0$ thì :

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

2) Từ đó với việc sử dụng hệ thức MAYER suy ra rằng hiệu của $C_P - C_V$ có thể được viết :

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Kết luận

3) Từ đó suy ra một biểu thức của $C_P - C_V$ theo hàm của T, V, α và χ_T .

3 Dẫn nở JOULE - THOMSON của một khí gồm các phân tử cứng hình cầu

Trong bài tập này ta quan tâm đến một chất khí mô tả bởi phương trình trạng thái $P(V - nb) = nRT$ với $b = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Khí chịu một quá trình dẫn nở JOULE - THOMSON từ áp suất $P_1 = 5 \text{ bar}$ đến $P_2 = 1 \text{ bar}$.

1) Cho biểu thức của hệ số JOULE - THOMSON đối với khí đó.

2) Tính độ biến thiên nhiệt độ gây bởi quá trình dẫn khí đó.

Cho $C_{P,m} = 36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

3) Đánh giá độ biến thiên entropi của mol khí trong sự dẫn khí đó ($T_1 = 300 \text{ K}$).

4 Năng lượng tự do của một khí lí tưởng

Chứng minh rằng biểu thức của năng lượng tự do đối với một khí lí tưởng đơn nguyên tử :

$$F(T, V) = \frac{3}{2} nR \left((T - T_0) - T \ln \frac{T}{T_0} + \frac{2}{3} T \ln \frac{V}{V_0} \right) + U_0 - TS_0$$

cho phép tìm lại được phương trình trạng thái cũng như các hàm $S(T, V)$ và $U(T)$.

5 *Entanpi của một khí gồm các phân tử cứng hình cầu. Tính không bền

A) Entanpi tự do, hàm đặc trưng

Entanpi tự do của một khí với phân tử cứng hình cầu được mô tả theo các biến số (T, P) :

$$G = H_0 - TS_0 + C_P(T - T_0) - C_P T \ln \frac{T}{T_0} + nRT \ln \frac{P}{P_0} + nb(P - P_0)$$

Tìm lại biểu thức của $S(T, P)$ và $H(T, P)$ của khí đó cũng như phương trình trạng thái. Ta thừa nhận rằng nhiệt dung đẳng áp C_P là không đổi trong phạm vi nghiên cứu.

B) Sự sai lệch so với khí lí tưởng, tính không bền

1) Sử dụng phương trình trạng thái xác định trên đây và đồng nhất thức nhiệt động học chứng minh rằng ta có thể biểu diễn entanpi tự do của khí đó dưới dạng $G = \Gamma(T) + nRT \ln f$, trong đó f là một hàm của T và P sẽ được biểu diễn và $\Gamma(T)$ là một hàm của T mà ta sẽ không tìm cách nêu rõ.

2) Bằng cách nghiên cứu khí lí tưởng kết hợp, chứng minh rằng entanpi tự do của khí lí tưởng có thể có dạng :

$$G_{GP}(T, P) = G_{GP}(T, P_0) + nRT \ln \frac{P}{P_0}$$

Ta có thể chọn áp suất chuẩn nào đối với khí lí tưởng ? Trạng thái chuẩn của khí lúc đó là trạng thái nào ?

3) Từ đó suy ra rằng bằng cách chọn chuẩn trạng thái chuẩn của khí đối với các phân tử cứng hình cầu, độ không bền vững f có thể được đặt dưới dạng $f = \gamma P$, hệ số γ thể hiện sự sai lệch so với khí lí tưởng.

SỬ DỤNG VỐN KIẾN THỨC

6 *Nghiên cứu một khí VAN DER WALLS

Ta quan tâm đến khí O_2 được mô tả trong các điều kiện thực nghiệm được chọn bởi phương trình VAN DER WALLS với $10^3 a = 138 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$ và $10^5 b = 3,18 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Hai phần của bài tập này là độc lập nhau.

A) Hàm trạng thái với các biến (T, V) - Sự làm lạnh đẳng entrôpi

1) Biểu diễn hệ số nhiệt l_V đối với một khí VAN DER WALLS theo hàm của P, V, n và a .

2) Chứng minh rằng nhiệt dung mol của khí C_V không phụ thuộc thể tích.

3) Từ các câu hỏi trên đây suy ra các biểu thức của các vi phân dU và dS với các biến số (T, V) .

4) Thực hiện một sự giãn nở đẳng entrôpi của 2 mol khí đó từ trạng thái ban đầu $(T_1 = 450K, V_1 = 0,1dm^3)$ đến trạng thái cuối $V_2 = 0,2dm^3$.

Tính độ biến thiên nhiệt độ tương ứng (lấy $\frac{R}{C_{V,m}} = 0,4$).

B) Hiệu ứng JOULE - THOMSON

Xét một mol khí trên đây.

1) Biểu diễn hệ số giãn nở đẳng áp α dưới dạng :

$$\alpha = \frac{1}{T} f(T, V)$$

2) Từ đó suy ra biểu thức của hệ số làm lạnh (hoặc làm nóng) đẳng entanpi μ đối với một khí VAN DER WALLS.

3) Cho biểu thức của nhiệt độ đảo T_i của khí đó theo hàm của V, a, b và R . Cho biểu thức bằng số của $T_i = f(V)$ đối với điôxy.

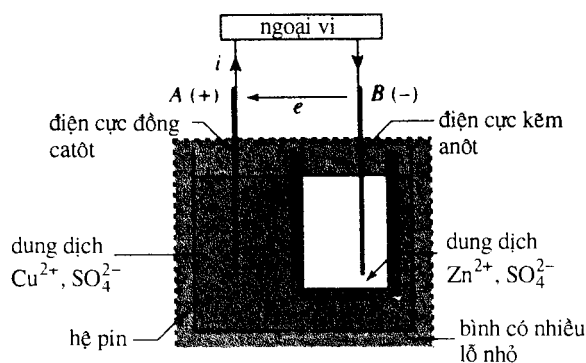
4) Vẽ đường cong $PV = f(P)$ đối với khí đó khi $T = T_i$. Kết luận về hai miền phân cách bởi đường cong đó.

Đến đây, ta đã trình bày các trường hợp của các chất lưu. Trong các bài tập tiếp theo người ta sẽ quan tâm đến các hệ khác. Sự khái quát hóa các hàm năng lượng tự do và entanpi tự do cho phép nghiên cứu chúng bằng phương pháp nhiệt động.

7 *Nghiên cứu một pin điện hóa

Cho một pin DANIEL được biểu diễn dưới đây :

$Cu_{(s)} / Cu^{2+}, 1 \text{ mol.L}^{-1}; SO_4^{2-}, 1 \text{ mol.L}^{-1} // Zn^{2+}, 1 \text{ mol.L}^{-1}; SO_4^{2-}, 1 \text{ mol.L}^{-1} / Zn_{(s)}$.



Kí hiệu A là điện cực đồng và B là điện cực kẽm. Mốc dương (tương ứng với catốt, điện cực mà ở đó thực hiện sự khử) là ở A : $V_A > V_B$.

Ta kí hiệu i là dòng điện cung cấp bởi pin. Suất điện động của pin đó lúc nó không hoạt động ($i = 0$) được cho bởi :

$$(V_A - V_B)_{i=0} = e = 1,072[1 - 1,6 \cdot 10^{-4}(\theta - 15)]$$

với θ bằng $0^\circ C$ và e bằng V .

1) Gọi dq là lượng điện tích cung cấp bởi pin trong thời gian dt : $dq = idt$.

Chứng minh rằng nếu cường độ dòng điện i chạy trong mạch bé, năng lượng điện nhận được bởi "hệ pin" từ môi trường ngoài trong khoảng thời gian dt được cho bởi biểu thức :

$$\delta W_{\text{điện}} = -edq$$

Từ đó suy ra biểu thức của công tổng cộng nhận được bởi pin trong thời gian dt .

2) Ta kí hiệu T nhiệt độ của pin. Giả sử F là năng lượng tự do của pin đó. Ngoài ra giả sử rằng quá trình biến đổi điện hóa là đẳng tích, chứng minh rằng $dF = edq - SdT$.

3) Biến đổi xảy ra ở nhiệt độ không đổi $\theta = 25^\circ C$, xác định độ biến đổi của năng lượng tự do của pin đối với một phản ứng điện hóa định lượng.

ΔF biểu diễn cái gì ? cho $\theta = 96500C$.

4) Bằng cách sử dụng câu hỏi 2) chứng minh

$$\Delta U = \Delta F - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{q,V}$$

Từ đó suy ra giá trị của ΔU . Độ biến thiên đó biểu diễn cái gì ?

5) Giả sử rằng pin đó được nối với một bình điều nhiệt ở nhiệt độ T (nhiệt độ của pin). Các trao đổi nhiệt được thực hiện theo chiều nào khi pin hoạt động ?

8 ** Nghiên cứu một thanh kim loại

Xét một thanh kim loại chịu kép. Ta sẽ chứng tỏ rằng loại hệ này có thể được biểu diễn tương tự với các ví dụ đã nghiên cứu.

Trong mẫu để xem xét, thanh là đặc, đồng nhất có tiết diện ngang không đổi và hoàn toàn đàn hồi. Lúc đó các thông số của hệ số là :

- lực kéo f mà thanh phải chịu ;
- nhiệt độ T của nó ;
- chiều dài thanh L .

Các thông số này được liên hệ với nhau bởi một phương trình trạng thái $f(L, f, T) = 0$, có thể thiết lập được bằng thực nghiệm và tương tự với phương trình trạng thái của các chất lưu đồng nhất.

A) Phương trình trạng thái của thanh

1) Định nghĩa hệ số nhiệt đàn hồi, kí hiệu λ , tương đương với hệ số α của các chất lưu.

2) Tương tự định nghĩa hệ số k mô tả cách thức hoạt động nhiệt đàn hồi của thanh ở nhiệt độ không đổi.

3) Giả sử rằng các hệ số đó là hằng số trong các điều kiện thực nghiệm đã chọn, cho phương trình trạng thái của thanh (ta lấy $T = T_0$ và $L = L_0$ khi thanh không bị kéo).

B) Sự kéo đẳng entrôpi

Bây giờ ta quan tâm đến việc xây dựng entrôpi và entanpi tự do của thanh với các biến số (T, f) .

1) Định nghĩa hai hệ nhiệt C_f và l_f của thanh, tương đương với các hệ số C_p và l_p .

2) Biết rằng công nguyên tố của sự kéo thuận nghịch có thể được viết $\delta W_{thn} = f dL$, biểu diễn đồng nhất thức nhiệt động học đối với thanh với các biến số (S, L) .

3) Từ đó suy ra định nghĩa về entanpi tự do của thanh và biểu thức vi phân của nó.

4) a) Chứng minh rằng $l_f = T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_f$ và biểu diễn nó

theo hàm của T, L và λ .

b) Từ đó suy ra $dS(T, f)$, sau đó bằng cách sử dụng phương trình trạng thái, $dS(T, L)$.

c) Thực hiện một sự kéo đẳng entrôpi của thanh từ trạng thái $(T_0, L_0, 0)$. Biểu diễn ΔT theo hàm của $\Delta L, m, k, c_f, \lambda$ và T_0 . Tính ΔT bằng số biết rằng thanh dài ra một xăngtimet trong quá trình biến đổi.

d) Lúc đó xác định trạng thái cuối của thanh

Các số liệu : $T_0 = 300 \text{ K}$, $L_0 = 1 \text{ m}$, $m = 10 \text{ g}$, $\lambda = 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $k = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-2}$ và $c_f = 460 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Ta giả sử rằng c_f là không đổi trong phạm vi nhiệt độ tương ứng.

9 ** Ổn định nhiệt động học của một kết tập

Một kết tập là một tập hợp các nguyên tử mà số lượng có thể biến đổi từ một số đơn vị đến một số nghìn nguyên tử. Một hệ như vậy có thể được coi là một điểm theo quan điểm của nhiệt động học như là một "giọt nhỏ".

Ở đây ta dự định nghiên cứu tính ổn định của một hệ như vậy. Mẫu đề xuất chuyển đổi các kết quả đã biết đối với một giọt chất lỏng vĩ mô cho một kết tập có kích thước nhỏ hơn nhiều.

Một giọt chất lỏng có thể được nghiên cứu như là một tập hợp gồm hai hệ con tương tác với nhau :

- phần trong của giọt được đặc trưng bởi nội năng U_i của nó, một hàm của các biến số entrôpi S_i , thể tích V và số nguyên tử N ;

- bề mặt của giọt được đặc trưng bởi nội năng U_Σ của nó, một hàm chỉ của các biến số S_Σ và bề mặt Σ .

1) Năng lượng của bề mặt

Ta quan tâm đến bề mặt của kết tập

a) Biểu diễn vi phân của nội năng U_Σ , từ đó suy ra định nghĩa của nhiệt độ nhiệt động học của hệ. Lúc đó

biểu diễn đồng nhất thức nhiệt động học theo các biến (S_Σ, Σ) . Kí hiệu lượng $\left(\frac{\partial U_\Sigma}{\partial \Sigma} \right)_{S_\Sigma}$ bằng A gọi là

sức căng mặt ngoài. Cho đơn vị của A .

b) Định nghĩa năng lượng tự do F_Σ của bề mặt ; biểu diễn vi phân của nó. Từ đó suy ra công trao đổi trong một quá trình biến đổi nguyên tố thuận nghịch.

c) Giả sử rằng sức căng mặt ngoài A chỉ phụ thuộc T .

Biểu diễn nội năng và entrôpi bề mặt của hệ, $u_\Sigma = \frac{U_\Sigma}{\Sigma}$

và $s_\Sigma = \frac{S_\Sigma}{\Sigma}$, theo hàm của A . Từ đó suy ra F_Σ .

2) Năng lượng tự do của kết tập

Giả sử kết tập có dạng hình cầu bán kính R .

a) Viết hệ thức giữa Σ và V .

b) Biểu diễn năng lượng tự do của giọt chất lỏng theo hàm của A, Σ và F_i , năng lượng tự do của phần trong của giọt. Chứng minh rằng nó chỉ là hàm của T, V và N .

c) Chứng minh rằng áp suất bên ngoài và áp suất bên trong liên quan với nhau bởi hệ thức $P_i - P_e = 2 \frac{A}{R}$.

3) Sự ổn định của kết tập

Kết tập coi như một chất lỏng được treo trong một chất hơi có cùng thành phần hóa học ở nhiệt độ T dưới áp suất P_V . Coi chất hơi là một khí lí tưởng.

a) Chứng minh rằng khi mặt phân cách chất lỏng - hơi là phẳng, các áp suất P_e và P_i là cùng bằng một giá trị kí hiệu là P_∞ .

b) Giả sử chất lỏng không nén được. Biểu diễn thế hóa học của một phân tử của pha lỏng theo hàm của P_e, P_i và V_i thể tích của một phân tử của chất lỏng.

c) Biểu diễn thế hóa học của một phân tử của chất hơi theo hàm của T, P_∞, P_V và k_B .

d) Từ đó suy ra một hệ thức liên hệ P_V và P_∞ lúc cân bằng.

e) Kết tập và hơi của nó được chứa trong một bình có thể tích rất lớn so với thể tích của kết tập, nhiệt độ T là không đổi trung bình.

Biểu diễn P_V theo hàm của P_0, V_0 và N (trong đó P_0 và V_0 là áp suất và số phân tử ban đầu trong bình lúc không có kết tập).

Từ đó suy ra phương trình cho điều kiện cân bằng của kết tập :

$$k_B T \ln \left(\frac{P_0}{P_\infty} \right) + k_B T \ln \left(1 - \frac{N}{N_0} \right) = 2A \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\frac{2}{V_i^3}}{N^{\frac{1}{3}}} \right)$$

LỜI GIẢI

1) Ta sử dụng điều kiện thể hiện sự việc là dH và dS là các vi phân toàn phần.

Đối với các hàm $H(T, P)$ và $S(T, P)$ định lý SCHWARTZ được thể hiện bởi hai hệ thức :

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right) \right|_P = \left. \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) \right|_P \quad \text{và} \quad \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right) \right|_P = \left. \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \right|_P$$

Việc sử dụng $dH = C_p dT + (l_p + V) dP$ cho phép nhận được :

$$\frac{\partial}{\partial T} (l_p + V)_P = \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T$$

$$\text{Việc sử dụng } dS = C_p \frac{dT}{T} + l_p \frac{dP}{T} \text{ dẫn đến } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{l_p}{T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{C_p}{T} \right)_T,$$

nghĩa là :

$$\left(\frac{\partial l_p}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T \quad \text{và} \quad \left(\frac{\partial l_p}{\partial T} \right)_P - \frac{l_p}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T.$$

$$\text{Bằng cách loại } \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T, \text{ ta có } l_p = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

$$\text{Kể đến } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{l_p}{T} \right)_P = - \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{C_p}{T} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T, \text{ vậy cuối cùng :}$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P, \text{ vì rằng } \frac{l_p}{T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Chú ý :

• Ta đã gặp lại hai hệ thức cần tìm : như đã chỉ rõ ta thấy rằng thông tin chứa trong đồng nhất thức nhiệt động học cũng là thông tin được viết với H hoặc với G .

Việc chứng minh ở §2.3, khi sử dụng entanpi tự do là đơn giản hơn nhờ cấu trúc của G , một hàm của T và P .

• Việc chứng minh trình bày ở đây có thể được lặp lại với các hàm U và S để tìm các hệ thức CLAUPEYRON với các biến số T và V . Cũng tương tự, ở đây đồng nhất thức nhiệt động cũng chứa các thông tin như là chúng được viết dưới dạng $dU = TdS - PdV$ và $dF = -SdT + PdV$.

2) Ta diễn giải sự tồn tại của một phương trình trạng thái $f(P, V, T) = 0$.

Mỗi biến số có thể được coi là một hàm của hai biến số khác ; như vậy :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad \text{và} \quad dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

nghĩa là bằng cách loại dP trong biểu thức của dV :

$$dV = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV.$$

$$\text{vậy } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0, \text{ và mặt khác } \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 1,$$

(cũng như vậy đối với mọi hệ thức khác nhận được bằng cách hoán vị vòng quanh các biến số).

$$\text{Vậy, } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \text{ nghĩa là } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = -1.$$

2) Hệ thức MAYER, chứng minh trong §2.4, được viết :

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{Vậy } C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V^2}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T.$$

Mà đối với mọi chất lưu đã biết, như ta đã thường thấy, một biến đổi đẳng nhiệt dẫn đến các biến đổi ngược nhau của thể tích và áp suất (nén đẳng nhiệt $\Rightarrow$ thể tích giảm, giãn đẳng nhiệt $\Rightarrow$ tăng thể tích).

Vậy đại lượng $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ là âm và $C_p - C_v$ là dương.

3) Bằng cách sử dụng hệ thức $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 1$ (x. 2)) và các

định nghĩa về α và χ_T , do sự thay thế đơn giản trong hệ thức của 2),

$$\text{ta có } C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\chi_T}.$$

Chú ý :

Đối với 1 kg chất tinh khiết : $C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\chi_T}$. Nếu chất tinh khiết

là chất rắn hoặc chất lỏng, α và χ_T là nhỏ và có cùng bậc của độ lớn ; do α tham gia ở dạng bình phương, hiệu $C_p - C_v$ là nhỏ.

Điều đó chứng thực giả thiết như thực nghiệm đã chứng tỏ $C_p = C_v = C$ mà ta đã luôn luôn sử dụng.

Sự gần đúng này chỉ thích hợp nếu các chất tinh khiết được nghiên cứu ở các nhiệt độ tương đối thấp.

3) Ta sử dụng trực tiếp các kết quả ở §3.2.

$$1) \text{ Hệ số } \alpha \text{ có giá trị } \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{nR}{P} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{V - nb}{V} \right)$$

$$\text{Nghĩa là } \mu = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1) = \left(\frac{V}{nC_{p,m}} \right) \left(\frac{-nb}{V} \right), \text{ từ đó } \mu = - \frac{b}{C_{p,m}} = -0,12 \text{ Kbar}^{-1}$$

2) Do $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$ và sự dẫn nở JOULE - THOMSON là đẳng entanpi :

$$dT = - \left(\frac{b}{C_{p,m}} \right) dP \quad \text{và} \quad \Delta T = - \left(\frac{b}{C_{p,m}} \right) \Delta P$$

khi giả sử rằng $C_{p,m}$ là không đổi trong các khoảng nhiệt độ và áp suất tương ứng.

Áp dụng bằng số : $\Delta T = -0,5 \text{ K}$.

Chú ý :

• Độc giả sẽ có thể chứng minh bằng cách sử dụng hệ thức thứ hai của CLAUPEYRON với các biến số (T, P) rằng C_p là độc lập đối với P :

mặt khác sự biến đổi của nhiệt độ là rất nhỏ. Hai kết quả này xác nhận giả thiết của tính toán.

• Khí này không có nhiệt độ đảo. Khí đó luôn luôn bị lạnh đi bất kể nhiệt độ ban đầu.

3) Trong áp dụng 3 ta đã thấy rằng entropi của khí đó được viết dưới dạng $S(T, P) = S_0 + C_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0}$, nghĩa là đối với một mol :

$$S_m(T, P) = S_{0,m} + C_{p,m} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

và trong trường hợp của chúng ta :

$$\Delta S_m = C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} = C_{p,m} \frac{\Delta T}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

khi kể đến $\frac{\Delta T}{T_1} \ll 1$. Vậy $\Delta S_m = 12,9 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Rõ ràng độ biến thiên đó là dương vì rằng quá trình giãn nở là bất thuận nghịch và đoạn nhiệt vậy $\Delta S = \mathcal{S}_{\text{tạo ra}} > 0$, vì rằng $\mathcal{S}_{\text{trao đổi}} = 0$.

Trong độ biến thiên của entropi số hạng của áp suất là dương :

$$R \ln \frac{P_2}{P_1} = 13,2 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \text{ (nó tương ứng với một sự mất mát thông tin)}$$

nếu quá trình giãn nở là đẳng nhiệt, số hạng về nhiệt độ âm (sự làm lạnh ở áp suất không đổi = sự tăng trật tự), nhưng rất nhỏ khi kể đến sự biến thiên ít của nhiệt độ.

4 Kĩ thuật giống kĩ thuật phát triển trong áp dụng 1 và hệ thức :

$$dG = -SdT - PdV$$

dẫn đến :

$$\bullet PV = nRT ;$$

$$\bullet S(T, V) = S_0 + \frac{3}{2} nR \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} ;$$

$$\bullet U(T) = U_0 + \frac{3}{2} nR(T - T_0) .$$

5 A) Bằng cách lấy vi phân của G và đồng nhất kết quả với :

$$dG = -SdT + VdP$$

ta có :

$$\bullet \text{ đối với số hạng chứa } dP : V = nb + \frac{nRT}{P}, \text{ nghĩa là } P(V - nb) = nRT,$$

đó là phương trình trạng thái của khí đó ;

$$\bullet \text{ đối với số hạng chứa } dT : S = C_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} + S_0 .$$

Cuối cùng entanpi nhận được bằng cách sử dụng định nghĩa của entanpi tự do $G = H - TS$, nghĩa là

$$H(T, P) = H_0 + C_p(T - T_0) + nb(P - P_0) .$$

Chú ý :

• Các hằng số H_0 , S_0 và G_0 tương ứng với giá trị của các hàm trạng thái đối với cặp (T_0, P_0) .

• Độc giả có thể đối chiếu với áp dụng 3 để thấy người ta đã nhận được H và S từ phương trình trạng thái và các hệ thức CLAPEYRON như thế nào.

B) 1) Bằng cách sử dụng $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$, theo $dG = -SdT + VdP$; ta

có với phương trình trạng thái $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = nb + \frac{nRT}{P}$, nghĩa là bằng

cách tích phân ở nhiệt độ không đổi :

$$G = \Gamma(T) + nbP + nRT \ln P$$

trong đó $\Gamma(T)$ là hằng số tích phân, hàm số của T .

Lúc đó ta nhận được kết quả cần tìm bằng cách đặt $f(P, T) = P \exp\left(\frac{bP}{RT}\right)$.

2) Đối với khí lí tưởng kết hợp, lập luận tương tự dẫn đến :

$$G_{GP}(T, P) = G_{GP}(T, P_0) + nRT \ln \left(\frac{P}{P_0}\right) .$$

khi chọn một áp suất chuẩn P_0 đối với khí lí tưởng. Thực tế trạng thái chuẩn đó tương ứng với trạng thái tiêu chuẩn của thành phần khí ở nhiệt độ T dưới áp suất $P^0 = 1 \text{ bar}$ (x. H-Prépa, Nhiệt động hóa học, năm thứ 2).

$$\text{Như vậy : } G_{GP} = G_{GP}(T, P_0) + nRT \ln \left(\frac{P}{P^0}\right)$$

3) Ta có thể so sánh hai hệ thức của G và G_{GP} với điều kiện chọn trạng thái tiêu chuẩn của khí lí tưởng kết hợp ở nhiệt độ T là trạng thái chuẩn của khí với các phân tử cứng hình cầu.

Lúc đó ta sẽ viết $G = G_{GP}(T, P^0) + nRT \ln \left(\frac{f}{P^0}\right)$ với $f = P \exp\left(\frac{b(P - P^0)}{RT}\right)$.

Vậy hệ số γ có giá trị $\gamma = \exp\left(b \frac{P - P^0}{RT}\right)$; nó có tên là hệ số không

bền của khí. Hệ số đó có thể đo được bằng thực nghiệm và cho phép "đo được" độ sai lệch của khí nghiên cứu so với khí lí tưởng : γ càng gần 1 thì khí hoạt động càng giống khí lí tưởng.

Chú ý :

Ta sẽ gặp trong hóa học các hệ số có thể so sánh được với γ , gọi là hệ số hoạt động của các thành phần của một hỗn hợp ; các hệ số đó được đưa vào từ entanpi tự do của một mol của thành phần và chúng cũng thể hiện sự sai lệch so với trường hợp lí tưởng.

6 A) 1) Bằng cách sử dụng hệ thức thứ nhất của CLAPEYRON với các biến số (T, V) :

$$I_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{nR}{V - nb}\right) = P + \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$2) \text{ Ngoài ra } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = T \left(\frac{\partial \left(\frac{nR}{V - nb}\right)}{\partial P}\right)_V = 0 .$$

Vậy hệ số C_V chỉ là hàm của nhiệt độ T .

$$3) dU = C_V dT + (I_V - P) dV \text{ và } dS = C_V \left(\frac{dT}{T} \right) + I_V \left(\frac{dV}{T} \right).$$

Mà $I_V - P = \frac{n^2 a}{V^2}$. Vậy :

$$dU = C_V(T) dT + \left(\frac{n^2 a}{V^2} \right) dV \text{ và } dS = C_V(T) \left(\frac{dT}{T} \right) + \left[P + \frac{n^2 a}{V^2} \right] \left(\frac{dV}{T} \right)$$

$$dS = C_V(T) \left(\frac{dT}{T} \right) + T \left[\frac{nR}{(V - nb)} \right] \left(\frac{dV}{T} \right) \text{ nghĩa là cuối cùng}$$

$$dU = C_V(T) dT + \left(\frac{n^2 a}{V^2} \right) dV \text{ và } dS = C_V(T) \left(\frac{dT}{T} \right) + \left(\frac{nR}{V - nb} \right) dV$$

4) Đối với một dân nở đẳng entropy $dS = 0$, vậy khi tích phân hệ thức trước đây giữa trạng thái đầu và trạng thái cuối (bằng cách giả sử $C_{V,m}$ không đổi) :

$$nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} = 0.$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = - \frac{R}{C_{V,m}} \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}.$$

Áp dụng bằng số : $T_2 = 265K$.

Chú ý :

Đối với khí lí tưởng trong cùng các điều kiện, phép tính cho ta :

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = - \frac{R}{C_{V,m}} \ln \frac{V_2}{V_1} = 341K$$

Kết quả này khác nhiều so với kết quả trước đây.

B) 1) Bằng cách lấy đạo hàm phương trình VAN DER WALLS đối với một mol ở áp suất không đổi, ta có :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{V - b} \left(\frac{1}{\frac{RT}{(V - b)^2} - \frac{2a}{V^3}} \right).$$

$$\text{Vậy } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{RT}{V - b} \right) \left(\frac{1}{\frac{RT}{(V - b)^2} - \frac{2a}{V^3}} \right)$$

$$\text{Nghĩa là } \alpha = \frac{1}{T} f(T, V) \text{ với } f(T, V) = \frac{R}{V - b} \left(\frac{1}{\frac{RV}{(V - b)^2} - \frac{2a}{TV^2}} \right).$$

Chú ý :

Hàm $f(T, V)$ biểu diễn sai lệch so với khí lí tưởng mà đối với nó

$$\alpha = \frac{1}{T}.$$

2) Biểu thức của μ có mặt ở trong §3.2.2 :

$$\mu = \frac{V}{C_{P,m}} (\alpha T - 1) = \frac{V}{C_{P,m}} [f(T, V) - 1]$$

Phép tính dẫn đến :

$$\mu = \frac{V}{C_{P,m}} \left(\frac{2a}{TV^2} - \frac{Rb}{(V - b)^2} \right) - \frac{RV}{(V - b)^2} - \frac{2a}{TV^2}.$$

3) Nhiệt độ đảo tương ứng với $\mu = 0$ nghĩa là với $\alpha = \frac{1}{T_i}$ (khí hoạt

động với cặp $(T_i, V(T_i))$ đó như là khí lí tưởng kết hợp).

Bằng cách khử tử số của hàm số trước đây :

$$\frac{2a}{T_i V^2} = \frac{Rb}{(V - b)^2} \text{ và } T_i = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2$$

Như vậy đối với O_2 , $T_i = 1043 \left[1 - \left(\frac{0,318}{V} \right) \right]^2$, với T bằng K và V

bằng dm^3 .

4) Bằng cách đưa biểu thức của T_i vào trong phương trình VAN DER WALLS, ta có :

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{2a}{bV^2} (V - b),$$

$$\text{nghĩa là } P = \frac{2a}{bV} - \frac{3a}{V^2} = \frac{a}{V} \left(\frac{2}{b} - \frac{3}{V} \right) \text{ và } PV = \frac{a}{b} \left(2 - \frac{3b}{V} \right).$$

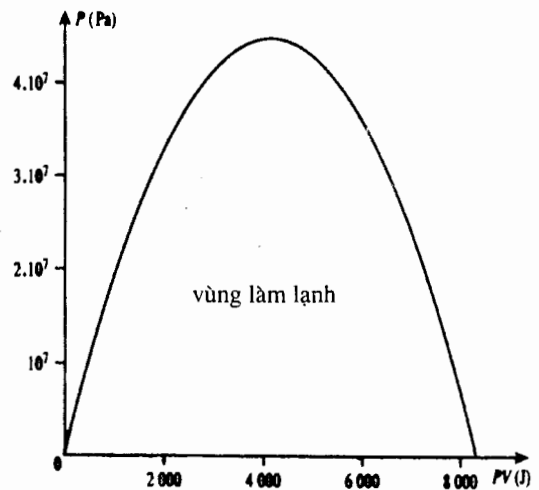
Ta có thể vẽ đồ thị của P theo hàm của PV , ta có một đường parabol có trục :

$$PV = \frac{a}{b} = 4,34.10^3 J.$$

Sự giảm nhiệt độ xảy ra nếu $T < T_i$ tức là khi $P < \frac{a}{V} \left(\frac{2}{b} - \frac{3}{V} \right)$,

nghĩa là khi điểm biểu diễn nằm ở trong đường cong.

Vậy để hóa lỏng khí cần phải xuất phát từ một trong các điểm đó.



7 1) Trong thời gian dt , năng lượng cung cấp bởi máy phát ngoại vi được cho bởi $(V_A - V_B) i dt$, nghĩa là $(V_A - V_B) dq$.

Công tương ứng pin nhận được từ ngoại vi lúc đó được cho bởi :

$$\delta W = -(V_A - V_B) dq$$

Kí hiệu R là điện trở trong của pin, ta có $V_A - V_B = e - R i$, nghĩa là : $\delta W = -(e - R i) i dt$. Trong thời gian dt , năng lượng tiêu thụ bởi hiệu

ứng $\text{JOULE } (Ri^2 dt)$, phụ thuộc bình phương của i là nhỏ không đáng kể so với các số hạng khác bậc nhất của i lúc i rất nhỏ.

Vậy ta có $\delta W_{\text{điện}} = -edq$ lúc pin cung cấp dòng điện, $i > 0$, $dq > 0$ và $\delta W_{\text{điện}} > 0$. Vậy công tổng cộng bằng $\delta W_{\text{thng}} = -PdV - edq$

2) Năng lượng tự do của pin được định nghĩa bởi $F = U - TS$, do đó:

$$dF = dU - TdS - SdT, \text{ mà } \delta W_{\text{thn}} = dU - TdS,$$

$$\text{vì rằng } dS = \frac{\delta Q_{\text{thn}}}{T}. \text{ Như vậy } dF = \delta W_{\text{thn}} - SdT = -PdV - edq - SdT$$

Từ đó khi quá trình biến đổi là đẳng tích kết quả cần tìm là:

$$dF = \delta W_{\text{thng}} - SdT = -edq - SdT.$$

3) Phản ứng tổng cộng $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ tương ứng việc chuyển 2 mol electron đối với một mol Cu: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ (rõ ràng điều đó tương ứng với $dq > 0$ khi pin cung cấp dòng điện). Vậy đối với một mol Cu, cân bằng điện tích là bằng $\Delta q = +2e$. Dấu + tương ứng với hoạt động cung cấp dòng điện của pin.

Đối với một biến đổi đẳng nhiệt ($dT = 0$): $dF = -edq$. Suất điện động e ($e = (V_A - V_B)_{i=0}$) không phải là hàm của q , vậy biến thiên của năng lượng tự do tương ứng bằng:

$$\Delta F = -e\Delta q = -2e\mathcal{F}$$

$$\text{Áp dụng bằng số: } \Delta F = -2e\mathcal{F}_{(25^\circ\text{C})} = -206\text{kJ.mol}^{-1}.$$

Ta tìm lại ở đây kết quả đã biết: độ biến thiên năng lượng tự do đối với một biến đổi đẳng tích và đẳng nhiệt thuận nghịch là bằng công sử dụng được (ở đây là năng lượng điện).

4) $F = U - TS$, mà F là một hàm trạng thái vậy theo:

$$dF = -PdV + edq - TdS, \text{ từ đó } -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{q,V}.$$

Lúc đó ta có $F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{q,V}$; ở nhiệt độ không đổi ta tính được:

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_{q,V}.$$

Mặt khác, người ta đã chứng minh rằng $\Delta F = -2\mathcal{F}e$, vậy:

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_{q,V} = -2\mathcal{F}\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{q,V} = -2\mathcal{F}\left(\frac{\partial e}{\partial \theta}\right)_{q,V}$$

$$\text{Cuối cùng, } \Delta U = -2\mathcal{F}\left[e_{(25^\circ\text{C})} - T\left(\frac{\partial e}{\partial \theta}\right)_{q,V}\right]$$

$$\text{Áp dụng bằng số: } \Delta U = -216\text{kJ.mol}^{-1}.$$

5) Đại lượng này biểu diễn sự truyền nhiệt giữa hệ hóa học và môi trường ngoại vi, vì biến đổi là đẳng tích $\Delta U = Q_V$.

Vậy Q_V là âm khi pin cung cấp dòng điện (chú ý $dq > 0$, nhưng i nhỏ ($i > 0$) để mô hình hóa tính thuận nghịch) xảy ra việc truyền nhiệt xảy ra từ pin sang bình điều nhiệt khi pin cung cấp dòng điện.

Trong ví dụ này ta thấy được lợi ích của hàm năng lượng tự do: sự cân bằng năng lượng chỉ có thể đầy đủ nếu năng lượng sử dụng là tính toán được.

$$8 \text{ A) } 1) \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \text{ với } V \text{ là thể tích của thanh có thể viết}$$

$V = Ls$, trong đó s là tiết diện không đổi của thanh. Mặt khác lực kéo là tương tự với lực áp suất chịu bởi chất lưu. Hệ số λ có thể được định nghĩa bởi $\lambda = \frac{1}{sL}\left(\frac{\partial Ls}{\partial T}\right)_f$, nghĩa là $\lambda = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f$.

Hệ số định nghĩa như vậy có tên là hệ số giãn nở tuyến tính hoặc độ kéo giãn ở lực kéo không đổi.

2) Vấn đề ở đây là quan sát thấy độ dài của thanh thay đổi như thế nào trong một quá trình kéo đẳng nhiệt.

Vậy ta phải đưa vào đạo hàm riêng phần của L đối với f và T không đổi và thêm vào đó chiều dài của thanh:

$$k = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial f}\right)_T$$

Hệ số này tương tự với hệ số nhiệt đàn hồi:

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

mô tả tính chịu nén đẳng nhiệt của các chất lưu.

Hệ số đó mang tên hệ số đàn hồi đẳng nhiệt của thanh: người ta cũng định nghĩa mô đun đàn hồi hoặc mô đun YOUNG của thanh bởi:

$$E = \frac{L}{s}\left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T, \text{ nghĩa là } E = \frac{1}{ks}.$$

3) Bằng cách sử dụng các câu hỏi 1) và 2) ta nhận thấy rằng chiều dài của thanh chỉ là hàm của lực kéo và của nhiệt độ, $L(f, T)$, hoặc còn có thể viết dL là một vi phân toàn phần:

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f dT + \left(\frac{\partial L}{\partial f}\right)_T df = L\lambda dT + Lkdf$$

Đẳng thức đó có thể được viết $\frac{dL}{L} = \lambda dT + kdf$ và khi kể đến các giả thiết về các giá trị chuẩn (T_0, L_0) tích phân ta có:

$$L = L_0 e^{\lambda(T-T_0) + kf}.$$

B) 1) Ta có thể định nghĩa C_f và I_f như đã định nghĩa C_p và I_p từ vi phân toàn phần của entropi. Thực tế đối với thanh có hai biến số độc lập và nếu chọn T và f :

$$C_f = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_f \text{ và } I_f = T\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T.$$

2) $dU = \delta W + \delta Q = \delta W_{\text{thng}} + \delta Q_{\text{thng}}$ nếu ta quan tâm đến một biến đổi nguyên tố thuận nghịch; nhưng $\delta W_{\text{thn}} = f dL$ và $\delta Q_{\text{thng}} = TdS$, vậy:

$$dU = TdS + f dL.$$

3) Xét hàm $G = U - fL - TS$, hàm này cho phép biểu diễn đồng nhất thức nhiệt động học trong bộ biến số (T, f) rõ ràng đáp ứng bài toán nghiên cứu; đồng nhất thức đó được viết:

$$dG = -SdT - Ldf.$$

4) a) Cần phải viết rằng dG và dS là các vi phân toàn phần và biểu diễn định lý SCHWARTZ đối với mỗi hàm số đó:

$$dS = C_f \left(\frac{dT}{T} \right) + l_f \left(\frac{df}{T} \right), \text{ vậy } \left(\frac{\partial S}{\partial f} \right)_T = \frac{l_f}{T}.$$

Mặt khác bằng cách sử dụng G , $\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_f = \left(\frac{\partial S}{\partial f} \right)_T$, ta có

$$l_f = T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_f.$$

Bằng việc sử dụng định nghĩa của λ , $l_f = \lambda TL$.

$$b) dS = C_f \left(\frac{dT}{T} \right) + \lambda TL \left(\frac{df}{T} \right) = mc_f \left(\frac{dT}{T} \right) + \lambda L df.$$

Vậy bằng cách biểu diễn df nhờ phương trình trạng thái:

$$dS = mc_f + \frac{\lambda}{k} dL - \lambda dT.$$

c) Ta có thể tích phân phương trình trên đây khi kể đến $\Delta S = 0$ và giả sử rằng ΔT là nhỏ trước T_0 :

$$0 = \left[mc_f - \frac{\lambda^2}{k} \right] \Delta T + \left(\frac{\lambda}{k} \right) \Delta L,$$

$$\Delta T = - \frac{\frac{\lambda}{k}}{\left[mc_f - \frac{\lambda^2}{k} \right]} \Delta L.$$

Áp dụng bằng số: $\Delta T = -1,3 \text{ K}$.

d) Các giá trị của các thông số đều đã biết trừ $f_{\text{cuối}}$. Lúc đó đủ để viết phương trình trạng thái: $f_{\text{cuối}} = \frac{1}{k} \left[\ln \left(\frac{L_{\text{cuối}}}{L_0} - \lambda \Delta T \right) \right]$.

Áp dụng bằng số: $f_{\text{cuối}} = 2000 \text{ N}$.

9 1) a) U_Σ là một hàm của hai biến số S_Σ và Σ .

$$dU_\Sigma = \left(\frac{\partial U_\Sigma}{\partial S_\Sigma} \right)_\Sigma dS_\Sigma + \left(\frac{\partial U_\Sigma}{\partial \Sigma} \right)_{S_\Sigma} d\Sigma, \text{ tương tự như ta đã định}$$

nghĩa nhiệt độ nhiệt động học của một chất lưu bởi $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$, ở

$$\text{đây ta định nghĩa nhiệt độ của bề mặt bởi } T = \left(\frac{\partial U_\Sigma}{\partial S_\Sigma} \right)_\Sigma.$$

Bằng cách kể đến sự chỉ dẫn của đầu đề, $dU_\Sigma = TdS_\Sigma + Ad\Sigma$; hệ thức này tạo thành đồng nhất thức của nhiệt động học đối với mặt phân cách.

Chú ý: A biểu diễn bằng N.m^{-1} .

b) F_Σ được định nghĩa bởi $F_\Sigma = U_\Sigma - TS_\Sigma$ và vi phân của nó có giá trị:

$$dF_\Sigma = -S_\Sigma dT + Ad\Sigma.$$

Ở một biến đổi thuận nghịch đẳng nhiệt $dF_\Sigma = Ad\Sigma$, đại lượng đó thể hiện công cực đại thu được hoặc công cực đại có ích (x. chương 2); khi mặt chuyển thuận nghịch từ Σ đến $\Sigma + d\Sigma$ rõ ràng ta có:

$$\delta W_{\text{thng}} = Ad\Sigma.$$

c) Bằng cách sử dụng định lý SCHWARTZ đối với F_Σ ta có: $s_\Sigma = \frac{dA}{dT}$:

$$\text{thực tế, } s_\Sigma = \frac{S_\Sigma}{\Sigma} = \left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial \Sigma} \right)_T \text{ và } - \left(\frac{\partial S_\Sigma}{\partial T} \right)_\Sigma = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\Sigma = - \frac{dA}{dT}, \text{ vì}$$

rằng A chỉ là hàm của T .

Mặt khác:

$$dU_\Sigma = TdS_\Sigma + Ad\Sigma, \text{ vậy } u_\Sigma d\Sigma + \Sigma du_\Sigma = T \Sigma ds_\Sigma + TS_\Sigma d\Sigma + Ad\Sigma.$$

Bằng cách đồng nhất các số hạng ở $d\Sigma$ ta có $A = u_\Sigma - TS_\Sigma$ và sử dụng hệ thức trước đây ta nhận được $u_\Sigma = A - T \frac{dA}{dT}$.

Lúc đó với định nghĩa của F_Σ ta có: $F_\Sigma = A\Sigma$.

Chú ý:

- Nếu A chỉ là hàm của T (điều này được xác nhận bởi thực nghiệm) nội năng và entropi bề mặt chúng cũng chỉ phụ thuộc T .

- Ta cũng tìm lại được ở đây $T = \frac{du_\Sigma}{ds_\Sigma}$, khi thừa nhận rằng Σ không

bằng không, nghĩa là định nghĩa về nhiệt độ bề mặt tương đương với

$$T = \left(\frac{\partial U_\Sigma}{\partial S_\Sigma} \right)_\Sigma.$$

2) a) Nếu giọt hình cầu, $V = \frac{\Sigma R}{3}$.

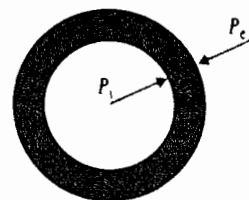
b) $F = F_\Sigma + F_i(T, V, N) = A\Sigma + F_i(T, V, N)$, vậy:

$$F = 3A(T) \frac{V}{R} + F_i(T, V, N) = 3A(T) \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}} + F_i(T, V, N)$$

và ta có ngay $F(T, V, N)$.

c) Đối với một biến đổi nguyên tố thuận nghịch đẳng nhiệt, $dF_\Sigma = \delta W_{\text{ngoài}}$. Mà công của các ngoại lực chỉ là công của các lực áp suất. Vậy công nhận được bởi bề mặt là tổng của hai số hạng, một số hạng tương ứng với nội áp P_i , số hạng kia tương ứng với áp suất bên ngoài P_e .

$$\delta W_{\text{ngoài}} = -(P_i - P_e) dV, \text{ nghĩa là } \delta W_{\text{ngoài}} = -(P_i - P_e) 4\pi R^2 dR.$$



Mặt khác, $dF_{\Sigma} = Ad\Sigma$, với $d\Sigma = 8\pi R dR$, bằng cách đồng nhất hai số hạng rõ ràng ta có hệ thức cần tìm :

$$P_i - P_e = \frac{2A}{R}$$

3) a) Nếu kết tập là phẳng, R bằng vô cùng và $P_i = P_e$.

b) Thế hóa học là entanpi tự do của một mol của mỗi thành phần, vậy hệ thức $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ trở thành $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$ và đối với một phân tử $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_i$ với kí hiệu của đầu đề.

Vậy đối với một chất lỏng không chịu nén, bằng cách tích phân hệ thức trên đây thế hóa học có dạng : $\mu_{(l)} = \mu_{(l)}^{\infty}(T) + V_i(P_i - P_{\infty})$, khi lấy mặt phân cách lỏng - hơi phẳng như là mặt phân cách chuẩn (đối với $P_i = P_{\infty}$, $\mu_{(l)} = \mu_{(l)}^{\infty}(T)$).

c) Phương pháp như vậy đối với khí lí tưởng dẫn đến $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m = k_B \frac{T}{P}$, nghĩa là bằng cách tích phân với mặt phân cách chuẩn như ở b) :

$$\mu_{(v)} = \mu_{(v)}^{\infty}(T) + k_B T \ln\left(\frac{P_v}{P_{\infty}}\right).$$

d) Điều kiện cân bằng chất lỏng-hơi có dạng $\mu_{(l)} = \mu_{(v)}$ (x. chương 4) vậy :

• đối với một mặt phân cách phẳng :

$$\mu_{(v)}^{\infty}(T) = \mu_{(l)}^{\infty}(T) ;$$

• đối với một mặt phân cách cầu :

$$\mu_{(v)} = \mu_{(v)}^{\infty}(T) + k_B T \ln\left(\frac{P_v}{P_{\infty}}\right) = \mu_{(l)} = \mu_{(l)}^{\infty}(T) + V_i(P_i - P_{\infty}).$$

vậy $k_B T \ln\left(\frac{P_v}{P_{\infty}}\right) = V_i(P_i - P_{\infty})$ và $k_B T \ln\left(\frac{P_v}{P_{\infty}}\right) - V_i(P_v - P_{\infty}) = 2 \frac{AV_i}{R}$, bằng cách khử P_i nhờ hệ thức của 2) c).

e) Bằng cách áp dụng định luật của khí lí tưởng đối với trạng thái đầu và trạng thái cân bằng :

$$P_0 V_0 = N_0 k_B T \quad \text{và} \quad P_v V_0 = (N_0 - N) k_B T, \quad \text{nghĩa là} \quad \frac{P_v}{P_0} = 1 - \frac{N}{N_0}.$$

Bằng cách sử dụng hệ thức của d) :

$$k_B T \ln\left(\frac{P_0}{P_{\infty}}\right) + k_B T \ln\left(1 - \frac{N}{N_0}\right) - V_i(P_v - P_{\infty}) = 2 \frac{AV_i}{R}$$

Mà, ta có thể bỏ qua $V_i(P_v - P_{\infty})$ trước $k_B T \ln\left(\frac{P_v}{P_{\infty}}\right)$, nghĩa là bỏ qua thể tích của kết tập trước thể tích của bình và mặt khác, ta đã biểu diễn thể tích theo hàm của bán kính : $\frac{1}{R} = \left(\frac{4\pi}{3NV_i}\right)^{\frac{1}{3}}$, và cuối cùng rõ ràng ta nhận được

$$k_B T \ln\left(\frac{P_0}{P_{\infty}}\right) + k_B T \ln\left(1 - \frac{N}{N_0}\right) = 2A \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{V_i^{\frac{2}{3}}}{N^{\frac{1}{3}}}.$$

CHẤT TINH KHIẾT HAI PHA

4

Mở đầu

Việc nghiên cứu thực hiện ở năm thứ nhất đối với các chuyển pha của chất tinh khiết đã cho phép chúng ta làm nổi bật entanpi – hoặc ẩn nhiệt của quá trình chuyển trạng thái. Ta đã giải thích đại lượng đó như là nhiệt năng mà chất tinh khiết có thể tích tụ hoặc hoàn trả lại trong một quá trình thay đổi trạng thái ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

Ta đã chứng minh ở chương 2 rằng entanpi tự do là thế nhiệt động của một hệ kín biến đổi trong các điều kiện trên đây. Vậy việc nghiên cứu nó cho phép chúng ta chính xác hóa các đặc tính năng lượng của một chất tinh khiết trong một quá trình chuyển pha và sự quan trọng của ẩn nhiệt.

Ta sẽ nghiên cứu trong khuôn khổ như ở năm thứ nhất :

- các trạng thái duy nhất để nghiên cứu là trạng thái khí, trạng thái lỏng và trạng thái rắn (không phân biệt giữa trạng thái tinh thể và trạng thái vô định hình, giữa các trạng thái thù hình khác nhau, ...)
- Ta sẽ quan tâm đến các chuyển pha tương ứng, gọi là "chuyển pha loại một", do các lí do mà ta sẽ giải thích.

Các chuyển pha loại hai (chuyển pha vật dẫn – siêu dẫn, chuyển pha ${}^4\text{He}_{(l)} - {}^4\text{He}_{(\text{siêu chảy})} \dots$) sẽ được nhắc đến ở cuối chương. Trong số đó chuyển pha thuận từ – sắt từ sẽ là đối tượng của việc nghiên cứu chi tiết ở chương 5.

M Ụ C T I Ê U

- Cân bằng và biến đổi của một chất tinh khiết hai pha.
- Hệ thức CLAPEYRON.
- Các đặc trưng của chuyển pha loại một.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

- Các đặc trưng thực nghiệm của việc biến đổi trạng thái.
- Entanpi và entrôpi của sự thay đổi trạng thái.
- Biểu đồ chuyển pha : (P, v) và (T, s) .
- Entanpi tự do.

Tất cả các kết quả của chương này - trừ của tiết cuối cùng - liên quan đến các chuyển pha thường gặp nhất của các chất tinh khiết và các trạng thái cân bằng tương ứng (h.1)

lỏng $\Leftrightarrow$ hơi, lỏng $\Leftrightarrow$ rắn, rắn $\Leftrightarrow$ hơi.

Ta sẽ giả sử rằng mọi pha của các chất tinh khiết nghiên cứu là đồng nhất, vậy mọi đại lượng cường tính địa phương (áp suất, nhiệt độ, thể tích riêng,...) sẽ độc lập đối với điểm của hệ xem xét (h.2).

1 Entanpi tự do và các thay đổi trạng thái

1.1. Nhắc lại

Việc nghiên cứu có tính chất mô tả chất tinh khiết hai pha, thực hiện ở năm thứ nhất (x.H-Prépa, Nhiệt động học, năm thứ 1) đã cho các kết quả mà ta sẽ sử dụng và phát triển trong chương này.

Trước hết ta nhắc lại một kết quả mà ta đã suy ra từ các thí nghiệm khác nhau mô tả trong giáo trình của năm thứ nhất (nghiên cứu nhiệt độ nóng chảy của kim loại, nghiên cứu các đường đẳng nhiệt SF_6 ...)

Đối với một nhiệt độ T cho trước, chỉ tồn tại một áp suất $P_E(T)$ mà lúc đó cân bằng của hai pha của một chất tinh khiết mới có thể thực hiện được.

1.1.1. Cân bằng entanpi

Khi có biến đổi pha từ φ_1 sang φ_2 giữa hai pha của cùng một chất tinh khiết ở nhiệt độ T (và ở dưới áp suất P) cân bằng năng lượng có dạng :

$$\Delta U = Q + W = Q - P\Delta V$$

vì rằng công chỉ là công của các lực áp suất và $P = \text{cte}$.

Giả sử đưa vào hàm entanpi, $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = Q$. Nếu xét một đơn vị khối lượng của chất tinh khiết :

$$\Delta h = q \quad (1).$$

Theo định nghĩa, độ biến thiên của entanpi riêng của chất tinh khiết trong thay đổi trạng thái ở T không đổi là entanpi - hoặc ẩn nhiệt - của sự thay đổi trạng thái của chất tinh khiết đó :

$$\Delta h = h_{\varphi_2}(T, P) - h_{\varphi_1}(T, P) = l_{\varphi_1\varphi_2}(T) \quad (2)$$

Entanpi riêng $h(T, P)$ của một chất tinh khiết chịu một sự thay đổi đột ngột khi thay đổi trạng thái.

1.1.2. Cân bằng entrôpi

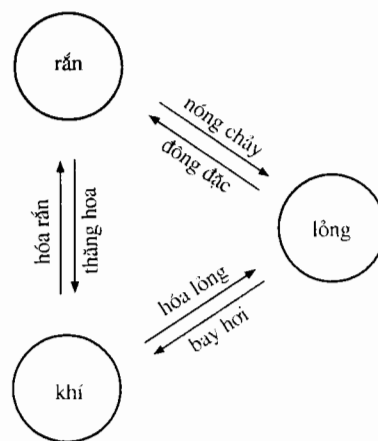
Nếu khi thay đổi trạng thái, hệ biến đổi ở nhiệt độ không đổi, ta có thể viết giữa trạng thái đầu và trạng thái cuối :

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$

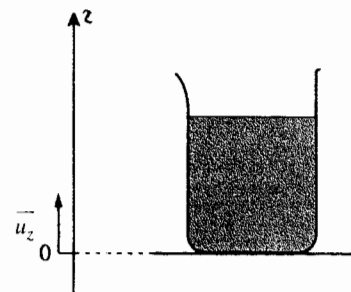
Vậy nếu xét một đơn vị khối lượng của chất tinh khiết : $\Delta s = \frac{q}{T}$ (3)

Theo các hệ thức (1) và (2) ta có :

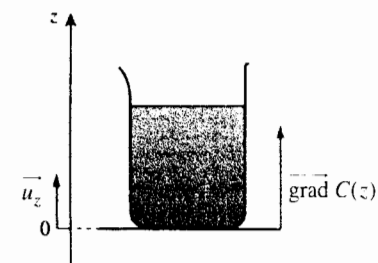
$$\Delta s = s_{\varphi_2}(T, P) - s_{\varphi_1}(T, P) = \frac{\Delta h}{T} = \frac{l_{\varphi_1\varphi_2}(T)}{T} \quad (4)$$



H.1. Chuyển pha loại một.



H.2a. Pha đồng nhất về nồng độ $C(z) = \text{cte}$.



H.2b. Pha không đồng nhất về nồng độ :

$$\overrightarrow{\text{grad}} C(z) = \frac{dC}{dz} \vec{u}_z \quad \text{với} \quad \frac{dC}{dz} > 0$$

Cũng như entanpi riêng, entrôpi riêng $s(T, P)$ thay đổi đột ngột khi thay đổi trạng thái của chất tinh khiết.

Hình 3 cho một số giá trị của entanpi, entrôpi và thể tích riêng của hơi nước bão hòa và của nước lỏng bão hòa ở các nhiệt độ khác nhau của thay đổi trạng thái. Ta có thể nhận thấy, như đã chỉ ra ở năm thứ nhất, rằng thể tích riêng của một chất tinh khiết bản thân nó cũng chịu một thay đổi đột ngột khi xảy ra chuyển pha.

$t(^{\circ}\text{C})$	$h_{(v)}$ (kJ.kg^{-1})	$h_{(l)}$ (kJ.kg^{-1})	$s_{(v)}$ ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$s_{(l)}$ ($\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$v_{(v)}$ ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)	$v_{(l)}$ ($\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$)
100	2676	419	7,355	1,307	1,673	$1,04.10^{-3}$
150	2746	632	6,838	1,842	0,393	$1,09.10^{-3}$
200	2793	852	6,434	2,331	0,127	$1,16.10^{-3}$

H.3. Các đại lượng bão hòa của nước lỏng và nước hơi.

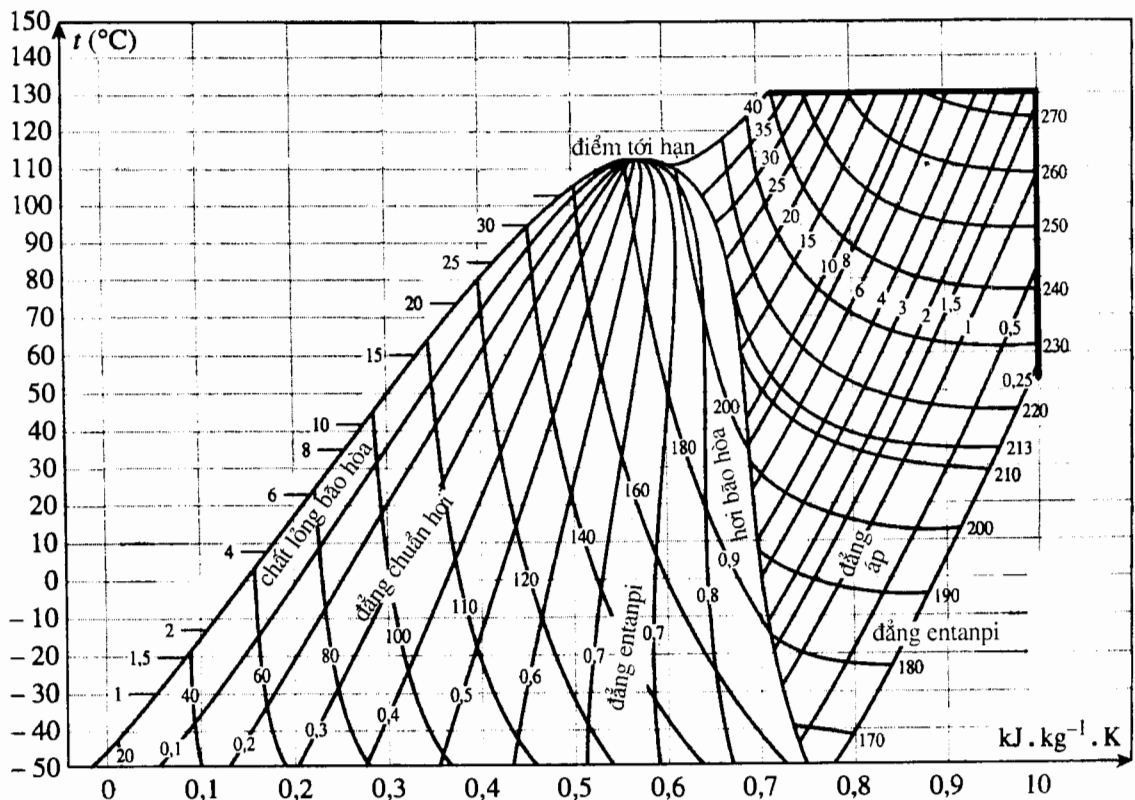
Áp dụng 1

Giản đồ entrôpi của freon

Freon là một chất lưu làm lạnh sử dụng trong các máy lạnh (x. H-Prépa, Nhiệt động học, năm thứ 1, chương 8). Hình 4 cho giản đồ

entrôpi (T, s) của freon đối với chuyển pha lỏng-hơi.

1) Xác định các đại lượng khác nhau có thể đọc được nhờ giản đồ đó.



H.4. Giản đồ entrôpi (T, s) của freon.

2) Lúc đó bổ sung bảng sau (h. 5) :

t (°C)	$P_s(t)$ (bar)	$h_{(l)}$ kJ.kg ⁻¹	$h_{(v)}$ kJ.kg ⁻¹	Δh kJ.kg ⁻¹	$s_{(l)}$ kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹	$s_{(v)}$ kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Δs kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹	$T\Delta s$ kJ.kg ⁻¹
-30								
-12								
60								
85								
95								

H.5.

Gọi $P_s(t)$ là áp suất của hơi bão hòa freon ở nhiệt độ t .

3. So sánh $T\Delta s$ và Δh

Từ đó suy ra một hệ thức thể hiện cân bằng giữa freon lỏng và freon khí ở một nhiệt độ đã cho.

Ta sẽ suy ra entanpi tự do riêng của freon.

1) Giản đồ này cho phép đọc nhiệt độ t (°C) trên tung độ và entropi riêng s (kJ.kg⁻¹.K⁻¹) trên hoành độ.

Mặt khác các đường cong đẳng áp và đẳng entanpi cho phép đọc áp suất P (bar) và entanpi riêng h (kJ.kg⁻¹).

Cuối cùng các đường cong đẳng chuẩn ở phía trong đường bão hòa cho phép tìm được phân riêng của hơi freon.

2) Các kết quả được chỉ ra trên hình 6.

- Các giá trị của h được xác định bằng cách ngoại suy các đường cong ở hình 5.
- $P_s(t)$ là không đổi trong suốt quá trình cân bằng lỏng - hơi (đoạn nằm ngang của áp suất).
- Để tính $T\Delta s$, cần phải biểu diễn nhiệt độ bằng độ kenvin.

Chú ý rằng Δh và Δs tiến tới không khi ta tiến gần đến điểm tới hạn. Ta sẽ trở lại kết quả này ở §2.3.

3) Cột cuối cùng của hình 6 chứng tỏ rằng, với sai số đọc, $T\Delta s = \Delta h$, nghĩa là $\Delta h - T\Delta s = 0$, và do T là hằng số trên suốt quá trình thay đổi trạng thái, $\Delta(h - Ts) = \Delta g = 0$.

Sự sai lệch giữa Δh và $T\Delta s$ là dưới 2% (đối với $P = 30$ bar).

Ngược với các hàm $h(T, P)$ và $s(T, P)$, entanpi tự do riêng của freon $g = h - Ts$ là liên tục trong quá trình biến đổi trạng thái.

Vậy kết quả đó có thể được biểu diễn bởi :

$$\Delta g = g_{(l)}(T, P) - g_{(v)}(T, P) = 0.$$

$$\text{nghĩa là } g_{(l)}(T, P) = g_{(v)}(T, P).$$

Hệ thức này thể hiện sự tồn tại đồng thời đối với một nhiệt độ T và một áp suất P , của pha lỏng và của pha hơi.

Ta sẽ chứng minh hiệu lực của hệ thức này đối với mọi chất tinh khiết ở §1.2.2.

Chú ý :

Độc giả sẽ kiểm tra hiệu lực của hệ thức đó với tư cách như là bài tập đối với nước bằng cách sử dụng các số liệu được cho trong bảng 3.

t (°C)	$P_s(t)$ (bar)	$h_{(l)}$ kJ.kg ⁻¹	$h_{(v)}$ kJ.kg ⁻¹	Δh kJ.kg ⁻¹	$s_{(l)}$ kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹	$s_{(v)}$ kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Δs kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹	$T\Delta s_{(l)}$ kJ.kg ⁻¹
-30	1	-10	175	165	0,04	0,72	0,68	165,2
-20	1,5	19	177	158	0,08	0,71	0,63	159,4
60	15	97	210	113	0,34	0,68	0,34	113,2
85	25	127	213	86	0,42	0,66	0,24	85,9
95	30	140	215	75	0,45	0,65	0,20	73,6

H.6.

1.2. Biến đổi và cân bằng

Ta vừa thấy trong *áp dụng 1* rằng entanpi tự do dường như đóng một vai trò quan trọng trong việc nghiên cứu của chất tinh khiết dưới hai pha.

Ta nhắc lại một vài kết quả của *chương 2*, liên quan đến các thể nhiệt động: đối với một quá trình biến đổi đẳng nhiệt và đẳng áp của một hệ kín, chỉ chịu các lực của áp suất, thể nhiệt động thích hợp là *entanpi tự do* G . Lúc đó ta biết rằng:

- biến đổi tự phát của hệ xảy ra lúc $dG < 0$;
- trạng thái cân bằng của hệ được đặc trưng bởi $dG = 0$.

Ta sử dụng các kết quả này để đặc trưng cho quá trình biến đổi và sự cân bằng đối với một sự đổi pha. Ta biểu diễn entanpi tự do của một hệ kín gồm một chất tinh khiết ở nhiệt độ T , dưới áp suất P , chứa $m_{(l)}$ kg chất lỏng và $m_{(v)}$ kg hơi (*h.7*).

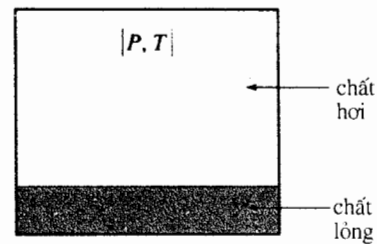
Do hệ kín nên khối lượng của nó $M = m_{(l)} + m_{(v)}$ là không đổi.

Lúc T và P cố định, entanpi tự do là đại lượng quảng tính: ta kí hiệu $g_{(l)}$ và $g_{(v)}$ tương ứng là entanpi riêng tự do của chất lỏng và của hơi ở nhiệt độ T dưới áp suất P , lúc đó ta có:

$$G(T, P) = m_{(l)}g_{(l)}(T, P) + m_{(v)}g_{(v)}(T, P) \text{ với } M = m_{(l)} + m_{(v)} = \text{cte}.$$

Chú ý:

- *Quảng tính của G được áp dụng chỉ vì rằng hai pha là không trộn lẫn nhau, nghĩa là ta có thể cho rằng hệ là tập hợp của hai hệ con riêng biệt {lỏng} và {hơi}. Độc giả sẽ đối chiếu với giáo trình hóa học khi nghiên cứu trường hợp các hỗn hợp: entanpi tự do riêng của một thành phần của hỗn hợp là hàm của cấu tạo của nó: $g(T, P, x_i)$, trong đó x_i là phần mol của thành phần i .*
- *Biểu thức đã cho đối với một hệ lỏng – hơi rõ ràng có giá trị đối với một hệ lỏng – rắn hoặc hệ rắn – hơi.*



H.7. Hệ hai pha ở (T, P) . Chất lỏng là đặc hơn chất hơi.

1.2.1. Chiều biến đổi

Giả sử rằng hệ mô tả trên đây không ở trong trạng thái cân bằng, nghĩa là một lượng vật chất nào đó của chất tinh khiết chịu một biến đổi trạng thái ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

Sự thay đổi trạng thái sẽ xảy ra theo hướng nào?

Do là hệ kín nên hệ không trao đổi vật chất với môi trường ngoại vi ($dM = 0$), nghĩa là $dm_{(v)} + dm_{(l)} = 0$.

Lúc G là thể nhiệt động thích hợp, ta có thể viết rằng sự biến đổi của quá trình sẽ sao cho $dG < 0$, vậy:

$$d(m_{(l)}g_{(l)}(T, P) + m_{(v)}g_{(v)}(T, P)) < 0,$$

mà $g_{(l)}(T, P)$ và $g_{(v)}(T, P)$ chỉ là hàm của T và P không đổi, từ đó:

$$g_{(v)}(T, P)dm_{(v)} + g_{(l)}(T, P)dm_{(l)} < 0$$

Biết rằng $dm_{(v)} = -dm_{(l)}$, ta có:

$$(g_{(v)}(T, P) - g_{(l)}(T, P))dm_{(v)} < 0 \quad (5).$$

Việc giải thích hệ thức này như sau:

- hơi biến đổi thành chất lỏng, nghĩa là $dm_{(v)} < 0$, nếu:

$$g_{(v)}(T, P) - g_{(l)}(T, P) > 0;$$
- tương tự, chất lỏng biến đổi thành hơi, nghĩa là $dm_{(v)} > 0$ nếu:

$$g_{(v)}(T, P) - g_{(l)}(T, P) < 0.$$

Một hệ kín gồm một chất trong tinh khiết dưới hai pha không ở trong trạng thái cân bằng sẽ biến đổi ở T và P không đổi, theo chiều mà pha có entanpi tự do riêng lớn hơn sẽ nghèo đi.

1.2.2. Điều kiện cân bằng

Nếu hệ nghiên cứu là cân bằng, ở nhiệt độ T và dưới áp suất cân bằng P_E , việc sử dụng thế nhiệt động G dẫn đến $dG = 0$.

Mà ta vừa thấy rằng $dG = [g_{(v)}(T, P) - g_{(l)}(T, P)] dm_{(v)}$.

Như vậy sự cân bằng giữa hai pha, ở nhiệt độ T và dưới áp suất cân bằng P_E , được thể hiện bởi hệ thức :

$$g_{(v)}(T, P_E) = g_{(l)}(T, P_E).$$

Một hệ kín, gồm một chất tinh khiết dưới hai pha, là cân bằng ở nhiệt độ T và dưới áp suất P_E nếu như entanpi tự do riêng của hai pha là bằng nhau :

$$g_{\varphi_1}(T, P_E) = g_{\varphi_2}(T, P_E).$$

Chú ý :

Các lập luận trên đây được tiến hành khi sử dụng các entanpi tự do riêng g_i của chất tinh khiết. Ta có thể viết các biểu thức tương đương khi sử dụng entanpi tự do của mol, hoặc thế hóa học $\mu_i(T, P)$ của chất tinh khiết :

$$\mu_{i, \varphi_1}(T, P_E) = \mu_{i, \varphi_2}(T, P_E).$$

Các nhà hóa học sử dụng duy nhất thế hóa học khi nghiên cứu các thay đổi trạng thái của các hỗn hợp và khi nghiên cứu các cân bằng hóa học. Cũng như g , μ lúc đó là hàm của cấu tạo của hỗn hợp : $\mu_i(T, P, x_j)$, trong đó x_j là phần mol của loại j .

Từ hai tiết trên đây có thể suy ra là sự cân bằng của một chất tinh khiết chỉ có thể được thiết lập đối với một số cặp nào đó của nhiệt độ và áp suất, liên hệ với nhau bởi hệ thức $g_{\varphi_1}(T, P_E) = g_{\varphi_2}(T, P_E)$.

Khi hai pha là có mặt đối với một cặp của các giá trị (T, P) không thỏa mãn hệ thức trên đây, sự cân bằng không thể tồn tại dưới áp suất và nhiệt độ đó : một trong hai pha sẽ biến mất hoàn toàn để tạo thành pha kia.

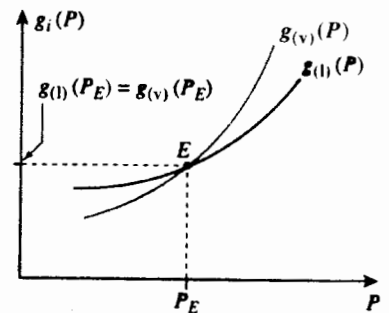
Ta chứng minh kết quả này đối với sự cân bằng chất lỏng - hơi.

Ta biết rằng $\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v$ và rằng $v_{(l)} < v_{(v)}$ vậy :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T, \text{lỏng}} < \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_{T, \text{hơi}} \quad (1)$$

Mà đối với áp suất $P_E(T)$, $g_{(l)}(T, P_E) = g_{(v)}(T, P_E)$ (2), các hệ thức (1) và (2) kéo theo các kết quả sau đây (h.8) :

- $g_{(l)} > g_{(v)}$ nếu $P < P_E$ và, theo §1.2.1, chỉ hơi có thể có mặt ở T và P .
- $g_{(l)} < g_{(v)}$ nếu $P > P_E$ và, theo §1.2.1, chỉ có chất lỏng có thể có mặt ở T và P .



H.8. Entanpi tự do riêng của chất lỏng và hơi ở T không đổi :

- đối với $P = P_E$, $g_{(l)}(T) = g_{(v)}(T)$;
- đối với $P < P_E$, $g_{(l)}(T) > g_{(v)}(T)$, chỉ có hơi là có mặt ở (T, P) ;
- đối với $P > P_E$, $g_{(v)}(T) > g_{(l)}(T)$, chỉ có chất lỏng là ổn định ở (T, P) .

Chú ý :

Kết quả đó có thể được thiết lập khi sử dụng hàm $g(T)$ ở áp suất không đổi và hệ thức $\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s$ (h.10 và áp dụng 3).

1.2.3. Số bậc tự do

Số bậc tự do $\mathcal{V}$ của một hệ nhiệt động là số các biến số cường tính độc lập của hệ đó, nghĩa là số tối thiểu các biến số cường tính cần biết để trạng thái cục bộ của hệ (vậy là mọi biến số cường tính) là hoàn toàn xác định.

Giả sử một hệ gồm một chất tinh khiết có khả năng tồn tại dưới hai pha khác nhau không trộn lẫn nhau.

• Chất tinh khiết dưới một pha duy nhất : hệ hai biến

Nếu chất tinh khiết có mặt dưới một pha duy nhất (lỏng, rắn hoặc hơi), chất đó được mô tả bởi một phương trình trạng thái có dạng :

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

(hoặc $f(P, v, T) = 0$ với v là thể tích riêng của pha nghiên cứu).

Các nghiên cứu ta đã tiến hành trong các chương trước đây đã chứng tỏ cho chúng ta rằng một hệ như vậy là được mô tả đầy đủ bởi hai biến số độc lập : các hàm nhiệt động của chất tinh khiết đó được biểu diễn theo hàm của hai trong số các biến số nhiệt độ, áp suất, thể tích riêng của hệ ($P, V_m, v, T, \rho, \dots$). Vậy số bậc tự do của nó là $\mathcal{V} = 2$.

Hệ được gọi là *hệ hai biến*.

Nếu ta chọn nhiệt độ và áp suất như là các biến số, vậy chúng có khả năng biến đổi độc lập nhau khi không có một pha mới xuất hiện.

• Chất tinh khiết cân bằng dưới hai pha : hệ đơn biến

Nếu chất tinh khiết là cân bằng dưới hai pha, số liệu về nhiệt độ và áp suất cho phép biết các đặc trưng của mỗi pha trong hai pha đó.

Khi cân bằng, các entanpi tự do riêng của hai pha là bằng nhau :

$$g_{\varphi_1}(T, P_E) = g_{\varphi_2}(T, P_E)$$

Vậy có tồn tại một hệ thức giữa nhiệt độ và áp suất khi cân bằng được thực hiện. Bậc tự do của hệ lúc đó $\mathcal{V} = 1$.

Hệ gọi là *đơn biến*.

Điều đó có nghĩa là chỉ một trong hai biến số đó là cần thiết để biết đầy đủ trạng thái cục bộ của hệ, P_E và T không thể biến đổi độc lập đối với nhau : $P_E = f(T)$.

Ta đã phát biểu kết quả này ở năm thứ nhất và ta đã nhắc lại điều đó ở đầu chương này.

Tuy nhiên nó chỉ đã được thiết lập từ các ghi nhận thực nghiệm ; việc nghiên cứu lí thuyết tiến hành nhờ thế nhiệt động G đã cho phép chúng ta chứng minh kết quả đó.

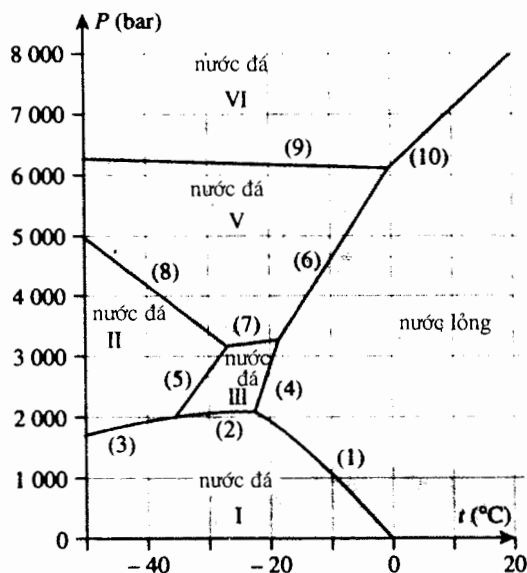
Một chất tinh khiết cân bằng dưới hai pha ở nhiệt độ T , dưới áp suất P_E , là một hệ đơn biến : $P_E = f(T)$.

Một chất tinh khiết có mặt dưới một pha duy nhất là hệ hai biến : áp suất và nhiệt độ của nó có thể biến đổi độc lập đối với nhau.

Áp dụng 2

Nghiên cứu định tính giản đồ (P, T) của nước

Hình 9 cho giản đồ (P, T) của nước đối với các trạng thái cân bằng của nước lỏng với các trạng thái thù hình khác nhau của nước đá.



H.9. Giản đồ (P, T) của nước.

1) Nhắc lại thế nào là hiện tượng thù hình. Từ đó cho các ví dụ khác.

2) Cho các ý nghĩa của các đường cong (1) và (10). Hỏi số bậc tự do của hệ dọc theo mỗi đường cong đó và trong các phần mặt phẳng giới hạn bởi chúng ?

3) Các điểm gặp nhau của các đường cong đó là các điểm gì ? Tính số bậc tự do ở các điểm đó.

1) Tính thù hình là tính chất của một số chất tinh khiết có mặt dưới nhiều dạng rắn có các tính chất hóa lí khác nhau.

Đặc biệt cacbon, lưu huỳnh, photpho có tính chất đó. Tính thù hình của cacbon là một ví dụ quan trọng : cacbon kim cương cứng, cách điện, đặc hơn là graphit, mềm, dẫn điện (các điện cực graphit). (Độc giả sẽ đối chiếu với giáo trình hóa học năm thứ nhất để thấy lại các hệ thức giữa cấu trúc và các tính chất của chúng).

Mỗi trạng thái thù hình có một vùng ổn định nhiệt động học, giản đồ ở hình 9 cũng mô tả điều đó.

2) Các đường cong 1, 4, 6 và 10 tương ứng với cân bằng giữa các trạng thái I, III, V và VI với nước lỏng, ví dụ, đường cong 1 : nước lỏng $\rightleftharpoons$ nước đá I.

Trên mỗi đường cong, sự cân bằng được đặc trưng bởi một hệ thức $g_{(\text{pha 1})} = g_{(\text{pha 2})}$ và một hệ thức $P_E(T)$, số bậc tự do bằng 1.

Giữa các đường cong là các miền ứng với các loại tinh khiết. Như vậy các đường cong 2, 4, 7 và 5 giới hạn vùng nước đá III trong đó số bậc tự do là 2.

3) Các điểm gặp nhau của các đường cong đó là các điểm ba. Bởi với cặp (T, P) tương ứng, ba trạng thái có thể cùng tồn tại đồng thời ; như vậy đối với $t = -36^{\circ}\text{C}$ và $P = 2000$ bar, các trạng thái I, II và III có thể cùng tồn tại.

Do ba pha cùng tồn tại tại các điểm đó, nên có hai hệ thức độc lập giữa các entanpi tự do riêng. Đối với ví dụ trên đây :

$$g_{\text{(I)}} = g_{\text{(II)}} = g_{\text{(III)}}$$

và số bậc tự do bằng không

Vậy một điểm ba là hoàn toàn xác định bởi số liệu về áp suất và nhiệt độ của nó và ngược lại ; chỉ tồn tại một cặp (T, P) mà đối với chúng ba pha có khả năng cùng tồn tại.

► Để luyện tập : Bài tập 2.

1.3. Chuyển pha loại một

Chúng ta vừa thấy rằng entanpi tự do riêng của chất tinh khiết là liên tục khi xảy ra một chuyển pha rắn - lỏng, lỏng-hơi và rắn-hơi, trong khi đó thể tích riêng và entrôpi riêng là không liên tục (h.10).

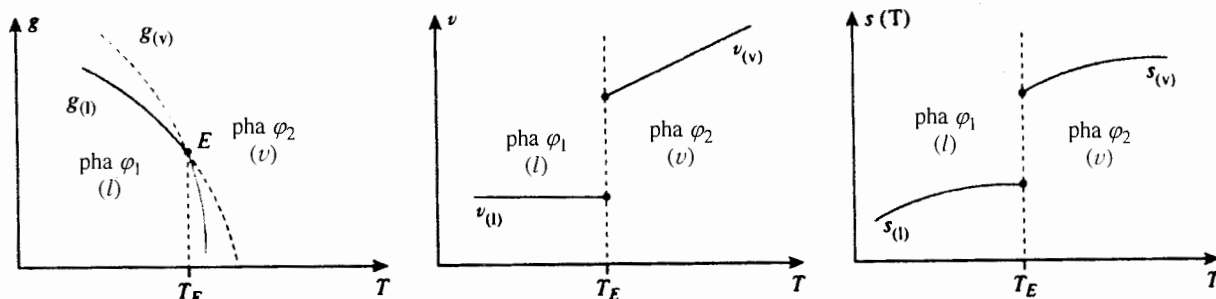
Mà $dg(T, P) = -s(T, P)dT + v(T, P)dP$.

vậy các đạo hàm bậc nhất của g :

$$\left(\frac{\partial g(T, P)}{\partial T} \right)_P = -s(T, P) \text{ và } \left(\frac{\partial g(T, P)}{\partial P} \right)_T = v(T, P)$$

là không liên tục.

Một chuyển pha loại một được đặc trưng bởi sự liên tục của entanpi tự do riêng của chất tinh khiết được xem xét và sự không liên tục của các đạo hàm bậc nhất của entanpi riêng đó.



H.10. Ở chuyển pha loại một, g là liên tục, trong khi đó v và s là không liên tục ; ở đây ϕ_1 = lỏng ; ϕ_2 = hơi ; $P_E = P(T_E) = \text{cte}$.

Áp dụng 3

Biến đổi của các đại lượng riêng

Chúng minh một cách định tính dạng của các đường cong ở hình 10 đối với cân bằng lỏng-hơi.

• s : entrôpi riêng của hơi là lớn hơn entrôpi riêng của chất lỏng ở cùng áp suất và cùng nhiệt độ : mức độ hỗn loạn tăng ở chuyển pha lỏng $\leftrightarrow$ hơi.

Do các lí do tương tự entrôpi riêng của chất lỏng tăng theo nhiệt độ ở áp suất không đổi, cũng tương tự đối với chất hơi (đối với các định luật biến đổi, x. H-Pépa, Nhiệt động học, năm thứ 1, chương 7).

• v : thể tích riêng của chất lỏng là hầu như không đổi trong một vùng nhiệt độ hẹp.

Thể tích riêng của một chất hơi tăng tuyến tính theo hàm của T ở áp suất không đổi (nếu các định luật của khí (lí tưởng được nghiệm đúng)

• $g : \left(\frac{\partial g(T, P)}{\partial T} \right)_P = -s$ và $s_{(l)} < s_{(v)}$ (x. trên đây) ;

do $g_{(l)}(T_E) = g_{(v)}(T_E)$:

* $g_{(l)}$ là nhỏ hơn $g_{(v)}$ đối với $T < T_E$. Ta ở trong vùng của chất lỏng, điều đó giải thích đường cong $g(v)$ được biểu diễn bởi đường chấm ;

* $g_{(l)}$ là lớn hơn $g_{(v)}$ đối với $T > T_E$. Ta ở trong vùng của chất hơi và ta đã biểu diễn $g_{(l)}$ bằng đường chấm.

► Để luyện tập : Bài tập 8.

2 Hệ thức CLAPEYRON

Hệ thức $g_{\varphi_1}(T, P_E) = g_{\varphi_2}(T, P_E)$ biểu diễn sự cân bằng đơn biến giữa các pha φ_1 và φ_2 ở T và P_E . Vậy nó chứa một cách không tường minh hệ thức $P_E(T)$ mà ta đã ám chỉ.

Dự định của chúng ta là biến đổi hệ thức liên hệ các entanpi tự do riêng đó thành hệ thức tương đương liên hệ T và P lúc cân bằng.

2.1. Thiết lập hệ thức

Xét hai trạng thái cân bằng cạnh nhau của một chất tinh khiết dưới hai pha (h. 11) :

- một trạng thái ở T và P_E , được đặc trưng bởi hệ thức $g_{\varphi_1}(T, P_E) = g_{\varphi_2}(T, P_E)$

- trạng thái kia ở $T + dT$ và $P_E + dP_E$, thể hiện bởi

$$g_{\varphi_1}(T + dT, P_E + dP_E) = g_{\varphi_2}(T + dT, P_E + dP_E)$$

Trừ vế cho vế ở hai hệ thức đó, ta được

$$g_{\varphi_2}(T + dT, P_E + dP_E) - g_{\varphi_2}(T, P_E) = g_{\varphi_1}(T + dT, P_E + dP_E) - g_{\varphi_1}(T, P_E),$$

$$\text{nghĩa là : } dg_{\varphi_2}(T, P_E) = dg_{\varphi_1}(T, P_E).$$

khí vẫn ở trên đường cong cân bằng giữa hai pha.

Chúng ta đã chứng minh trong *chương 2* rằng đối với một pha đồng nhất :

$$dG = -SdT + VdP$$

Bằng cách viết hệ thức đó đối với entanpi tự do riêng của mỗi pha :

$$-s_{\varphi_2}(T, P_E)dT + v_{\varphi_2}(T, P_E)dP_E = -s_{\varphi_1}(T, P_E)dT + v_{\varphi_1}(T, P_E)dP_E,$$

sau đó bằng cách nhóm các số hạng chứa dT và dP_E :

$$[v_{\varphi_2}(T, P_E) - v_{\varphi_1}(T, P_E)]dP_E = [s_{\varphi_2}(T, P_E) - s_{\varphi_1}(T, P_E)]dT, \text{ nghĩa là}$$

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\varphi_1 \leftrightarrow \varphi_2} = \frac{(s_{\varphi_2} - s_{\varphi_1})}{(v_{\varphi_2} - v_{\varphi_1})}.$$

Bằng cách sử dụng hệ thức liên hệ entropi riêng và ẩn nhiệt :

$$l_{\varphi_1\varphi_2}(T) = [s_{\varphi_2}(T, P_E) - s_{\varphi_1}(T, P_E)]T;$$

ta nhận được hệ thức CLAPEYRON :

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\varphi_1 \leftrightarrow \varphi_2} = \frac{1}{T} \frac{l_{\varphi_1\varphi_2}(T)}{[v_{\varphi_2}(T, P_E) - v_{\varphi_1}(T, P_E)]}$$

Hệ thức CLAPEYRON có dạng :

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\varphi_1 \leftrightarrow \varphi_2} = \frac{1}{T} \frac{l_{\varphi_1\varphi_2}(T)}{[v_{\varphi_2}(T, P_E) - v_{\varphi_1}(T, P_E)]}.$$

- $\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\varphi_1 \leftrightarrow \varphi_2}$ tương ứng với độ dốc ở một điểm của đường cong cân

bằng, $P_E(T)$, giữa hai pha của chất tinh khiết (h.12) ;

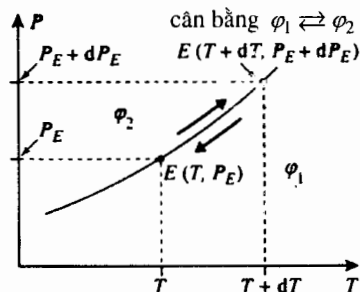
- P_E là áp suất cân bằng ở nhiệt độ T ;

- $v_{\varphi_2}(T, P_E) - v_{\varphi_1}(T, P_E)$ là hiệu các thể tích riêng của pha 2 và pha 1

lúc cân bằng ở nhiệt độ T ;

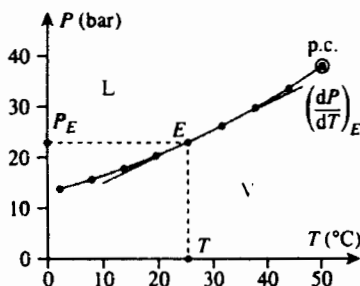
- $l_{\varphi_1\varphi_2}(T)$ là entanpi của chuyển pha ở nhiệt độ T .

► Để luyện tập : Bài tập 3 và 6.



H.11. Dịch chuyển trên đường cong cân bằng :

từ (P_E, T) đến $(P_E + dP_E, T + dT)$



H.12. Đường cong áp suất của hơi bão hòa (được vẽ đối với cân bằng lỏng $\rightleftharpoons$ hơi của SF_6).

2.2. Áp dụng cho cân bằng của chất hơi

Trong trường hợp cân bằng của chất hơi (hóa lỏng-bay hơi và thăng hoa-hóa rắn), hệ thức CLAPEYRON có thể được đơn giản hóa và được tích phân nhờ các giả thiết tương đối ít bị ép buộc.

■ Thể tích riêng

Trong phần lớn trường hợp, thể tích riêng của một chất lỏng, hoặc của một chất rắn là rất nhỏ so với thể tích riêng của hơi của nó. Như vậy ta có thể bỏ qua $v_{(l)}$ hoặc $v_{(s)}$ trước số hạng $v_{(v)}$ (độc giả có thể đối chiếu với hình 3 để so sánh các đại lượng trong trường hợp của nước lỏng và của hơi nước).

Lúc đó ta có thể viết :

- đối với cân bằng lỏng-hơi : $\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{l \leftrightarrow v} = \frac{1}{T} \frac{l_{(v)}(T)}{v_{(v)}(T, P)}$;

- đối với cân bằng rắn-hơi : $\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{s \leftrightarrow v} = \frac{1}{T} \frac{l_{(s)}(T)}{v_{(v)}(T, P)}$.

$l_{(v)}(T)$ là entanpi của sự bay hơi và $l_{(s)}(T)$ là entanpi của sự thăng hoa.

Chú ý :

Giả thiết này rất dễ kiểm nghiệm, trừ trường hợp nếu nhiệt độ cân bằng lỏng-hơi là gần nhiệt độ tới hạn, mà đối với nhiệt độ đó $v_{(l)} = v_{(v)}$ (x. §2.3).

■ Khí lí tưởng

Một giả thiết phụ, rất thích hợp khi áp suất không quá lớn, là việc giả sử hơi bão hòa hoạt động như một khí lí tưởng.

Lúc đó, $v_{(v)} = \frac{V}{m} = \frac{n}{m} \frac{RT}{P} = \frac{RT}{PM}$, trong đó M là khối lượng mol của chất tinh khiết xem xét.

Hệ thức CLAPEYRON lúc đó có dạng :

$$\frac{dP_E}{dT} = \frac{1}{T} \frac{l(T)}{RT} P_E M, \text{ nghĩa là :}$$

- $\left(\frac{dP_E}{P_E}\right)_{l \leftrightarrow v} = M \frac{l_{(v)}(T)}{RT^2} dT$ đối với sự bay hơi

- $\left(\frac{dP_E}{P_E}\right)_{s \leftrightarrow v} = M \frac{l_{(s)}(T)}{RT^2} dT$ đối với sự thăng hoa

■ Entanpi của thay đổi trạng thái

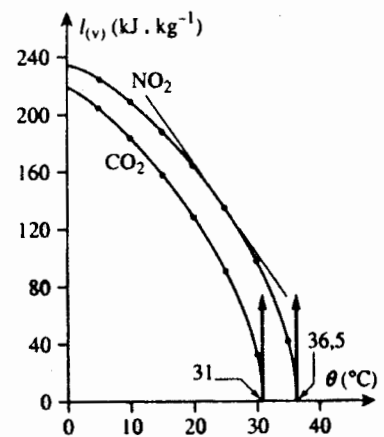
Cuối cùng hệ thức đó chỉ tích phân được nếu ta biết sự phụ thuộc của entanpi của thay đổi trạng thái theo nhiệt độ.

Ấn nhiệt có thể được coi :

- là hằng số : giả thiết này chỉ đúng trong trường hợp tốt nhất, trong khoảng nhiệt độ hàng chục độ ;

- là một hàm tuyến tính của nhiệt độ : khoảng nhiệt độ ở đây có thể đạt đến nhiều chục độ (đôi khi hàng trăm độ).

Hình 13 cho sự biến đổi của $l_{(v)}$ đối với hai khí theo hàm của nhiệt độ. Các đường cong đó cho phép hiểu được giá trị của các giả thiết.



H.13. Biến đổi của entanpi của sự bay hơi của CO₂ và của NO₂. $l_{(v)}(\text{NO}_2)$ biến đổi tuyến tính theo hàm của θ giữa 15°C và 25°C.

Áp dụng 4

Entanpi của sự bay hơi của nước

Ta xét cân bằng lỏng-hơi của nước tinh khiết ở khá xa điểm tới hạn.

1) Cho đường cong cân bằng giữa hai pha trong trường hợp entanpi của sự bay hơi được giả sử là không đổi.

Các số liệu : $l_{(v)}(373 \text{ K}) = 2250 \text{ kJ.kg}^{-1}$;
 $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

2) Hệ thức DUPRÉ-BERTRAND, nhận được từ các đo đạc thực nghiệm thực hiện giữa 273 K và 473K, cho biểu thức của $\ln \frac{P_s}{P^0}$ theo hàm của T :

$$\ln \frac{P_s}{P^0} = 56,56 - \frac{7182}{T} - 6,3 \ln(T) \text{ với } P^0 = 1 \text{ bar}.$$

Từ biểu thức này tìm lại hệ thức liên hệ entanpi của sự bay hơi của nước với nhiệt độ.

3) Vẽ trên cùng một đồ thị các đường cong $\ln \frac{P_s}{P^0} = f(T)$, xuất phát từ hai câu hỏi trên đây đối với T thay đổi giữa 273 K và 373 K. Kết luận.

1) Bằng cách lấy lại công thức cuối cùng viết trong bài giảng, tức là giả sử các giả thiết trước đây được nghiệm đúng, $\frac{dP}{P} = M \frac{l_{(v)}(T)}{RT^2} dT$, có nghĩa là bằng cách tích phân nếu $l_{(v)} = \text{cte}$ một mặt từ 1 bar đến P và mặt khác từ 373 K đến T ta có :

$$\ln \left(\frac{P}{P^0} \right) = - \frac{M l_{(v)}}{R} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T} \right).$$

Sử dụng các giá trị bằng số của đầu đề ta được :

$$\ln \left(\frac{P}{P^0} \right) = 13 - \frac{4871}{T},$$

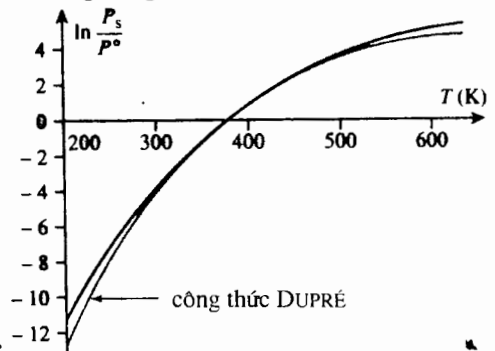
với P bằng bar, T bằng K và $P^0 = 1 \text{ bar}$.

2) Lấy vi phân hệ thức đã cho trong đầu đề, ta có $\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T^2} (7182 - 6,3T)$

Bằng cách đồng nhất với hệ thức CLAPEYRON nhận được với các giả thiết $v_{(v)} \gg v_{(l)}$ và với khí lí

tưởng $\frac{dP}{P} = M \frac{l_{(v)}(T)}{RT^2} dT$, ta có $l_{(v)}(T) = 3340 - 2,93T$.

3) Các đường cong được vẽ trên hình 14.



H.14.

Đường cong tương ứng với công thức DUPRÉ luôn luôn ở dưới đường thứ nhất.

Tuy nhiên trong khoảng (273 ; 473) hai đường cong đó rất gần nhau. Chúng hầu như trùng nhau với T trong khoảng [320 ; 440], vậy ta có thể coi $l_{(v)}$ là không đổi trong khoảng đó, với điều kiện chọn đối với $l_{(v)}$ một giá trị trung bình (ở đây $l_{(v)}(373)$). Các kết quả này chứng minh bằng thực nghiệm các giả thiết về các thể tích riêng.

► Để luyện tập : bài tập 2 và 4.

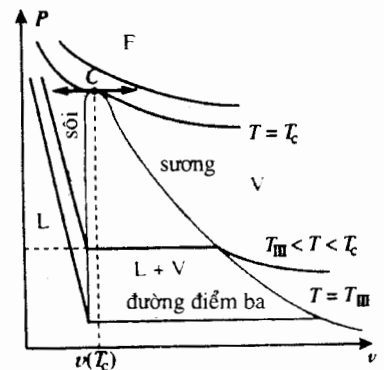
2.3. Điểm tới hạn

Ta biết rằng có tồn tại một điểm ở đó không thể phân biệt được trạng thái lỏng và trạng thái hơi nữa : đó là điểm tới hạn (sự tồn tại của điểm đó có thể chứng minh bằng thực nghiệm).

Trên các giản đồ (P, v) và (T, s) , đoạn nằm ngang thay đổi trạng thái thu về điểm đó khi chuyển từ lỏng sang hơi (h.15a và 15b).

Vậy ta có thể viết $v_{(v)}(T_c) = v_{(l)}(T_c)$ và $s_{(v)}(T_c) = s_{(l)}(T_c)$. Như vậy thể tích riêng và entropi riêng là liên tục khi chuyển pha ở điểm tới hạn. Sự chuyển pha tương ứng được thực hiện không làm thay đổi entanpi : hệ thức CLAPEYRON luôn

luôn được nghiệm đúng tại điểm đó, nhưng $v_{(v)}(T_c) = v_{(l)}(T_c)$ trong khi $\frac{dP}{dT}$ là xác định (h.12). Vậy ở điểm tới hạn ẩn nhiệt là bằng không.



H.15a. Biểu đồ (P, v) của một chất tinh khiết. Tại C, $v_{(l)} = v_{(v)}$

Chú ý :

Ở điểm tới hạn các đại lượng v và s là liên tục, vậy các đạo hàm bậc nhất của g là liên tục. Các đạo hàm của v và s chúng luôn luôn là không liên tục. Như vậy đạo hàm bậc hai của g là không liên tục : một chuyển pha mà các đạo hàm bậc nhất của g là liên tục và các đạo hàm bậc hai là không liên tục được gọi là chuyển pha loại hai (x. §3).

► Để luyện tập : bài tập 5.

2.4. Áp dụng cho cân bằng lỏng - rắn

Cũng tương tự đối với cân bằng của chất hơi, một số giả thiết cho phép đơn giản hóa và giải thích hệ thức CLAPEYRON :

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{s \leftrightarrow l} = \frac{1}{T} \frac{l_{\text{nóng chảy}}(T)}{[\nu_{(l)}(T, P_E) - \nu_{(s)}(T, P_E)]}$$

Thể tích riêng của các chất lỏng và các chất rắn biến đổi ít theo áp suất và nhiệt độ. Lúc đó ở gần đúng bậc nhất, ta có thể cho rằng các thể tích riêng là hằng số dọc theo đường cong cân bằng lỏng - rắn :

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{s \leftrightarrow l} = \frac{1}{T} \frac{l_{\text{nóng chảy}}(T)}{[\nu_{(l)} - \nu_{(s)}]}$$

• Các entanpi nóng chảy hầu như không đổi trong các khoảng nhiệt độ tương đối rộng :

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{s \leftrightarrow l} = \frac{1}{T} \frac{l_{\text{nóng chảy}}}{[\nu_{(l)} - \nu_{(s)}]}$$

Tích phân hệ thức này cho ta :

$$P_E(T_2) - P_E(T_1) = \frac{l_{\text{nóng chảy}}}{[\nu_{(l)} - \nu_{(s)}]} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

• Trong phần lớn các chất tinh khiết, các thể tích riêng là tương đối gần nhau đối với mỗi giá trị của cặp (T, P_E) : đối với benzen, $\nu_{(l)} = 11,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ và $\nu_{(s)} = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ở $t = 5,4^\circ \text{C}$ (nhiệt độ nóng chảy dưới áp suất khí quyển).

Thể tích riêng của một chất lỏng ở (T, P_E) là lớn hơn thể tích riêng của chất rắn đối với cùng các giá trị (T, P_E) đối với hầu hết các chất rắn tinh khiết (trừ nước - x. *áp dụng 5* - và amôniac).

• Giá trị lớn của đại lượng $\frac{l_{\text{nóng chảy}}(T)}{[\nu_{(l)} - \nu_{(s)}]}$ làm cho độ dốc của các đường

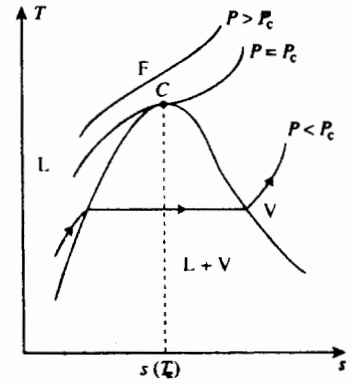
cong cân bằng lỏng - rắn là dương và rất lớn đối với phần lớn các chất tinh khiết. Trên các khoảng nhiệt độ đủ nhỏ, các biểu thức của áp suất luôn luôn cho phép coi các đường cong cân bằng như là các đường thẳng.

Trên *hình 9*, độ dốc của các đường cong :

- đường 4 : III $\rightleftharpoons$ nước lỏng ;
- đường 6 : V $\rightleftharpoons$ nước lỏng ;
- đường 10 : VI $\rightleftharpoons$ nước lỏng ;

là hằng số, có giá trị lớn và dương (tương ứng vào cỡ $320 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$, $250 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$ và $100 \text{ bar} \cdot \text{K}^{-1}$).

Trường hợp đường cong 1 sẽ được xét trong *áp dụng 5*.



H.15b. Biểu đồ (T, s) của một chất tinh khiết $s_{(l)}(T_c) = s_{(v)}(T_c)$.

Áp dụng 5

Cân bằng của nước lỏng - nước đá I

Hình 9 cho phép nghiên cứu cân bằng giữa nước lỏng và nước đá I (đường cong 1).

1) So sánh độ dốc của đường cong đó với độ dốc của các đường cong 4, 6 và 10. Có thể kết luận gì về thể tích riêng? Có biết cách giải thích cấu trúc định tính của kết quả đó không?

2) Điều gì sẽ xảy ra nếu đặt một chai đựng đầy nước trong máy đông lạnh?

3) Khi lấy một chai nước ga ra từ tủ lạnh có nhiệt độ đủ thấp, người ta quan sát thấy nước hóa đá ở xung quanh cổ chai; đề xuất một cách giải thích.

1) Trong trường hợp của đường cong 1, độ dốc của đường cân bằng là âm ngược với các cân bằng nước - nước đá khác.

Điều đó có nghĩa là $v_{(s)} > v_{(l)}$, vì rằng

$$\frac{1}{T} \frac{d l_{\text{nóng chảy}}(T)}{[v_{(l)} - v_{(s)}]} < 0 \text{ và ta biết } l_{\text{nóng chảy}} \text{ là dương.}$$

Nước đá I là một tinh thể phân tử đặc trưng bởi một sự liên kết mạnh do tồn tại các liên kết hiđrô.

Tuy nhiên cấu trúc đó là tương đối rỗng (khoảng cách O-H... O vào cỡ 0,276 nm). Khi xảy ra sự nóng chảy, sự sụp đổ của cấu trúc đó kéo theo sự giảm thể tích riêng của nước. Như vậy ở 0°C dưới áp suất khí quyển.

$$v_{(s)} > v_{(l)}.$$

Chú ý:

Trong nước lỏng, khi nhiệt độ tăng, chuyển động nhiệt có khuynh hướng làm giảm hiệu ứng sụp

đổ trước đây, nước lỏng có một tỉ trọng cực đại (vậy một cực tiểu của $v_{(l)}$) ở nhiệt độ 4°C.

2) Khi để một chai đầy trong máy đông lạnh, nước sẽ rắn lại và theo kết quả trước đây nước đá cần một thể tích lớn hơn thể tích của chất lỏng.

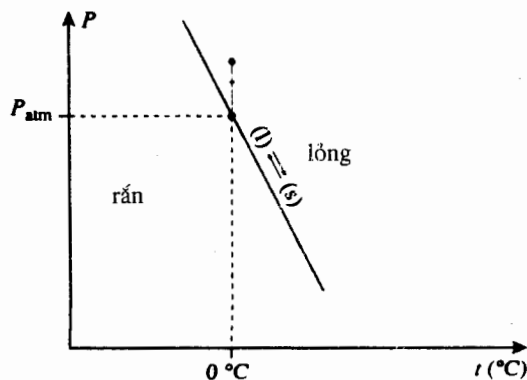
Lúc đó chai có thể vỡ.

3) Nước ga chứa CO₂ hòa tan cân bằng với một lượng CO₂ khí nào đó (chứa trong phần trên của chai)

Áp suất ở trong chai là lớn hơn áp suất khí quyển (ta có thể tăng áp suất đó bằng cách lắc chai, điều đó làm dịch chuyển sự cân bằng CO₂ hòa tan - CO₂ khí theo hướng sản sinh ra khí).

Khi ta mở nút chai, áp suất của chất lỏng giảm đột ngột.

Nếu nhiệt độ là đủ thấp, sự giãn khí sẽ gây ra sự đông đặc một phần của nước (h.16).



H.16. Sự giãn đột ngột gây ra sự đông đặc một phần của nước.

► Để luyện tập : Bài tập 1.

3 Bổ sung : Các chuyển pha loại 2

Nhiều chuyển pha không tuân theo các định luật trên đây.

• Chuyển pha sắt từ - thuận từ là một trong các chuyển pha đó và sẽ được nghiên cứu ở chương 5.

• Cũng tương tự đối với chuyển pha ở điểm tới hạn lúc đó không có sự biến thiên không liên tục của thể tích riêng và vì vậy không có ẩn nhiệt (x. §2.3).

Các chuyển pha này gọi là chuyển pha loại hai, vì rằng các đạo hàm bậc nhất của entanpi tự do là liên tục, nhưng các đạo hàm bậc hai là không liên tục. Mặc dù chuyển pha loại hai không có trong chương trình của chúng ta, ta sẽ giới thiệu một cách định tính hai trong số các chuyển pha loại hai đó (do tầm quan trọng về mặt lí thuyết và lịch sử của chúng).

■ Tính siêu chảy của hêli

Hêli là một nguyên tố đặc biệt với các tính chất rất đặc biệt. Do cấu hình điện tử của nó, về mặt hóa học hêli không liên quan với một nguyên tố nào cả (trừ fluo), nó rất khó bị ion hóa và chỉ tương tác rất yếu bởi liên kết loại VAN DE WAALS với các hợp chất hóa học khác. Vậy hêli là một chất có thể nhận được rất tinh khiết.

Hình 17 chỉ rõ biểu đồ (P, T) của hêli đối với các nhiệt độ dưới 5K và áp suất một số bar (h.17b) và một số chục bar (h.17a). Với các nhiệt độ lớn hơn 2,17K, hêli hoạt động như là một chất tinh khiết "thông thường".

Ở phía dưới đường λ , hêli có tính siêu chảy đó là một trong các tính chất gây ấn tượng mạnh nhất của hêli. Dưới 2,17K hêli không còn độ nhớt nữa. Quá trình chuyển pha giữa hêli lỏng I và hêli lỏng II là chuyển pha loại hai.

Việc phát minh hiện tượng đó vào năm 1937 đã mang lại cho tác giả của nó, Piotr KAPITZA, giải thưởng NOBEL vào năm 1978. Danh sách các nhà vật lí nhận được tính chất đặc biệt đó khi nghiên cứu hêli là dài và dừng lại - tạm thời chăng ? - Vào năm 1996 (x. chương 3).

Một thí nghiệm gây ấn tượng mô tả tính siêu chảy là thí nghiệm về "hiệu ứng vòi phun" (h.18). Khi hêli siêu chảy chứa trong một bình được đốt nóng bằng một nguồn nhiệt nhỏ, hêli dâng lên và thoát ra ngoài dưới dạng một tia phun ra do không còn độ nhớt. Tính chất này được sử dụng để làm sạch hêli dùng nghiên cứu về sau.

Chú ý:

Việc nghiên cứu lí thuyết các hiện tượng này là rất phức tạp và chúng chỉ có thể được giải thích nhờ cơ học lượng tử (do vậy người ta nói rằng hêli siêu chảy là một "chất lỏng lượng tử").

■ Tính siêu dẫn

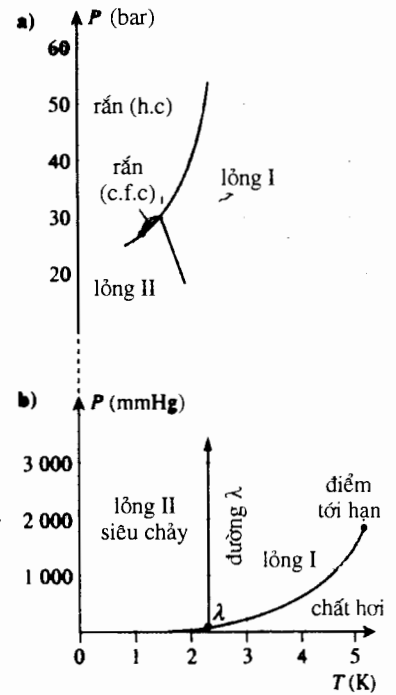
Một số kim loại và một số hợp kim được biết đến do có sự chuyển pha giữa một trạng thái dẫn điện và một trạng thái siêu dẫn. Một trong các tính chất đó rất đặc biệt : nó không có điện trở nào cả, điện trở suất là bằng không. Bản thân sự chuyển pha này cũng là chuyển pha loại hai. Tính chất này đã được phát hiện vào năm 1911 bởi KAMMERLINGH-ONNES (giải thưởng NOBEL năm 1913).

Tuy nhiên trong một thời gian dài người ta cho rằng tính chất siêu dẫn có ít ứng dụng. Thực tế các nhiệt độ chuyển pha - được gọi là các điểm tới hạn của các chất siêu dẫn được biết cho đến năm 1980 là rất thấp (vào cỡ một số độ K, h.19).

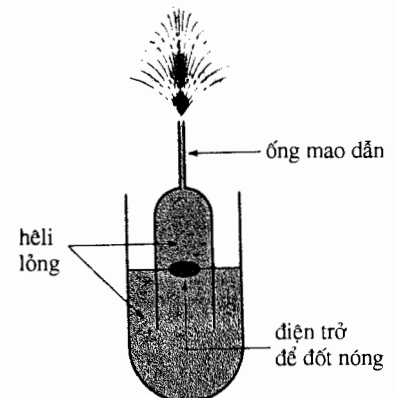
Hợp chất hóa học	Zn	Ga	Al	Pb	Te	Nb ₃ Al	YBa ₂ CuO ₇
Nhiệt độ tới hạn (K)	0,9	1,1	1,2	7,2	8,2	18,0	93

H.19. Các đơn chất có nhiệt độ tới hạn rất thấp.

Các hợp chất như các "YBaCuO" có nhiệt độ chuyển pha cao.



H.17. Biểu đồ (P, T) của Hêli ^4He .



H.18. Dụng cụ D'ALLEN cho phép chứng tỏ một tia hêli siêu chảy có thể đạt đến 30cm.

Tính siêu dẫn được sử dụng nhưng chỉ với các vật liệu nặng và trong những điều kiện khắc nghiệt của nhiệt độ. Tuy nhiên việc sử dụng heli lỏng ở dưới 4,2K cho phép thực hiện các cuộn cảm siêu dẫn sử dụng trong các kính quang phổ R. M.N với nhiều ứng dụng quan trọng (hóa học cấu trúc, vật lý chất rắn, chẩn đoán hình ảnh y tế...). Việc sử dụng đó cũng cho phép chế tạo các siêu máy tính trong đó hiện tượng siêu dẫn làm cho thời gian tính rất nhỏ (siêu máy tính CRAY).

Năm 1986 việc phát minh tính siêu dẫn ở "nhiệt độ cao" (BERNODZ và MULLER, giải thưởng NOBEL năm 1987) đã kích thích các nghiên cứu rất sôi động và dẫn đến việc chế tạo ra các vật liệu có nhiệt độ tới hạn của chuyển pha luôn luôn cao hơn. Người ta có thể chứng tỏ sự tồn tại tính siêu dẫn như vậy ở nitơ lỏng (đối với $T > 77K$).

Chú ý :

Cũng giúp như đối với tính siêu chảy, chỉ có cơ học lượng tử cho phép nghiên cứu về mặt lý thuyết các tính chất của các vật liệu siêu dẫn.

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ NHẮC LẠI

- Đối với một nhiệt độ T đã cho, chỉ tồn tại một áp suất $P_E(T)$ mà cân bằng của hai pha của một chất tinh khiết có thể được thực hiện.
- Entanpi riêng $h(T, P)$ là không liên tục khi thay đổi trạng thái.
- Giống như entanpi riêng, entropi riêng $s(T, P)$ là không liên tục khi thay đổi trạng thái của một chất lỏng tinh khiết.

■ BIẾN ĐỔI

Một hệ kín, gồm một chất tinh khiết dưới hai pha không ở trong trạng thái cân bằng, ở T và P không đổi sẽ biến đổi theo hướng mà pha có entanpi tự do riêng lớn hơn sẽ nghèo đi.

■ CÂN BẰNG

Một hệ kín, gồm một chất tinh khiết dưới hai pha là cân bằng ở nhiệt độ T và dưới áp suất cân bằng P_E nếu các entanpi tự do riêng của hai pha là bằng nhau.

$$g_{\varphi_1}(T, P_E) = g_{\varphi_2}(T, P_E).$$

■ CHUYỂN PHA LOẠI MỘT

Một chuyển pha loại 1 được đặc trưng bởi sự liên tục của entanpi tự do riêng của chất tinh khiết được xem xét và bởi sự không liên tục của các đạo hàm bậc nhất của nó.

■ SỐ BẬC TỰ DO

- Số bậc tự do $\mathcal{V}$ của một hệ nhiệt động là số biến số cường tính độc lập của hệ đó, nghĩa là số tối thiểu các biến số cường tính cần biết để trạng thái cục bộ của hệ là hoàn toàn xác định (tức là mọi biến số cường tính).
- Một chất tinh khiết cân bằng dưới hai pha ở nhiệt độ T , dưới áp suất cân bằng P_E , là một hệ đơn biến : $P_E = f(T)$
- Một chất tinh khiết có mặt dưới một pha duy nhất là lưỡng biến : áp suất và nhiệt độ của nó có thể biến đổi độc lập đối với nhau.

■ HỆ THỨC CLAPEYRON

Hệ thức CLAPEYRON có dạng
$$\left(\frac{dP_E}{dT} \right)_{\varphi_1 \leftrightarrow \varphi_2} = \frac{1}{T} \times \frac{l_{\varphi_1\varphi_2}(T)}{[v_{\varphi_2}(T, P_E) - v_{\varphi_1}(T, P_E)]}.$$

- $\left(\frac{dP_E}{dT} \right)_{\varphi_1 \leftrightarrow \varphi_2}$ tương ứng với độ dốc tại một điểm của đường cong cân bằng $P_E(T)$ giữa hai pha của chất tinh khiết ;
- P_E là áp suất cân bằng ở nhiệt độ T ;
- $v_{\varphi_2}(T, P_E) - v_{\varphi_1}(T, P_E)$ là hiệu các thể tích riêng của pha 2 và của pha 1 lúc cân bằng ở nhiệt độ T ;
- $l_{\varphi_1\varphi_2}(T)$ là entanpi của thay đổi pha ở nhiệt độ T .

BÀI TẬP

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Cân bằng lỏng - rắn

Tính áp suất nóng chảy của nước ở -1°C . Bình luận kết quả.

Các số liệu :

- Áp suất nóng chảy của nước ở 0°C , $P_f(0^{\circ}\text{C}) = 1 \text{ bar}$;
- Ẩn nhiệt nóng chảy của nước ở 273 K :
 $l_f(273) = 335 \text{ kJ.kg}^{-1}$;
- Khối lượng riêng của nước đá $\rho_{\text{sol}} = 0,92 \text{ g.cm}^{-3}$;
- Khối lượng riêng của nước lỏng $\rho_{\text{liq}} = 1,00 \text{ g.cm}^{-3}$.

2 Ẩn nhiệt ở điểm ba

1) Ta xét điểm ba (lỏng - rắn - hơi) của một chất tinh khiết. Chứng minh rằng ba entanpi của thay đổi trạng thái $l_v(T_{\text{III}})$, $l_f(T_{\text{III}})$ và $l_s(T_{\text{III}})$ liên hệ với nhau bởi một hệ thức mà ta sẽ nêu ra.

Bậc tự do của hệ ở điểm đó bằng bao nhiêu ?

2) Từ đó suy ra rằng độ dốc của đường cong bay hơi ở điểm đó là bé hơn độ dốc của đường cong thăng hoa.

3* Chu trình CARNOT và hệ thức CLAPEYRON

Ta dự định sẽ chứng minh hệ thức CLAPEYRON bằng cách cho một chu trình CARNOT đối với một chất lưu đi phía trong của đường cong bão hòa.

1) Nhắc lại một chu trình CARNOT của động cơ hai nguồn gồm những quá trình kế tiếp nào ? Hiệu suất lí thuyết của chu trình đó bằng bao nhiêu ?

2) Vẽ sơ đồ của chu trình đó trong biểu đồ (P, v) , sau đó trong biểu đồ (T, s) , đối với hai đường đẳng nhiệt T và $T + dT$. Lấy $dT < 0$.

Trên mỗi một biểu đồ ta sẽ vẽ đường cong bão hòa.

Đối với nhiệt độ T , các trạng thái đầu và trạng thái cuối nằm trên đường bão hòa.

3) Ta xét một đơn vị khối lượng của chất lưu biến đổi theo các chu trình đó.

• Tính hiệu suất lí thuyết r của động cơ đó bằng cách áp dụng định lí CARNOT.

• Bằng cách sử dụng các biểu đồ trên đây chứng minh rằng hiệu suất đó có thể biểu diễn dưới dạng

$$r = -\frac{(\nu_v - \nu_l)dP}{L_v(T)}$$

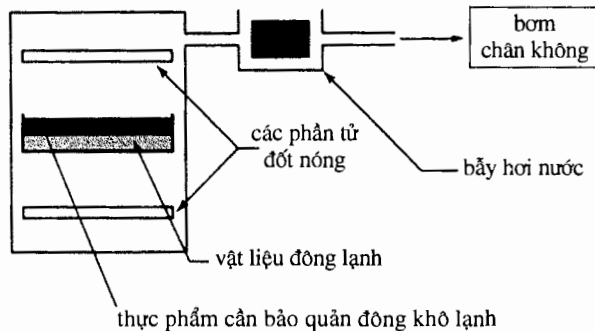
• Từ đó suy ra hệ thức CLAPEYRON đối với cân bằng lỏng rắn.

4 Bảo quản khô đông lạnh

Theo ENV, 1984 và ENSI TB, 1995

Bảo quản khô đông lạnh là một phương pháp bảo quản các thực phẩm dễ hỏng.

Sơ đồ dưới đây cho phép mô tả nguyên tắc hoạt động của phương pháp đó.



Phương pháp bảo quản đông lạnh là ở chỗ làm thăng hoa toàn bộ nước lỏng chứa ở trong thực phẩm cân bảo quản.

Thực phẩm được làm lạnh đến nhiệt độ rất thấp ($\approx -20^{\circ}\text{C}$), được đặt vào trong một khay hở ở phần trên của khay.

Quá trình thăng hoa có thể xảy ra nhờ hai phân tử đốt nóng, một bơm chân không và một bẫy hơi nước :

• Các phân tử đốt nóng cho phép thiết lập một gradien nhiệt độ sao cho vật liệu cân bảo quản ở phía trên vật liệu đông lạnh. Đối với mẫu đơn giản, ta giả sử rằng vật liệu đông lạnh được giữ ở một nhiệt độ đồng đều bằng -5°C .

• bơm tạo ra chân không cao trong thùng (để thực hiện thăng hoa, áp suất cần phải thấp hơn P_{III}) ;

• bẫy hơi nước làm đông lại hơi nước thoát ra từ sự thăng hoa ở nhiệt độ thấp ($\approx -50^{\circ}\text{C}$).

Trong khay có một khối lượng m thực phẩm đông lạnh cần làm đông khô lạnh.

Thực phẩm đó chứa 98% khối lượng nước.

Tính lượng nhiệt cần truyền cho việc đông khô lạnh hoàn toàn.

Các số liệu :

$m = 100\text{g}$, $\nu_{\text{H}_2\text{O(s)}} = 1,09 \text{ dm}^3.\text{kg}^{-1}$ và áp suất thăng hoa được cho trong bảng dưới đây :

$\theta (^{\circ}\text{C})$	$P_s (\text{Pa})$
0	611
- 10	260

VĂN DUNG VỐN KIẾN THỨC

5* Chuyển pha tới hạn

Sự chuyển pha lỏng - hơi ở điểm tới hạn có một số tính chất đặc biệt. Một tính chất như vậy là sự thay đổi trạng thái không làm thay đổi entanpi; $l_{(v)}(T_c) = 0$. Sơ đồ dưới đây cho dạng của đường cong $l_{(v)}(\theta)$ đối với khí CO_2 và NO_2 .

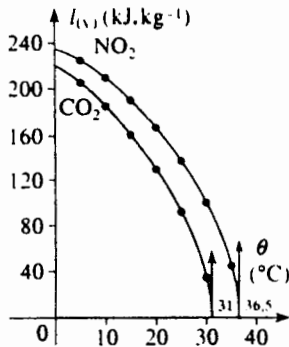
1) Các đường cong đó có một tiếp tuyến thẳng đứng tại điểm tới hạn, chứng minh tính chất đó.

2) Ở lân cận điểm tới hạn chấp nhận cho:

$$l_{(v)}\theta = a\sqrt{\theta_0 - \theta}$$

a) Xác định θ_0 và dấu của a .

b) Trong trường hợp CO_2 tính giá trị bằng số của a và θ_0 .



6* Công thức EHRENFEST

Các công thức chứng minh trong bài tập này thay thế cho hệ thức CLAPEYRON đối với các chuyển pha loại hai. Chúng mang tên nhà vật lý người Đức Paul EHRENFEST.

Giả sử một chất tinh khiết chịu một chuyển pha loại hai giữa hai pha, kí hiệu (1) và (2). Ta nhắc lại rằng ở một chuyển pha như vậy, các đạo hàm bậc nhất của g là liên tục, còn các đạo hàm bậc hai là không liên tục.

1) Hệ thức thứ nhất

• Bằng cách viết tính liên tục của thể tích riêng giữa hai pha, đối với hai trạng thái cân bằng rất gần nhau, $E(P_E, T)$ và $E(P_E + dP_E, T + dT)$, chứng minh rằng:

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{1,2} = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,2} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,1}}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,2} - \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,1}}$$

• Biến đổi hệ thức trên đây bằng cách đưa vào các hệ số giãn đẳng áp và nén đẳng nhiệt của chất tinh khiết trong mỗi pha lúc cân bằng.

2) Hệ thức thứ hai

• Bằng phương pháp tương tự như ở câu 1), bằng cách biểu diễn tính liên tục của entropi riêng, cho một

biểu thức khác của $\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{1,2}$.

• Bằng cách viết định lí SCHWARTZ đối với g và định nghĩa của c_P , chứng minh rằng:

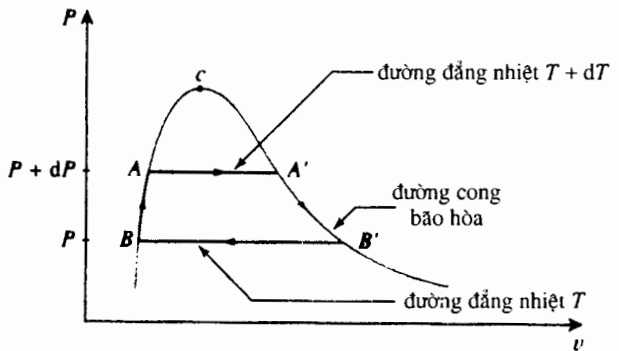
$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{1,2} = \frac{1}{vT} \frac{c_{P,2} - c_{P,1}}{\alpha_2 - \alpha_1}$$

7** Nhiệt dung riêng dọc theo đường cong thay đổi trạng thái

Một đơn vị khối lượng của chất lưu biến đổi theo chiều kim đồng hồ trên chu trình $AA'B'BA$ dưới đây.

Các biến đổi $A'B'$ và BA một cách tương ứng được thực hiện dọc theo đường sương và đường sôi.

Người ta định nghĩa nhiệt dung riêng dọc theo đường sương, $c_{V,\text{sat}}dT$ và dọc theo đường sôi $c_{l,\text{sat}}dT$ bởi $\delta q_{V,\text{thng}} = c_{V,\text{sat}}dT$ và $\delta q_{l,\text{thng}} = c_{l,\text{sat}}dT$, trong đó $\delta q_{V,\text{thng}}$ và $\delta q_{l,\text{thng}}$ là các nhiệt truyền thuận nghịch dọc theo đường cong bão hòa, khi mà nhiệt độ của hơi bão hòa (tương ứng chất lỏng bão hòa) biến đổi một lượng bằng $-dT$ (tương ứng $+dT$) trên đoạn $A'B'$ (tương ứng BA).



1) Biểu diễn hệ thức liên hệ nhiệt dung riêng dọc theo đường cong bão hòa với nhiệt dung riêng c_P , với hệ số giãn đẳng nhiệt α và với ẩn nhiệt bay hơi l_v .

2) Bằng cách thực hiện các giả thiết cổ điển đối với sự hoạt động của hơi ở xa điểm tới hạn, biểu diễn $c_{V,\text{sat}}$ theo hàm của c_P , khí, l_v và T .

Đối với nước, ở 373 K:

$$c_{P,\text{khí}} = 1,90 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ và } l_v(373) = 2247 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Tính $c_{V,\text{sat}}$. Bình luận kết quả nhận được.

3) Bằng cách biểu diễn độ biến thiên nội năng riêng của chất lưu dọc theo chu trình $AA'B'BA$, cho hệ thức liên hệ $c_{V,\text{sat}} - c_{l,\text{sat}}$ với l_v và T .

Đối với nước, $l_v = 3340 - 2,93T$ (với T bằng K và l_v bằng kJ.kg^{-1}).

Tính $c_{l,\text{sat}}$ ở 373K.

Kết luận, biết rằng ở 373K, $c_{P,\text{liq}} = 4,22 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

8**. Cân bằng lỏng - hơi đối với một chất lưu VAN DER WAALS

Theo đề thạc sĩ vật lí, 1993

1) Cho phương trình trạng thái VAN DER WAALS đối với 1 mol chất lưu thực. Nếu chính xác ý nghĩa của các số hiệu chỉnh khác nhau so với phương trình trạng thái khí lí tưởng.

2) Đối với một nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tới hạn T_c , trên đồ thị CLAPEYRON các đường đẳng nhiệt $P = f(V_m)$ có dạng dưới đây. Người ta xác định vị trí của các điểm A, B, C và D.

• Đối với một áp suất nằm giữa P_B và P_C , tồn tại, bao nhiêu giá trị có thể của thể tích mol? Kết luận. Chứng minh rằng phần BC tương ứng với các trạng thái không bền.

• Dựng các đồ thị $G_m(P)$ đối với các phần AB, BC và CD của đường đẳng nhiệt ABCD.

Kí hiệu E là điểm cắt nhau của các cung của đồ thị đó tương ứng với các biến đổi AB và CD, sau đó vẽ bằng đường chấm cung liên quan với các trạng thái không bền vững.

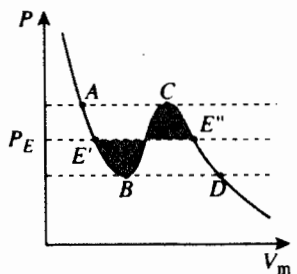
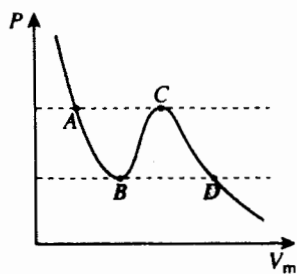
• Chứng minh rằng trạng thái bền vững nhất là trạng thái đặc nhất nếu $P > P_E$ và là loãng nhất nếu $P < P_E$. Lúc đó vẽ đường cong $G_m(P)$ từ đó.

• Điều gì sẽ xảy ra tại điểm E? Lúc đó, người ta sẽ suy ra từ đó như thế nào đường đẳng nhiệt thực khi kể đến đoạn nằm ngang liên quan đến biến đổi lỏng - hơi?

Vẽ đường đẳng nhiệt đó.

• Chứng minh rằng áp suất của điểm E được đặc trưng bởi sự bằng nhau của các diện tích đen trên hình bên cạnh.

• Các đoạn E'B và CE'' của đường đẳng nhiệt VAN DER WAALS biểu diễn các trạng thái giả bền của chất lưu như thế nào?



$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\text{sol} \rightarrow \text{liq}} = \frac{1}{273} \frac{335}{[1,00 - 1,09]} 10^6 = -136,3 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1} \\ = -136,3 \text{ bar} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}.$$

Điều đó cho ta một áp suất nóng chảy ở -1°C bằng $+135 \text{ bar}$.

Đó là một giá trị rất lớn mô tả kết quả của giáo trình: đường nóng chảy hầu như thẳng đứng đối với các chất tinh khiết (x. §2.4): độ dốc của nó là âm đối với nước (x. áp dụng 5).

2) Giả sử một biến đổi theo chu trình thực hiện xung quanh điểm ba.

Khi chất tinh khiết đã đi suốt chu trình, nó đã thay đổi trạng thái ba lần: hóa lỏng ở $T + dT$, hóa rắn ở $P + dP$ và thăng hoa ở P .

Đối với một đơn vị khối lượng của chất tinh khiết ta có thể cân bằng entanpi trên chu trình đó.

• $dh = 0$ vì h là một hàm số trạng thái

• khi đi ra từ điểm A:

$$dh = -l_v(T + dT) + dh_{\text{liq}} - l_f(P + dP) + dh_{\text{sol}} + l_s(P) + dh_{\text{vap}}.$$

Nếu cho T và P tiến tới giá trị tương ứng ở điểm ba và dT và dP tiến đến không:

• Các entanpi thay đổi trạng thái tiến đến $l_v(T_{\text{III}})$, $l_f(T_{\text{III}})$ và $l_s(T_{\text{III}})$:

• Các số hạng dh_i tiến đến 0. Thực tế $c_{p,i}$ và $l_{p,i}$ là xác định, trong khi đó dT và dP tiến đến 0 và các dh_i có dạng:

$$dh_i = c_{p,i} dT + (l_{p,i} + V_i) dP.$$

Lúc đó đồng nhất hai hệ thức của dh sẽ có:

$$l_v(T_{\text{III}}) + l_f(T_{\text{III}}) = l_s(T_{\text{III}}).$$

Số bậc tự do tại điểm đó là bằng không.

Chú ý:

Dạng của chu trình không có ảnh hưởng gì cả đối với việc chứng minh, chỉ cần kể đến sự việc là chu trình thực hiện xung quanh điểm ba.

2) Hai hệ thức CLAPEYRON, thăng hoa và bay hơi xung quanh điểm ba có dạng:

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} = \frac{1}{T_{\text{III}}} \frac{l_{\text{vap}}(T_{\text{III}})}{v_{\text{vap}}(T_{\text{III}}) - v_{\text{liq}}(T_{\text{III}})}; \\ \left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\text{sol} \rightarrow \text{vap}} = \frac{1}{T_{\text{III}}} \frac{l_{\text{thăng hoa}}(T_{\text{III}})}{v_{\text{vap}}(T_{\text{III}}) - v_{\text{sol}}(T_{\text{III}})}$$

Mà $v_{\text{vap}} \gg v_{\text{liq}}$ và v_{sol} , vậy hai hệ thức đó trở thành:

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} = \frac{1}{T_{\text{III}}} \frac{l_{\text{vap}}(T_{\text{III}})}{v_{\text{vap}}(T_{\text{III}})}; \left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\text{sol} \rightarrow \text{liq}} = \frac{1}{T_{\text{III}}} \frac{l_{\text{thăng hoa}}(T_{\text{III}})}{v_{\text{vap}}(T_{\text{III}})}$$

LỜI GIẢI

1) Khoảng nhỏ của nhiệt độ $[-1^\circ; 0^\circ\text{C}]$ cho phép coi đường cong cân bằng $P_E(T)$ như là một đường thẳng.

Độ dốc tại một điểm của đường cong $P_E(T)$ được tính nhờ hệ thức

CLAPEYRON:

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\text{sol} \rightarrow \text{liq}} = \frac{1}{T} \frac{l_{\text{fusion}}(T)}{v_{\text{liq}} - v_{\text{sol}}}, \text{ nghĩa là ở } 273\text{K}$$

VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

5* Chuyển pha tới hạn

Sự chuyển pha lỏng - hơi ở điểm tới hạn có một số tính chất đặc biệt. Một tính chất như vậy là sự thay đổi trạng thái không làm thay đổi entanpi; $l_{(v)}(T_c) = 0$. Sơ đồ dưới đây cho dạng của đường cong $l_{(v)}(\theta)$ đối với khí CO_2 và NO_2 .

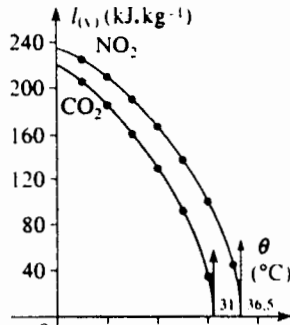
1) Các đường cong đó có một tiếp tuyến thẳng đứng tại điểm tới hạn, chứng minh tính chất đó.

2) Ở lân cận điểm tới hạn chấp nhận cho:

$$l_{(v)}\theta = a\sqrt{\theta_0 - \theta}$$

a) Xác định θ_0 và dấu của a .

b) Trong trường hợp CO_2 tính giá trị bằng số của a và θ_0 .



6* Công thức EHRENFEST

Các công thức chứng minh trong bài tập này thay thế cho hệ thức CLAPEYRON đối với các chuyển pha loại hai. Chúng mang tên nhà vật lý người Đức Paul EHRENFEST.

Giả sử một chất tinh khiết chịu một chuyển pha loại hai giữa hai pha, kí hiệu (1) và (2). Ta nhắc lại rằng ở một chuyển pha như vậy, các đạo hàm bậc nhất của g là liên tục, còn các đạo hàm bậc hai là không liên tục.

1) Hệ thức thứ nhất

• Bằng cách viết tính liên tục của thể tích riêng giữa hai pha, đối với hai trạng thái cân bằng rất gần nhau, $E(P_E, T)$ và $E(P_E + dP_E, T + dT)$, chứng minh rằng:

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{1,2} = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,2} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,1}}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,2} - \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,1}}$$

• Biến đổi hệ thức trên đây bằng cách đưa vào các hệ số giãn đẳng áp và nén đẳng nhiệt của chất tinh khiết trong mỗi pha lúc cân bằng.

2) Hệ thức thứ hai

• Bằng phương pháp tương tự như ở câu 1), bằng cách biểu diễn tính liên tục của entropi riêng, cho một biểu thức khác của $\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{1,2}$.

• Bằng cách viết định lí SCHWARTZ đối với g và định nghĩa của c_P , chứng minh rằng:

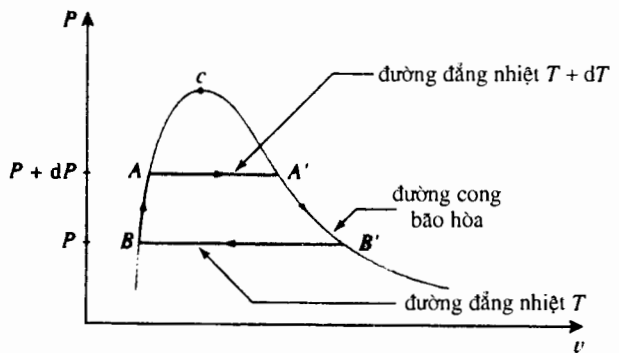
$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{1,2} = \frac{1}{vT} \frac{c_{P,2} - c_{P,1}}{\alpha_2 - \alpha_1}$$

7** Nhiệt dung riêng dọc theo đường cong thay đổi trạng thái

Một đơn vị khối lượng của chất lưu biến đổi theo chiều kim đồng hồ trên chu trình $AA'B'BA$ dưới đây.

Các biến đổi $A'B'$ và BA một cách tương ứng được thực hiện dọc theo đường sương và đường sôi.

Người ta định nghĩa nhiệt dung riêng dọc theo đường sương, $c_{V,\text{sat}}dT$ và dọc theo đường sôi $c_{l,\text{sat}}dT$ bởi $\delta q_{V,\text{thng}} = c_{V,\text{sat}}dT$ và $\delta q_{l,\text{thng}} = c_{l,\text{sat}}dT$, trong đó $\delta q_{V,\text{thng}}$ và $\delta q_{l,\text{thng}}$ là các nhiệt truyền thuận nghịch dọc theo đường cong bão hòa, khi mà nhiệt độ của hơi bão hòa (tương ứng chất lỏng bão hòa) biến đổi một lượng bằng $-dT$ (tương ứng $+dT$) trên đoạn $A'B'$ (tương ứng BA).



1) Biểu diễn hệ thức liên hệ nhiệt dung riêng dọc theo đường cong bão hòa với nhiệt dung riêng c_P , với hệ số giãn đẳng nhiệt α và với ẩn nhiệt bay hơi l_v .

2) Bằng cách thực hiện các giả thiết cổ điển đối với sự hoạt động của hơi ở xa điểm tới hạn, biểu diễn $c_{V,\text{sat}}$ theo hàm của $c_{P,\text{khí}}$, l_v và T .

Đối với nước, ở 373 K:

$$c_{P,\text{khí}} = 1,90 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ và } l_v(373) = 2247 \text{ kJ.kg}^{-1}$$

Tính $c_{V,\text{sat}}$. Bình luận kết quả nhận được.

3) Bằng cách biểu diễn độ biến thiên nội năng riêng của chất lưu dọc theo chu trình $AA'B'BA$, cho hệ thức liên hệ $c_{V,\text{sat}} - c_{l,\text{sat}}$ với l_v và T .

Đối với nước, $l_v = 3340 - 2,93T$ (với T bằng K và l_v bằng kJ.kg^{-1}).

Tính $c_{l,\text{sat}}$ ở 373K.

Kết luận, biết rằng ở 373K, $c_{p,\text{liq}} = 4,22 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

8** Cân bằng lỏng - hơi đối với một chất lưu VAN DER WAALS

Theo đề thạc sĩ vật lý, 1993

1) Cho phương trình trạng thái VAN DER WAALS đối với 1 mol chất lưu thực. Nêu chính xác ý nghĩa của các số hiệu chỉnh khác nhau so với phương trình trạng thái khí lý tưởng.

2) Đối với một nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tới hạn T_c , trên đồ thị CLAPEYRON các đường đẳng nhiệt $P = f(V_m)$ có dạng dưới đây. Người ta xác định vị trí của các điểm A, B, C và D.

• Đối với một áp suất nằm giữa P_B và P_C , tồn tại, bao nhiêu giá trị có thể của thể tích mol? Kết luận. Chứng minh rằng phần BC tương ứng với các trạng thái không bền.

• Dựng các đồ thị $G_m(P)$ đối với các phần AB, BC và CD của đường đẳng nhiệt ABCD.

Kí hiệu E là điểm cắt nhau của các cung của đồ thị đó tương ứng với các biến đổi AB và CD, sau đó vẽ bằng đường chấm cung liên quan với các trạng thái không bền vững.

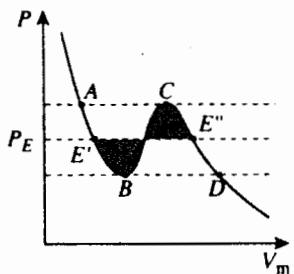
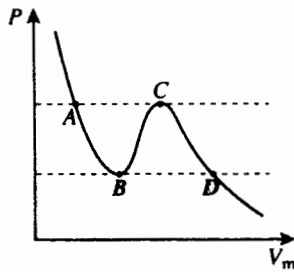
• Chứng minh rằng trạng thái bền vững nhất là trạng thái đặc nhất nếu $P > P_E$ và là loãng nhất nếu $P < P_E$. Lúc đó vẽ đường cong $G_m(P)$ từ đó.

• Điều gì sẽ xảy ra tại điểm E? Lúc đó, người ta sẽ suy ra từ đó như thế nào đường đẳng nhiệt thực khi kể đến đoạn nằm ngang liên quan đến biến đổi lỏng - hơi?

Về đường đẳng nhiệt đó.

• Chứng minh rằng áp suất của điểm E được đặc trưng bởi sự bằng nhau của các diện tích đen trên hình bên cạnh.

• Các đoạn E'B và CE'' của đường đẳng nhiệt VAN DER WAALS biểu diễn các trạng thái giả bền của chất lưu như thế nào?



LỜI GIẢI

1) Khoảng nhỏ của nhiệt độ $[-1^\circ; 0^\circ\text{C}]$ cho phép coi đường cong cân bằng $P_E(T)$ như là một đường thẳng.

Độ dốc tại một điểm của đường cong $P_E(T)$ được tính nhờ hệ thức

CLAPEYRON :

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\text{sol} \rightarrow \text{liq}} = \frac{1}{T} \frac{I_{\text{fusion}}(T)}{\nu_{\text{liq}} - \nu_{\text{sol}}}, \text{ nghĩa là ở } 273\text{K}$$

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\text{sol} \rightarrow \text{liq}} = \frac{1}{273} \frac{335}{[1,00 - 1,09]} 10^6 = -136,3 \cdot 10^5 \text{ Pa.K}^{-1}$$

$$= -136,3 \text{ bar.}^\circ\text{C}^{-1}.$$

Điều đó cho ta một áp suất nóng chảy ở -1°C bằng $+135 \text{ bar}$.

Đó là một giá trị rất lớn mô tả kết quả của quá trình : đường nóng chảy hầu như thẳng đứng đối với các chất tinh khiết (x. §2.4) : độ dốc của nó là âm đối với nước (x. áp dụng 5).

2) Giả sử một biến đổi theo chu trình thực hiện xung quanh điểm ba.

Khí chất tinh khiết đã đi suốt chu trình, nó đã thay đổi trạng thái ba lần : hóa lỏng ở $T + dT$, hóa rắn ở $P + dP$ và thăng hoa ở P .

Đối với một đơn vị khối lượng của chất tinh khiết ta có thể cân bằng entanpi trên chu trình đó.

• $dh = 0$ vì h là một hàm số trạng thái

• khi đi ra từ điểm A :

$$dh = -l_v(T + dT) + dh_{\text{liq}} - l_f(P + dP) + dh_{\text{sol}} + l_s(P) + dh_{\text{vap}}.$$

Nếu cho T và P tiến tới giá trị tương ứng ở điểm ba và dT và dP tiến đến không :

• Các entanpi thay đổi trạng thái tiến đến $l_v(T_{\text{III}})$, $l_f(T_{\text{III}})$ và $l_s(T_{\text{III}})$;

• Các số hạng dh_i tiến đến 0. Thực tế $c_{P,i}$ và $l_{P,i}$ là xác định, trong khi đó dT và dP tiến đến 0 và các dh_i có dạng :

$$dh_i = c_{P,i}dT + (l_{P,i} + V_i)dP.$$

Lúc đó đồng nhất hai hệ thức của dh sẽ có :

$$l_v(T_{\text{III}}) + l_f(T_{\text{III}}) = l_s(T_{\text{III}}).$$

Số bậc tự do tại điểm đó là bằng không.

Chú ý :

Dạng của chu trình không có ảnh hưởng gì cả đối với việc chứng minh, chỉ cần kể đến sự việc là chu trình thực hiện xung quanh điểm ba.

2) Hai hệ thức CLAPEYRON, thăng hoa và bay hơi xung quanh điểm ba có dạng :

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} = \frac{1}{T_{\text{III}}} \frac{l_{\text{vap}}(T_{\text{III}})}{\nu_{\text{vap}}(T_{\text{III}}) - \nu_{\text{liq}}(T_{\text{III}})} ;$$

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\text{sol} \rightarrow \text{vap}} = \frac{1}{T_{\text{III}}} \frac{l_{\text{thăng hoa}}(T_{\text{III}})}{\nu_{\text{vap}}(T_{\text{III}}) - \nu_{\text{sol}}(T_{\text{III}})}$$

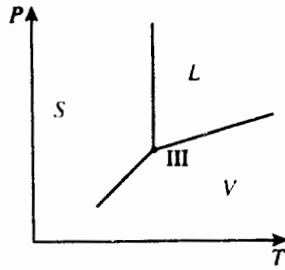
Mà $\nu_{\text{vap}} \gg \nu_{\text{liq}}$ và ν_{sol} , vậy hai hệ thức đó trở thành :

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} = \frac{1}{T_{\text{III}}} \frac{l_{\text{vap}}(T_{\text{III}})}{\nu_{\text{vap}}(T_{\text{III}})} ; \left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{\text{sol} \rightarrow \text{liq}} = \frac{1}{T_{\text{III}}} \frac{l_{\text{thăng hoa}}(T_{\text{III}})}{\nu_{\text{vap}}(T_{\text{III}})}$$

Theo câu hỏi 1) :

Rõ ràng ta nhận được kết quả cần tìm vì rằng ba entanpi của thay đổi trạng thái là dương.

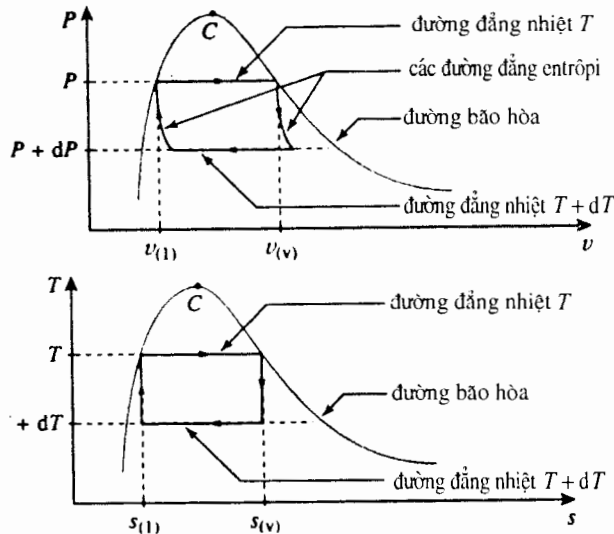
Kể đến giá trị lớn cùng độ dốc của đường nóng chảy, các kết quả được tóm tắt trên sơ đồ bên cạnh.



3) 1) Một chu trình CACNOT gồm hai đường đẳng entrôpi và hai đường đẳng nhiệt. Chu trình được tiến hành theo chiều kim đồng hồ nếu là chu trình của động cơ nhiệt (điều đó là trên đồ thị (T, s) hoặc (P, v)).

Lúc đó hiệu suất của chu trình bằng $r = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ nếu T_2 là nhiệt độ của nguồn lạnh (đường đẳng nhiệt T_2) và T_1 là nhiệt độ của nguồn nóng (đường đẳng nhiệt T_1).

2) Các đồ thị được biểu diễn dưới đây ; chúng được tiến hành theo chiều kim đồng hồ.



3) • Hiệu suất của chu trình nhờ định lí CARNOT được biểu diễn bởi :

$$r = 1 - \frac{T + dT}{T}, \text{ nghĩa là } -\frac{dT}{T} \text{ (ở đây } dT < 0).$$

• r là giá trị tuyệt đối của tỉ số giữa công sinh ra và nhiệt nhận vào.

Để tính nhiệt nhận vào cần tính Q đối với quá trình đẳng nhiệt T ; đồ thị (T, s) cho ta $Q = T(s_{(v)} - s_{(1)}) = L_{(v)}(T)$.

Công sinh ra được cho bởi W_{total} bằng diện tích của chu trình trên đồ thị (P, v).

Khi dT nhỏ diện tích đó trùng với diện tích của một hình chữ nhật có các cạnh $-dP$ ($dP < 0$) và $v_{(v)} - v_{(1)}$. Vậy diện tích đó bằng $-dP[v_{(v)} - v_{(1)}]$.

$$\text{Nhu vậy } r = -\frac{dP[v_{(v)} - v_{(1)}]}{L_{(v)}T}.$$

• Hệ thức CLAPEYRON được suy ra từ sự đồng nhất hóa hai biểu thức đó của hiệu suất.

4) Nước lỏng chứa ở trong vật liệu cần làm đông khô lạnh phải được thăng hoa ở nhiệt độ -5°C .

Khối lượng tương ứng của nước bằng $m_{\text{H}_2\text{O, sol}} = 0,98 \times 100 = 98 \text{ g}$.

Nhiệt cần thiết cho sự thăng hoa đó là $Q = m_{\text{H}_2\text{O, sol}} l_{(s)}(268\text{K})$.

Cần phải xác định ẩn nhiệt thăng hoa của nước đá ở nhiệt độ đó. Các số liệu cho phép sử dụng hệ thức CLAPEYRON với điều kiện thực hiện một số giả thiết cổ điển :

• hơi nước hoạt động giống như một chất khí lí tưởng, từ đó

$$v_{\text{H}_2\text{O}(v)} = \frac{RT}{PM_{\text{H}_2\text{O}}};$$

• $v_{\text{H}_2\text{O}(s)} \ll v_{\text{H}_2\text{O}(v)}$ (với $T = 273\text{K}$, $v_{\text{H}_2\text{O}(v)} \approx 206 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, dưới áp suất 611 Pa)

• Ẩn nhiệt thăng hoa là không đổi giữa 0°C và -10°C .

Lúc đó hệ thức CLAPEYRON có dạng :

$$\frac{dP_E}{P_E} = M \frac{l_{(s)}}{RT^2} dT, \text{ và tích phân ta được } \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{M l_{(s)}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

$$Q = m \frac{R}{M} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right). \text{ Áp dụng bằng số } Q = 278 \text{ kJ}.$$

Chú ý :

Bài tập này không kể đến thời gian của quá trình đông khô lạnh : gradien của nhiệt độ lập bởi hai phần tử đốt nóng kéo theo một sự đông khô lạnh từ từ của chất bảo quản và thời gian đông khô lạnh là lớn.

5) 1) $v_{(v)}(T_c) = v_{(l)}(T_c)$ và do $\left(\frac{dP_s}{dT} \right)_{T_c} \neq 0$, vậy $l_{(v)}(T_c) = 0$.

Ta biểu diễn đạo hàm của $l_{(v)}(T)$ theo T bằng cách sử dụng hệ thức CLAPEYRON :

$$\frac{dl_{(v)}}{dT} = [v_{(v)} - v_{(l)}] \frac{dP_s}{dT} + T[v_{(v)} - v_{(l)}] \frac{d^2 P_s}{dT^2} + T \frac{dP_s}{dT} \left[\frac{dv_{(v)}}{dT} - \frac{dv_{(l)}}{dT} \right]$$

$$\text{Vì rằng } v_{(v)}(T_c) = v_{(l)}(T_c), \left(\frac{dl_{(v)}}{dT} \right)_{T_c} = T_c \left(\frac{dP_s}{dT} \right)_{T_c} \left[\frac{dv_{(v)}}{dT} - \frac{dv_{(l)}}{dT} \right]_{T_c} \quad (1)$$

$$T_c \text{ và } \left(\frac{dP_s}{dT} \right)_{T_c} \text{ là có giới hạn và dương ; ngược lại } \frac{dv_{(v)}}{dT} = \frac{dv_{(v)}}{dP_s} \frac{dP_s}{dT}$$

và như đường cong $P_s = f(v)$ chứng tỏ ở điểm tới hạn, $\frac{dv_{(v)}}{dP_s}$ tiến

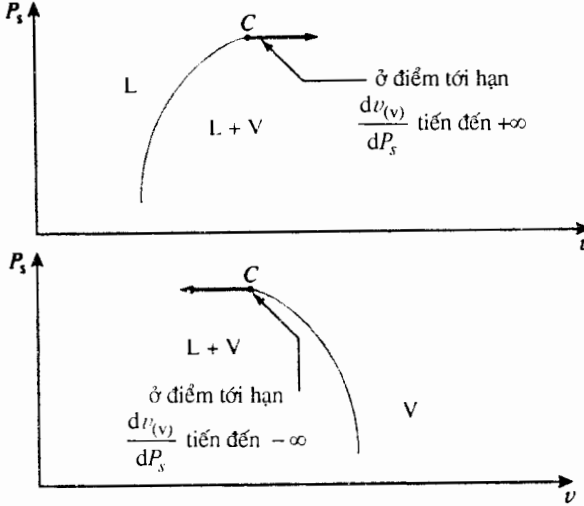
đến $-\infty$, và $\frac{dv_{(v)}}{dT}$ bản thân nó cũng tiến đến $-\infty$.

Lập luận tương tự dẫn đến $\frac{dv_{(l)}}{dT} \rightarrow +\infty$ vì rằng $\frac{-dv_{(l)}}{dP_s} \rightarrow +\infty$

(x. các đường cong dưới đây).

Áp dụng các kết quả đó cho hệ thức (1) rõ ràng dẫn đến $\left(\frac{dl_v}{dT}\right) \rightarrow -\infty$

ở điểm tới hạn điều đó được biểu diễn bằng đồ thị bởi một tiếp tuyến thẳng đứng.



2) a) Do $l_{(v)}(\theta_c) = 0$. $\theta_0 = \theta_c$. Mặt khác $\left(\frac{dl_v}{dT}\right) \rightarrow -\infty$ ở điểm tới hạn, vậy a phải dương vì rằng $\left(\frac{dl_v}{dT}\right) = \frac{-a}{\sqrt{\theta_c - \theta}}$.

b) Đối với CO_2 , $\theta_c = 31^\circ\text{C}$ và $a \approx 34 \text{ kJ.kg}^{-1}$, vậy $l_{(v)}(\theta) = 34\sqrt{31 - \theta}$.

6 1) Ta viết sự liên tục của v đối với mỗi trạng thái cân bằng $1 \leftrightarrow 2$:

$v_1(T, P_E) = v_2(T, P_E)$ và $v_1(T + dT, P_E + dP_E) = v_2(T + dT, P_E + dP_E)$, vậy bằng cách lấy hiệu của hai hệ thức đó, $dv_2(T, P_E) = dv_1(T, P_E)$.

v là một hàm của T và P :

$$\left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v_2}{\partial P}\right)_T dP_E = \left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v_1}{\partial P}\right)_T dP_E.$$

$$\text{vậy } \left(\frac{\partial P_E}{\partial T}\right)_{1,2} = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,2} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,1}}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,2} - \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,1}}.$$

Ta biến đổi hệ thức này nhờ $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ và $\chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$:

$$\left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{1,2} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\chi_{T,2} - \chi_{T,1}}.$$

$$2) \text{ Một sự chứng minh tương tự dẫn đến } \left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{1,2} = \frac{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P,2} - \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{P,1}}{\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T,2} - \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_{T,1}}$$

Ta biểu biến định lý SCHARTZ đối với g :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P \partial T}\right), \text{ vậy } \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T.$$

sau đó định nghĩa của c_p : $c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P$ (x. chương 3)

Bằng cách kể đến $v_1 = v_2$ và lại đưa vào giá trị của α , hệ thức trên

$$\text{đây trở thành: } \left(\frac{dP_E}{dT}\right)_{1,2} = \frac{1}{vT} \frac{c_{P,2} - c_{P,1}}{\alpha_2 - \alpha_1}.$$

Chú ý:

Các công thức này chứng tỏ rằng ở một chuyển pha loại hai nhiệt dung riêng và hệ số giãn nở cần phải có tính không liên tục. Việc quan sát thấy sự bất thường "trong tính chất của c_p lần đầu tiên là do Pierre WEISS (1865 - 1940) vào năm 1908 phát hiện thấy ở chuyển pha sắt từ - thuận từ ở nhiệt độ CURIE (x. chương 5)

Tính không liên tục của sự giãn nở của các chuyển pha như vậy đã được nghiên cứu bằng thực nghiệm bởi Piotr KAPITSA 1929.

7 1) Đối với một biến đổi nguyên tố dh được biểu diễn nhờ đồng nhất thức nhiệt động học $dh = Tds + vdp$. Mà $Tds = \delta q_{\text{từng h}}^{\text{đồng}}$ và dọc theo đường cong bão hòa, $Tds = c_{\text{sat}}dT$ và $dh = c_{\text{sat}}dT + vdp$.

Mặt khác $dh = c_p dT + (l_p + v)dp$ và $l_p = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ (x. chương 3).

Đối với các đại lượng riêng: $dh = c_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v\right]dp$.

Bằng cách đồng nhất hai biểu thức của dh , $c_p - c_{\text{sat}} = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{dP}{dT}\right)$.

Bằng cách đưa vào hệ số giãn nở $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$.

$$c_p - c_{\text{sat}} = T \left(\frac{dP}{dT}\right) \alpha v.$$

Đại lượng $T \left(\frac{dP}{dT}\right)$ được cho bởi hệ thức CLAPEYRON vì rằng sự cân

bằng lỏng - hơi được thực hiện dọc theo biến đổi:

$$T \left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{l_{(v)}}{(v_{(v)} - v_{(l)})} \text{ và cuối cùng } c_p - c_{\text{sat}} = \alpha v \frac{l_{(v)}}{(v_{(v)} - v_{(l)})}.$$

2) Đối với hơi bão hòa ở xa điểm tới hạn, $v_l \ll v_v \approx v$, vậy hệ thức đó trở thành $c_p - c_{v,\text{sat}} = \alpha l_v$. Ngoài ra, nếu ta giả sử rằng hơi bão hòa

hoạt động như một chất khí lí tưởng, $\alpha = \frac{1}{T}$ và $c_p - c_{v,\text{sat}} = \frac{l_v}{T}$.

Trong trường hợp của nước, áp dụng bằng số ở 373 K cho ta :

$$c_{V,\text{sat}} = -4,12 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Kết quả này có thể dường như là nghịch lí : khi ta muốn nâng nhiệt độ lên dT dọc theo đường sương, thông lượng nhiệt là thông lượng nhiệt ra (cần phải lấy đi một lượng nhiệt ở hệ !).

Thực tế, biến đổi đó tương ứng với đoạn $B'A'$ trong quá trình đó hơi bão hòa bị nén lại : sự nén đó là nguyên nhân của việc nhiệt truyền ra bên ngoài (số hạng $l_P dP$ với $l_P < 0$) lớn hơn nhiệt cần thiết truyền vào trong để tăng nhiệt độ T lên dT (số hạng $c_P dT$ với $c_P > 0$).

3) Trong một chu trình du = 0 vì u là một hàm số trạng thái.

Dọc theo đường $AA'BB'$ ta có thể viết :

$$\begin{aligned} du &= [l_v(T + dT) - l_v(T)] + (c_{l,\text{sat}} - c_{v,\text{sat}})dT - dP(v_v - v_l) \\ &= dl_v + (c_{l,\text{sat}} - c_{v,\text{sat}})dT - dP(v_v - v_l). \end{aligned}$$

Chia cho dT , sau đó bằng cách sử dụng hệ thức CLAPEYRON ta có :

$$c_{v,\text{sat}} - c_{l,\text{sat}} = \frac{dl_v}{dT} - \frac{l_v}{T}.$$

Áp dụng bằng số : $c_{l,\text{sat}} = 4,83 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Giá trị này khác giá trị của đề bài khoảng 14% nhưng cho một cỡ độ lớn giống nhau đối với $c_{P,\text{liq}}$ và $c_{l,\text{sat}}$.

Hệ thức của 1) cho phép dự đoán một cách định tính kết quả đó. Thực tế, hiệu giữa hai đại lượng đó là một hàm của tích αv tích đó là rất nhỏ đối với một chất lỏng.

8 1) Ký hiệu V_m là thể tích mol của khí nghiên cứu, phương trình trạng thái VAN DER WAALS có dạng $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$, trong

đó a và b là các hằng số đặc trưng của khí nghiên cứu trong vùng nhiệt độ và áp suất tương ứng.

Số lượng b , gọi là cộng tích của khí, kể đến thể tích chiếm bởi các phân tử khí và tính không xuyên qua được của chúng ; nó được biểu diễn bằng $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$.

Số lượng $-\frac{a}{V_m^2}$, đồng nhất với một áp suất biểu diễn tương tác giữa các phân tử (chủ yếu là các tương tác lưỡng cực), các tương tác này được bỏ qua trong mẫu khí lí tưởng.

Nó có tên là áp suất phân tử, $P_{\text{phân tử}} = -\frac{a}{V_m^2}$.

Cuối cùng phương trình $P_{L,T}V_{m,L,T} = RT$ trở thành $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$; áp suất của khí lí tưởng là lớn hơn áp suất của khí thực tương ứng, trong khí thể tích chiếm là nhỏ hơn.

2) • Nếu áp suất nằm trong khoảng P_B và P_C , đường nằm ngang tương ứng cắt đường đẳng nhiệt ở ba điểm khác nhau, điều đó đối với một cặp giá trị của (P, T) sẽ cho ta ba giá trị thể tích mol của khí.

Phần AB và phần CD tương ứng với các giá trị âm của đường đẳng nhiệt, ngược lại phần BC tương ứng với $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$, điều này

không có ý nghĩa vật lí (hệ số nén đẳng nhiệt của một chất lưu

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

• Vì phân của entanpi tự do có dạng : $dG = VdP - SdT$, vậy :

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T = V_m \quad (1).$$

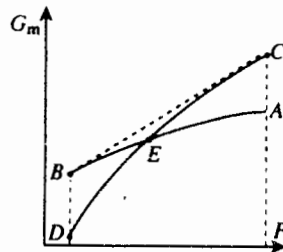
$$\text{Sau đó đạo hàm lần nữa } \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T = -\chi_T V_m,$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial P^2} \right)_T < 0 \quad (2) \text{ vì rằng } \chi_T > 0.$$

Hệ thức (2) chứng tỏ rằng các đường cong $G_m(P)$ có phần lõm hướng xuống ; mặt khác, $V_m(AB) < V_m(CD)$, vậy theo hệ thức (1) :

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_{T,AB} < \left(\frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_{T,CD}$$

Đường cong $G_{m,CD}(P)$ có một độ dốc lớn hơn độ dốc của đường cong $G_{m,AB}(P)$ ở mọi áp suất nghiên cứu.

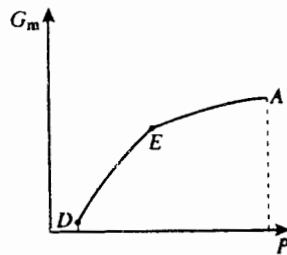


Các đường cong được cho bên cạnh. Cung BC ứng với các trạng thái không bền được kẻ bằng đường chấm.

Chú ý :

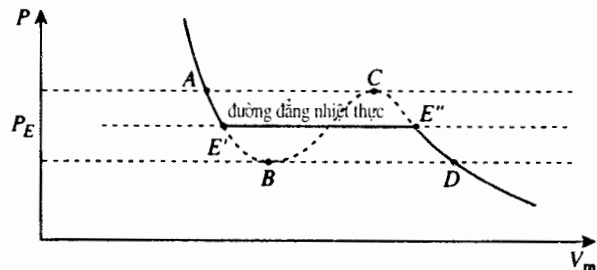
Các đường cong tương tự đã được vẽ trong giáo trình và ở trên hình 8.

• Kết quả này đã được chứng minh trong giáo trình ở §1.2.2. theo hình vẽ các đường cong trước đây và việc một hệ kín gồm một chất tinh khiết dưới hai pha không cân bằng sẽ biến đổi ở T và P không theo chiều mà pha có entanpi tự do riêng lớn hơn bị nghèo đi.



Lúc đó đường cong $G_m(P)$ được vẽ lại ở hình trên.

• Chỉ có điểm E tương ứng với cân bằng giữa hai pha. Trên đồ thị CLAPEYRON đường đẳng nhiệt thực có dạng sau đây :



- Đối với quá trình đẳng nhiệt $dG_m = V_m dP$, vậy

$$G_m(E'') - G_m(E') = \int_{E'}^{E''} V_m dP \text{ nghĩa là}$$

$$\begin{aligned} G_m(E'') - G_m(E') &= [(PV_m)_{E''} - (PV_m)_{E'}] - \int_{E'}^{E''} P dV_m \\ &= P_E(V_{m,E''} - V_{m,E'}) - \int_{E'}^{E''} V_m \text{ vì rằng } P_E = P_{E'} = P_{E''} \end{aligned}$$

Mà $G_m(E'') = G_m(E')$ vì rằng cân bằng lỏng - hơi được đặc trưng bởi sự bằng nhau của các entanpi riêng hoặc entanpi mol của hai pha

Vậy ta có $P_E(V_{m,E''} - V_{m,E'}) = \int_{E'}^{E''} V_m$, kết quả này rõ ràng tương ứng với sự bằng nhau tìm được giữa hai diện tích kẻ vạch.

- BC tương ứng với các trạng thái không bền, AE' tương ứng với các trạng thái bền vững của riêng chất lỏng; E''D tương ứng với các trạng thái bền vững của riêng chất hơi. Vấn đề còn lại phải trình bày là các đoạn E'B và CE''.

- E'B tương ứng với các trạng thái lúc chất lỏng ở một áp suất thấp hơn áp suất bay hơi; ta nói rằng chất lỏng chậm hóa hơi; trạng thái bán bền này được sử dụng (đặc biệt với dihydro) trong các buồng bọt.

- CE'' tương ứng với các trạng thái lúc đó hơi ở áp suất lớn hơn áp suất hóa lỏng; hơi lúc đó được gọi là hơi quá bão hòa. Trạng thái bán bền này được sử dụng trong các buồng sương mù hay buồng WILSON (với hơi nước).

Trong trường hợp của nước, áp dụng bằng số ở 373 K cho ta :

$$c_{V,\text{sat}} = -4,12 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Kết quả này có thể dường như là nghịch lí : khi ta muốn nâng nhiệt độ lên dT dọc theo đường sương, thông lượng nhiệt là thông lượng nhiệt ra (cần phải lấy đi một lượng nhiệt" ở hệ !).

Thực tế, biến đổi đó tương ứng với đoạn $B'A'$ trong quá trình đó hơi bão hòa bị nén lại : sự nén đó là nguyên nhân của việc nhiệt truyền ra bên ngoài (số hạng $l_p dP$ với $l_p < 0$) lớn hơn nhiệt cần thiết truyền vào trong để tăng nhiệt độ T lên dT (số hạng $c_p dT$ với $c_p > 0$).

3) Trong một chu trình du = 0 vì u là một hàm số trạng thái.

Dọc theo đường $AA'BB'$ ta có thể viết :

$$du = [l_v(T+dT) - l_v(T)] + (c_{l,\text{sat}} - c_{v,\text{sat}})dT - dP(v_v - v_l)$$

$$= dl_v + (c_{l,\text{sat}} - c_{v,\text{sat}})dT - dP(v_v - v_l).$$

Chia cho dT , sau đó bằng cách sử dụng hệ thức CLAPEYRON ta có :

$$c_{v,\text{sat}} - c_{l,\text{sat}} = \frac{dl_v}{dT} - \frac{l_v}{T}.$$

Áp dụng bằng số : $c_{l,\text{sat}} = 4,83 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Giá trị này khác giá trị của đề bài khoảng 14% nhưng cho một cỡ độ lớn giống nhau đối với $c_{p,\text{liq}}$ và $c_{l,\text{sat}}$.

Hệ thức của 1) cho phép dự đoán một cách định tính kết quả đó. Thực tế, hiệu giữa hai đại lượng đó là một hàm của tích αv tích đó là rất nhỏ đối với một chất lỏng.

8 1) Ký hiệu V_m là thể tích mol của khí nghiên cứu, phương trình

trạng thái VAN DER WAALS có dạng $\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$, trong

đó a và b là các hằng số đặc trưng của khí nghiên cứu trong vùng nhiệt độ và áp suất tương ứng.

Số lượng b , gọi là cộng tích của khí, kể đến thể tích chiếm bởi các phân tử khí và tính không xuyên qua được của chúng ; nó được biểu diễn bằng $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$.

Số lượng $-\frac{a}{V_m^2}$, đồng nhất với một áp suất biểu diễn tương tác giữa

các phân tử (chủ yếu là các tương tác lưỡng cực), các tương tác này được bỏ qua trong mẫu khí lí tưởng.

Nó có tên là áp suất phân tử, $P_{\text{phân tử}} = -\frac{a}{V_m^2}$.

Cuối cùng phương trình $P_{\text{LT}}V_{m,\text{LT}} = RT$ trở thành

$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$; áp suất của khí lí tưởng là lớn hơn áp suất

của khí thực tương ứng, trong khí thể tích chiếm là nhỏ hơn.

2) • Nếu áp suất nằm trong khoảng P_B và P_C , đường nằm ngang tương ứng cắt đường đẳng nhiệt ở ba điểm khác nhau, điều đó đối với một cặp giá trị của (P, T) sẽ cho ta ba giá trị thể tích mol của khí.

Phần AB và phần CD tương ứng với các giá trị âm của đường đẳng nhiệt, ngược lại phần BC tương ứng với $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$, điều này

không có ý nghĩa vật lí (hệ số nén đẳng nhiệt của một chất lưu

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

• Vì phân của entanpi tự do có dạng : $dG = VdP - SdT$, vậy :

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T = V_m \quad (1).$$

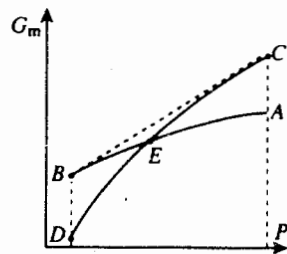
Sau đó đạo hàm lần nữa $\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial P}\right)_T = -\chi_T V_m$,

$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial P^2}\right)_T < 0$ (2) vì rằng $\chi_T > 0$.

Hệ thức (2) chứng tỏ rằng các đường cong $G_m(P)$ có phần lõm hướng xuống ; mặt khác, $V_m(AB) < V_m(CD)$, vậy theo hệ thức (1) :

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_{T,AB} < \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_{T,CD}$$

Đường cong $G_{m,CD}(P)$ có một độ dốc lớn hơn độ dốc của đường cong $G_{m,AB}(P)$ ở mọi áp suất nghiên cứu.

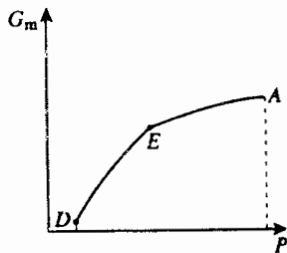


Các đường cong được cho bên cạnh. Cung BC ứng với các trạng thái không bền được kẻ bằng đường chấm.

Chú ý :

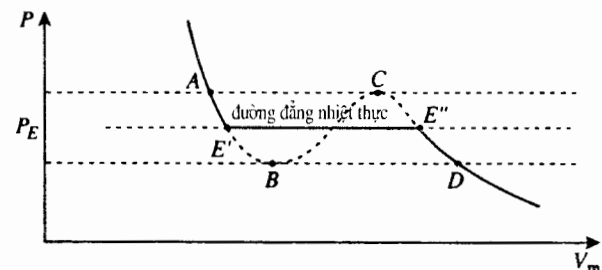
Các đường cong tương tự đã được vẽ trong giáo trình và ở trên hình 8.

• Kết quả này đã được chứng minh trong giáo trình ở §1.2.2. theo hình vẽ các đường cong trước đây và việc một hệ kín gồm một chất tinh khiết dưới hai pha không cân bằng sẽ biến đổi ở T và P không theo chiều mà pha có entanpi tự do riêng lớn hơn bị nghèo đi.



Lúc đó đường cong $G_m(P)$ được vẽ lại ở hình trên.

• Chỉ có điểm E tương ứng với cân bằng giữa hai pha. Trên đồ thị CLAPEYRON đường đẳng nhiệt thực có dạng sau đây :



- Đối với quá trình đẳng nhiệt $dG_m = V_m dP$, vậy

$$G_m(E'') - G_m(E') = \int_{E'}^{E''} V_m dP \text{ nghĩa là}$$

$$\begin{aligned} G_m(E'') - G_m(E') &= [(PV_m)_{E''} - (PV_m)_{E'}] - \int_{E'}^{E''} P dV_m \\ &= P_E(V_{m,E''} - V_{m,E'}) - \int_{E'}^{E''} V_m \text{ vì rằng } P_E = P_{E'} = P_{E''} \end{aligned}$$

Mà $G_m(E'') = G_m(E')$ vì rằng cân bằng lỏng - hơi được đặc trưng bởi sự bằng nhau của các entanpi riêng hoặc entanpi mol của hai pha

Vậy ta có $P_E(V_{m,E''} - V_{m,E'}) = \int_{E'}^{E''} V_m$, kết quả này rõ ràng tương ứng với sự bằng nhau tìm được giữa hai diện tích kẻ vạch.

- BC tương ứng với các trạng thái không bền, AE' tương ứng với các trạng thái bền vững của riêng chất lỏng; E'D tương ứng với các trạng thái bền vững của riêng chất hơi. Vấn đề còn lại phải trình bày là các đoạn E'B và CE''.

- E'B tương ứng với các trạng thái lúc chất lỏng ở một áp suất thấp hơn áp suất bay hơi; ta nói rằng chất lỏng chậm hóa hơi; trạng thái bán bền này được sử dụng (đặc biệt với dihydro) trong các buồng bọt.

- CE'' tương ứng với các trạng thái lúc đó hơi ở áp suất lớn hơn áp suất hóa lỏng; hơi lúc đó được gọi là hơi quá bão hòa. Trạng thái bán bền này được sử dụng trong các buồng sương mù hay buồng WILSON (với hơi nước).

TÍNH CHẤT TỪ CỦA VẬT CHẤT (PC)

5

Lịch sử

Đầu tiên tính chất từ đã được biết bởi tác dụng của các nam châm trước khi được coi như là một loại tương tác giữa các dòng điện. André-Marie AMPÈRE (1775 – 1836), một trong những nhà sáng lập ra lý thuyết về từ trường đã nhận thấy sự tương tự giữa các dòng điện và vật liệu từ hóa, ông đã giả sử rằng các vật liệu từ hóa được chạy qua bởi các "dòng điện phân tử" mà người ta đã gọi là các dòng điện ampe do chưa biết bản chất vi mô của các dòng điện đó.

Sự hiểu biết về cấu trúc nguyên tử cho phép đề xuất một mẫu vi mô về các tính chất từ của vật chất.

Ý tưởng chủ đạo là cho rằng các nguyên tử (hoặc các phân tử) hoạt động như các lưỡng cực từ.

Paul LANGEVIN (1872 – 1946), Pierre WEISS (1865 – 1940) và Léon BRILLOUIN (1889 – 1960) đã đóng góp để phát triển mẫu vi mô đó, mẫu này có khả năng giải thích một cách thỏa đáng các định luật thực nghiệm thiết lập bởi Pierre CURIE vào cuối thế kỉ XIX.

Việc nghiên cứu lý thuyết các hiện tượng, đó vẫn chưa kết thúc : chỉ có vật lý lượng tử cho phép hoàn thiện các mẫu vi mô thỏa đáng phù hợp với các đo đạc thực nghiệm.

M U C T I Ê U

- Mẫu đơn giản về cơ chế của sự từ hóa.
- Thuận từ và sắt từ : các tính chất cơ bản.
- Mô hình hóa vi mô và các tính chất nhiệt động học.

ĐIỀU CẦN BIẾT TRƯỚC

- Lưỡng cực từ.
- Cấu trúc nguyên tử và các số lượng tử.
- Các hệ số nhiệt.
- Định nghĩa vi mô về nội năng.
- Giải thích thống kê về entropi.
- Các thể nhiệt động và các hàm đặc trưng.

1 Vật chất từ hóa

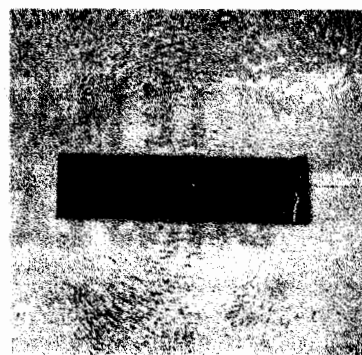
1.1. Từ phổ của một nam châm

Hình ảnh của từ phổ của một nam châm (h.1) là rất quen thuộc.

Ta nhắc lại tóm tắt các kết luận chủ yếu rút ra từ việc nghiên cứu từ phổ :

- một từ trường có thể được tạo ra bởi các dòng điện, nhưng cũng có thể bởi "vật chất bị từ hóa", bề ngoài là một chất trơ và không có dòng điện nào cả. Ta gắn liền hai nguồn gốc đó của từ trường bằng một mẫu vi mô ;
- phổ của một nam châm nhỏ là phải tương tự với phổ của một lưỡng cực từ ;
- thí nghiệm cổ điển về nam châm bị bẻ gãy chứng tỏ rằng ta không thể tách cực nam và cực bắc của một nam châm như ta đã tách các điện tích của một lưỡng cực điện.

Các ghi nhận đó ám chỉ rằng vật chất bị từ hóa hoạt động như là một tập hợp các lưỡng cực từ. Ta bắt đầu bằng cách nhắc lại một số tính chất chủ yếu của lưỡng cực từ.



H.1. Từ phổ của một nam châm thẳng.

1.2. Lí thuyết cổ điển về lưỡng cực từ

1.2.1. Định nghĩa cơ bản

Lưỡng cực từ đơn giản nhất là một vòng xoắn kín Γ có dòng điện I chạy qua (h.2)

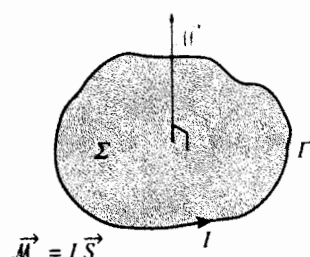
Mạch kín và định hướng xác định một vector diện tích, kí hiệu $\vec{S}$.

$$\vec{S} = \iint_{\Sigma} \vec{n} dS.$$

trong đó Σ biểu diễn diện tích cả bề mặt tựa trên chu vi Γ và $\vec{n}$ là vector đơn vị vuông góc với Σ , được định hướng phù hợp với chiều của Γ .

Người ta chứng minh rằng $\vec{S}$ là không phụ thuộc cách chọn Σ và chỉ phụ thuộc Γ .

Theo định nghĩa mô men từ của mạch điện là $\vec{\mathcal{M}} = I \vec{S}$.



H.2a. Mô men từ.

1.2.2. Trường tạo ra ở khoảng cách lớn

Vòng xoắn được đặt ở lân cận điểm 0 ; ta xác định một điểm M bằng các tọa độ cực trong mặt phẳng xác định bởi $\vec{n}$ và đoạn thẳng OM (h.3).

Nếu r là rất lớn so với kích thước của vòng, ta áp dụng gần đúng lưỡng cực. Từ trường tạo ra tại điểm M được cho bởi :

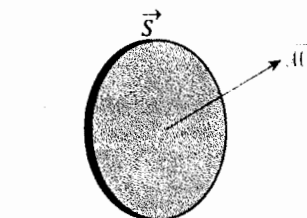
$$B_r = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mathcal{M} \cos \theta}{r^3} \quad \text{và} \quad B_\theta = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mathcal{M} \sin \theta}{r^3}$$

1.2.3. Sự tổng quát hóa

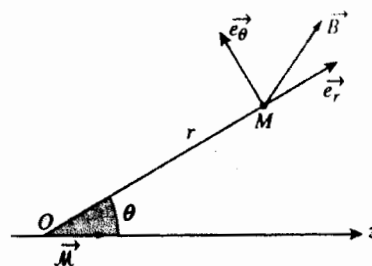
Ta thừa nhận rằng mọi phân bố các dòng điện không đổi có một mô men từ $\vec{\mathcal{M}}$. Biết $\vec{\mathcal{M}}$ là để xác định từ trường tạo ra ở khoảng cách lớn, cũng như các tác dụng cơ học mà sự phân bố các dòng điện phải chịu (lực tổng hợp và mômen lực) trong một trường ngoài.

1.3. Tác dụng của trường ngoài lên một lưỡng cực từ

Ta lập luận trên một lưỡng cực đơn giản cấu tạo bởi một khung hình chữ nhật, có các cạnh a và b , có dòng điện I chạy qua và có mômen từ $\mathcal{M} = Iab$.



H.2b. Lưỡng cực từ : cả dòng điện nhìn từ xa giống như một vòng xoắn phẳng có kích thước nhỏ trước khoảng cách quan sát.



H.3. Trường $\vec{B}$ tạo ra bởi một lưỡng cực từ.

Nếu ta thừa nhận sự tương đương của mọi lưỡng cực có cùng mômen từ, ta có thể tổng quát hóa các kết quả dưới đây.

1.3.1. Thế năng

Ta giả sử rằng mạch di động xung quanh trục cố định (Oz), và đặt trong một trường ngoài đều $\vec{B} = B\vec{e}_x$ vĩnh cửu và không đổi theo thời gian. Sự quay được xác định bởi góc θ (h.4)

Các lực LAPLACE trên bốn cạnh là :

$$\vec{F}_1 = +IBa \cos\theta \vec{e}_z \text{ đối với cạnh } MN; \vec{F}_2 = -IBb \vec{e}_y \text{ đối với cạnh } NP;$$

$$\vec{F}_3 = -IBa \cos\theta \vec{e}_z \text{ đối với cạnh } PQ; \vec{F}_4 = +IBb \vec{e}_y \text{ đối với cạnh } QM.$$

Trong quá trình của một sự quay nguyên tố $\delta\theta$ xung quanh trục (Oz), các lực $\vec{F}_1$ và $\vec{F}_3$ thực hiện một công bằng không. $\vec{F}_2$ và $\vec{F}_4$ thực hiện các công bằng nhau :

$$\delta W_2 = \delta W_4 = -IB \frac{a}{2} b \sin\theta \delta\theta$$

Vậy công của các lực từ bằng :

$$\delta W = -IBab \sin\theta \delta\theta = \delta(\vec{M} \cdot \vec{B}).$$

Trong trường hợp này tương tác giữa từ trường ngoài (không đổi) và lưỡng cực có nguồn gốc từ thế năng :

$$\mathcal{E}_p = -\vec{M} \cdot \vec{B}$$

Ta thừa nhận sự tổng quát hóa của kết quả này cho mọi lưỡng cực rắn, nghĩa là có mômen từ không đổi về độ lớn.

Tương tác của một từ trường ngoài $\vec{B}$ không đổi (không phụ thuộc thời gian) lên một lưỡng cực cứng (có giá trị của mômen từ không đổi) có nguồn gốc từ thế năng : $\mathcal{E}_p = -\vec{M} \cdot \vec{B}$.

Vậy một lưỡng cực từ cứng ($|\vec{M}| = \text{cte}$) sẽ ở trong một vị trí cân bằng ổn định nếu mômen từ của nó là song song và cùng chiều với từ trường.

1.3.2. Mômen

Ta dễ dàng xác nhận rằng, trong cấu hình trên đây, mômen tại O của các lực LAPLACE có dạng :

$$\vec{M}_0 = \vec{M} \wedge \vec{B}.$$

Hệ thức tổng quát này cũng có thể được suy ra từ biểu thức của thế năng.

1.3.3. Tổng hợp lực

Mỗi phân tử $d\vec{l}$ của mạch chịu một lực LAPLACE.

$$d\vec{F} = I d\vec{l} \wedge \vec{B}.$$

Vậy tổng hợp lực là :

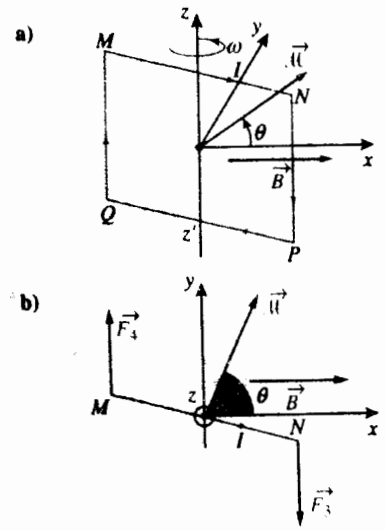
$$\vec{R} = I \left(\oint_{\text{mạch}} d\vec{l} \wedge \vec{B} \right)$$

• Nếu từ trường $\vec{B}$ là đều, tổng hợp các lực từ là bằng không :

$$\vec{R} = I \left(\oint_{\text{mạch}} d\vec{l} \right) \wedge \vec{B} = \vec{0} \text{ vì } \oint_{\text{mạch}} d\vec{l} = \vec{0}$$

• Nếu từ trường $\vec{B}$ không đều, ta phân tích tình trạng này trên hình 5.

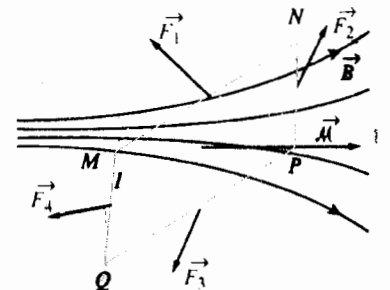
Trong vùng mà các đường sức từ sát lại thì từ trường $\vec{B}$ mạnh hơn.



H.4. Tác dụng cơ học trên một mạch điện chữ nhật trong một từ trường đều.

a. Nhìn thẳng.

b. Nhìn từ trên xuống.



H.5. Tổng hợp các lực từ trên một lưỡng cực.

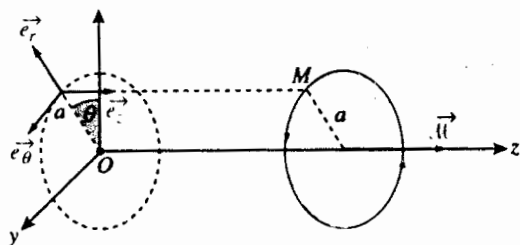
Bằng cách áp dụng định lí LAPLACE cho mỗi cạnh ta thấy rằng trong trường hợp $\vec{B}$ và $\vec{M}$ cùng chiều, $\vec{R}$ hướng về vùng ở đó $|\vec{B}|$ là lớn hơn. Kết quả này cũng có thể nhận được từ thế năng.

Áp dụng 1

Hệ thức giữa lực từ và năng lượng trong trường hợp một dòng điện tròn

Cho một vòng dây tròn bán kính a , có trục (Oz) , có dòng điện I chạy qua và đặt trong một miền không có dòng điện, trong miền đó có tồn tại một từ trường tĩnh đối xứng tròn xoay xung quanh trục Oz (h.6). Từ trường này được giả sử là biến đổi chậm ở các khoảng cách vào cỡ độ lớn của các kích thước của dòng điện tròn, có nghĩa là kích thước của dòng điện tròn là đã nhỏ để có thể coi nó là tương tự với một lưỡng cực từ có mômen $\vec{M} = I\pi a^2 \vec{e}_z$

1) Xét trong các tọa độ trụ, hỏi các hệ thức liên hệ $B_r(r, z)$, $B_\theta(r, z)$ và $B_z(r, z)$?



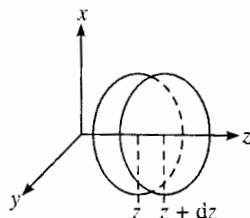
H.6. Dòng điện tròn.

2) Tính tổng hợp lực $\vec{R}$ tác dụng lên dòng điện tròn.

3) Tính thế năng của dòng điện tròn đặt trong từ trường $\vec{B}$ đó.

4) Hỏi hệ thức liên hệ giữa $\mathcal{E}_P$ và $\vec{R}$.

1) Từ trường $\vec{B}$ là đối xứng tròn xoay xung quanh trục (Oz) nên thành phần của trường dọc theo $\vec{e}_\theta$ là bằng không: $\vec{B}_\theta = \vec{0}$ (lưu số của $\vec{B}$ trên một vòng tròn có trục (Oz) và có bán kính r trong vùng không có dòng điện đó là bằng không).



H.7.

$B_z(0, z+dz)\pi r^2 - B_z(0, z)\pi r^2 + 2\pi r dz B_r(r, z) = 0$; điều đó ở bậc một của r cho ta:

$$B_r(r, z) = -\frac{r}{2} \left(\frac{dB_z(0, z)}{dz} \right).$$

2) Sự đóng góp của $\vec{B}_z$ vào tổng hợp lực $\vec{R}$ là bằng không: do đối xứng các lực nguyên tố khur nhau từng đôi một.

Chỉ có các lực do $\vec{B}_r$ tham gia:

$$\vec{R} = -2\pi a I B_r(a, z) \vec{e}_z \quad \text{H.8.}$$

Biết rằng $B_r(r, z) = -\frac{r}{2} \left(\frac{dB_z(0, z)}{dz} \right)$, vậy:

$$B_r(a, z) = -\frac{a}{2} \left(\frac{dB_z(0, z)}{dz} \right),$$

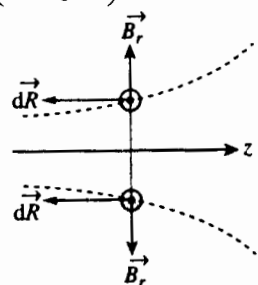
ta nhận được $\vec{R} = \pi a^2 I \left(\frac{dB_z(0, z)}{dz} \right) \vec{e}_z$.

3) Thế năng $\mathcal{E}_P$ được cho bởi:

$$\mathcal{E}_P = -\vec{M} \cdot \vec{B}_z = -I\pi a^2 B_z(0, z).$$

4) Rõ ràng ta có $\vec{R} = -\frac{d\mathcal{E}_P}{dz} \vec{e}_z = \mathcal{M}_z \frac{dB_z}{dz} \vec{e}_z$.

Thông lượng của $\vec{B}$ là bảo toàn: bằng cách viết thông lượng ra của $\vec{B}$ qua một hình trụ có trục (Oz) , có bán kính r "nhỏ", có chiều cao dz là bằng không, ta có.



1.4. Vector từ hóa

Một môi trường vật chất là bị từ hóa khi mà, ở mức độ trung mô, mỗi phần tử thể tích hoạt động như là một lưỡng cực từ.

Vector từ hóa $\vec{M}$ là mômen lưỡng cực của một đơn vị thể tích. Mômen từ của một phần tử thể tích $d\tau$ sẽ là:

$$d\vec{M} = \vec{M} d\tau$$

Rõ ràng là cần phải phân biệt mức độ trung mô và mức độ nguyên tử. Một chất có thể được cấu tạo từ các nguyên tử hay phân tử chúng có một mômen từ không bằng không nhưng chất đó không bắt buộc bị từ hóa. Nếu sự định hướng của tất cả các lưỡng cực từ là hỗn loạn, mômen tổng cộng của một phân tử trung mô là bằng không (h.9).

1.5. Độ cảm từ môi

1.5.1. Môi trường tuyến tính

Nếu vector từ hóa $\vec{M}$ và trường vĩ mô $\vec{B}$ liên hệ với nhau bởi một hệ thức tuyến tính thì môi trường được gọi là tuyến tính và ta có thể viết :

$$\vec{M} = \left(\frac{\chi_m}{\mu_0} \right) \vec{B}$$

trong đó χ_m là một đại lượng không thứ nguyên gọi là *độ cảm từ môi* của môi trường.

1.5.2. Định nghĩa độ cảm từ môi

Do các lí do lịch sử, độ cảm từ môi được định nghĩa thông dụng theo một cách khác.

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad \text{với} \quad \vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}$$

Hệ thức giữa $\vec{B}$ và $\vec{M}$ trở thành :

$$\vec{M} = \frac{\chi_m}{\mu_0 (1 + \chi_m)} \vec{B}$$

Đối với các môi trường tuyến tính, $\chi_m \ll 1$ (§1.6.2) vậy $\vec{M} = \left(\frac{\chi_m}{\mu_0} \right) \vec{B}$.

Các tính chất của vector $\vec{H}$ được nghiên cứu trong giáo trình điện từ PC ở năm thứ hai.

1.5.3. Trường hợp các độ cảm từ môi nhỏ

Hai định nghĩa về độ cảm từ môi hầu như là tương đương khi độ cảm từ môi là nhỏ. Trong trường hợp $\mu_0 \vec{M}$ là nhỏ hơn $\vec{B}$, và từ trường tạo bởi các lưỡng cực từ bản thân nó cũng rất nhỏ hơn từ trường ngoài $\vec{B}_{ng}$ tạo bởi các nguồn bên ngoài trong môi trường (x. bài tập 7).

► **Đề luyện tập : bài tập 7.**

1.6. Các loại môi trường từ hóa

1.6.1. Thí nghiệm

Các thí nghiệm với môi trường từ hóa rất dễ thực hiện với sắt.

• Thí nghiệm 1 :

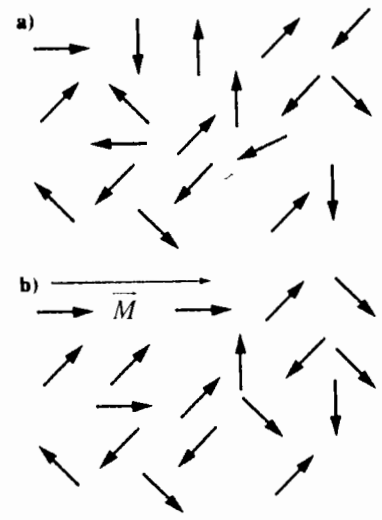
Một mẫu sắt bị hút mạnh bởi các cực của một nam châm, điều đó chứng tỏ rằng :

- Mẫu sắt có một sự từ hóa định hướng theo hướng của từ trường ngoài.
- Sự từ hóa của mẫu sắt rất mạnh.

Ngoài ra, việc tồn tại các nam châm vĩnh cửu chứng tỏ rằng sắt (và đặc biệt hơn là một số loại thép) duy trì sự từ hóa khi không có từ trường ngoài.

• Thí nghiệm 2 :

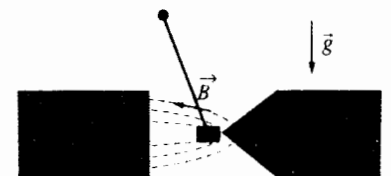
Cũng như sắt, một mẫu nhôm cũng bị kéo vào vùng có từ trường mạnh hơn, nhưng hiệu ứng này rất yếu và không thể phát hiện được trong các điều kiện thông thường. Hiện tượng này có thể quan sát được nếu ta có một nam châm vừa mạnh vừa rất không đồng nhất (h.10).



H.9. Mômen từ nguyên tử và sự từ hóa.

a. Tổng vector của các mômen từ là bằng không trong thể tích trung mô : sự từ hóa là bằng không.

b. Tổng vector của các mômen từ là khác không : môi trường bị từ hóa.



H.10. Một thanh nhôm bị hút nhẹ về phía cực nam châm ở đó có từ trường mạnh.

Nhôm bị từ hóa theo hướng của từ trường ngoài nhưng nhỏ hơn nhiều lần sự từ hóa của sắt (không trên 10^5 lần).

• **Thí nghiệm 3 :**

Một mẫu bitmuyt có cách hoạt động ngược lại : nó bị đẩy nhẹ bởi cực của nam châm điện ở đó từ trường mạnh.

Vật liệu này bị từ hóa ngược hướng với từ trường ngoài.

1.6.2. Ba loại vật liệu từ chủ yếu

Ba thí nghiệm mô tả trên đây cho phép phân biệt ba họ các vật liệu từ.

Hình 11 cho một số giá trị của χ_m .

• **Môi trường sắt từ**

Có tồn tại các môi trường trong đó $\vec{M}$ không bằng không khi mà từ trường áp đặt vào $\vec{B}_a$ là bằng không. Đó là trường hợp các môi trường sắt từ, không tuyến tính, ở nhiệt độ thông thường có sự từ hóa mạnh hơn nhiều các môi trường nghịch từ và thuận từ.

• **Môi trường thuận từ**

Nếu $\vec{M}$ hướng theo chiều của $\vec{B}$ và nếu $\vec{M}$ là bằng không khi từ trường áp đặt vào là bằng không, môi trường được gọi là *chất thuận từ* ; đó là trường hợp của nhôm. Ở các nhiệt độ thông thường một môi trường như vậy là tuyến tính và có χ_m vào cỡ 10^{-3} đối với một chất rắn hoặc một chất lỏng.

• **Môi trường nghịch từ**

Nếu $\vec{M}$ là ngược chiều với $\vec{B}$, nghĩa là $\chi_m < 0$, môi trường được gọi là *chất nghịch từ*, ví dụ như trong trường hợp của bitmuyt. Trong mọi trường hợp, môi trường là tuyến tính với χ_m vào cỡ -10^{-5} đối với một chất lỏng hoặc một chất rắn.

Chú ý :

Các chất nghịch từ sẽ không được nghiên cứu. Ta chỉ lưu ý là việc giải thích cổ điển tính chất nghịch từ được dựa trên hiện tượng cảm ứng điện từ : sự xuất hiện một từ trường $\vec{B}$ kèm theo một điện trường làm biến đổi các quỹ đạo electron và tạo ra các dòng điện ở mức độ nguyên tử. Căn cứ theo các định luật cảm ứng điện từ, các lưỡng cực từ tương đương với các dòng điện đó là ngược chiều với $\vec{B}$. Ngược với các dòng điện chạy trong các dây điện trở, các dòng điện nguyên tử này và liên hệ với chúng là mômen từ chỉ tồn tại khi có từ trường được áp đặt. Do cùng các lí do đó các dòng điện nguyên tử này biến mất lúc $\vec{B}$ trở lại bằng không.

2 Tính chất từ của nguyên tử và cơ học lượng tử

Các bạn đã thấy trong giáo trình hóa học rằng cơ học cổ điển là không thích hợp để mô tả đúng đắn các nguyên tử. Để có thể giải thích các tính chất hóa học của các nguyên tố, cần phải từ bỏ hình ảnh đơn giản của các electron quay quanh nhân. Cũng tương tự như vậy đối với các tính chất từ của chúng.

2.1. Sự lượng tử hóa mômen động lượng

Trong lí thuyết lượng tử, mô men động lượng $\vec{L}$ của một hệ (ở đây là một nguyên tử) được đặc trưng bởi một số J , nguyên hoặc bán nguyên.

Chất	χ_m	Tính chất
Fe	trên 1000	sắt từ
O ₂ (điều kiện tiêu chuẩn)	$4,85.10^{-6}$	Thuận từ
Pt	295.10^{-6}	
FeCl ₃	3020.10^{-6}	
N ₂ (điều kiện tiêu chuẩn)	$-5,4.10^{-9}$	nghịch từ
Cu	$-9,5.10^{-6}$	
Bi	-157.10^{-6}	

H.11. Độ cảm từ môi.

- Độ lớn của mômen động lượng bằng

$$L = \hbar \sqrt{J(J+1)} \text{ với } \hbar = \frac{h}{2\pi},$$

trong đó h là hằng số PLĂNG : $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$.

- Hình chiếu L_z của $\vec{L}$ lên một trục (Oz) nào đó chỉ có thể lấy $2J + 1$ giá trị :

$$L_z = M\hbar \text{ với } M \in \{-J, -J+1, \dots, J-1, J\}$$

Chú ý :

Cũng như các kết quả của lý thuyết lượng tử, phát biểu này dường như là nghịch lý. Giá trị của các thành phần của $\vec{L}$ trong một cơ sở trục chuẩn dường như không tương hợp với các giá trị của $\vec{L}$. Cơ học lượng tử đã tước bỏ nghịch lý đó bằng cách khẳng định rằng không thể đo được đồng thời ba thành phần đó.

2.2. Mômen quỹ đạo - Mômen spin

Chúng ta biết rằng (x. H-Prépa, Hóa học I và II, năm thứ nhất) mỗi electron của một nguyên tử có thể được mô tả bởi ba số lượng tử n, l và m , chúng xác định quỹ đạo nguyên tử của nó, và bởi số lượng tử spin.

Mômen động lượng tổng cộng của các electron của nguyên tử là do kết quả của việc lấy tổng các mômen quỹ đạo và spin của các electron :

$$J = L + S \text{ với } L \text{ là số nguyên và } S \text{ là số nguyên hoặc bán nguyên.}$$

- Một cặp electron chiếm một quỹ đạo có một mômen tổng cộng của spin bằng không.
- Các electron của một vỏ con bị chiếm đầy có một mômen động lượng tổng cộng bằng không : mỗi quỹ đạo đều bị chiếm bởi một cặp và các mômen quỹ đạo kết hợp với các quỹ đạo khác nhau là ngược nhau từng đôi một.

Đối với một nguyên tử, một giá trị khác không của J là liên quan đến sự tồn tại của các electron đơn lẻ.

Ví dụ : Các kim loại kiềm có một electron ở lớp vỏ con s ngoài cùng.

Mômen quỹ đạo của một electron s bằng không. Vậy ta có thể kết luận rằng :

$$L = 0 \text{ và } S = \frac{1}{2}, \text{ vậy } J = \frac{1}{2}.$$

Chú ý :

Kết quả này liên quan đến các nguyên tử cô lập, nghĩa là hơi kim loại. Tình hình rõ ràng phức tạp hơn đối với các chất rắn do tương tác của các nguyên tử cạnh nhau.

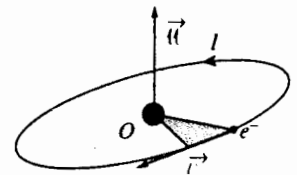
2.3. Từ số từ cơ trong lý thuyết cổ điển

Xét một electron có khối lượng m ở thời điểm t có vận tốc $\vec{v}$, hạt nhân của nguyên tử cố định tại O (h.12). Mômen động lượng của nó bằng (định luật các điện tích, x. H-Prépa, Cơ học II, năm thứ nhất).

$$\vec{L} = m \overrightarrow{OP} \wedge \vec{v} = 2m \frac{d\vec{S}}{dt}$$

Xét quỹ đạo electron giống như một dòng điện tròn có vector điện tích $\vec{S}$ vạch ra trong một chu kỳ T .

Cường độ I là sao cho $e = IT$ (thực tế, một điện tích e đi qua một điểm của quỹ đạo tròn ở một chu kỳ quay T) và mômen từ bằng $\vec{\mathcal{M}} = -e \frac{\vec{S}}{T}$.



H.12. Mômen từ của một quỹ đạo electron.

Do tốc độ diện tích là bằng hằng số (chuyển động là do lực hướng tâm), ta

có thể đồng nhất $\frac{\vec{S}}{T}$ với $\frac{d\vec{S}}{dT}$.

$$\vec{\mathcal{M}} = -e \frac{d\vec{S}}{dT} = -\frac{e}{2m} \vec{L}.$$

Vậy tỉ số giữa mômen động lượng và mômen từ là một hằng số không phụ thuộc quỹ đạo và bằng $-\frac{e}{2m}$; hằng số này được gọi là *tỉ số từ cơ*.

► **Để luyện tập : bài tập 3.**

2.4. Sự lượng tử hóa của mômen từ quỹ đạo

Ta thừa nhận rằng kết quả trên vẫn đúng trong cơ học lượng tử. Một mômen từ $\vec{\mathcal{M}}$ là kết hợp với một mômen động lượng $\vec{L}$:

$$\vec{\mathcal{M}} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$

Vậy cũng như $\vec{L}$, mômen từ này là bị lượng tử hóa. Hình chiếu của nó trên một trục (Oz) nào đó được viết $\mathcal{M}_z = -M \frac{eh}{2m_e}$ với M nguyên, nghĩa

là $\mathcal{M}_z = M \mu_B$, trong đó μ_B là *manhêton BOHR* :

$$\mu_B = \frac{eh}{2m_e} = 9,27.10^{-24} \text{ A.m}^2 ;$$

đó là đơn vị tự nhiên của mômen từ nguyên tử.

2.5. Mômen từ tổng cộng - Thừa số LANDÉ

Mặt khác ta thừa nhận rằng đối với một mômen spin, tỉ số từ cơ là rất gần giá trị $-\frac{e}{m}$.

Đối với một nguyên tử có một mômen từ quỹ đạo và một mômen từ spin, lúc đó tỉ số từ cơ là nằm giữa hai giá trị $-\frac{e}{2m}$ và $-\frac{e}{m}$.

Đối với một nguyên tử mà mômen động lượng tổng cộng là tổng của các mômen quỹ đạo và các mômen spin, hình chiếu trên một trục (Oz) nào đó của mômen từ có dạng :

$$\mathcal{M}_z = -gM \frac{eh}{2m_e} = -gM \mu_B ,$$

trong đó M là số lượng tử từ và g là thừa số LANDÉ của nguyên tử.

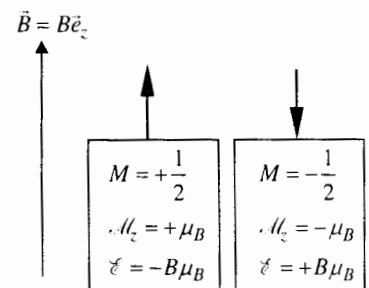
- $M \in \{-J, -J+1, \dots, J\}$.
- $1 < g \leq 2$ và $g = 2$ đối với một mômen spin.
- $\mu_B = \frac{eh}{2m_e} = 9,27.10^{-24} \text{ A.m}^2$ là *manhêton BOHR*.

2.6. Trường hợp spin $\frac{1}{2}$

Khi một nguyên tử có một mômen động lượng tổng cộng bằng không và chỉ một electron không ghép cặp, mômen động lượng của nó rút lại bằng mômen động lượng của một electron có spin bằng $\frac{1}{2}$. Lúc đó ta có :

$$J = S = \frac{1}{2}, \quad g = 2 \quad \text{và} \quad \mathcal{M}_z = \pm \mu_B.$$

Ta hạn chế nghiên cứu định lượng ở trường hợp đơn giản này lúc mà các mômen từ nguyên tử chỉ có thể có hai trạng thái. Ta biểu diễn trạng thái của nguyên tử bằng một mũi tên hướng lên trên nếu $\mathcal{M}_z = +\mu_B$ và hướng xuống dưới nếu $\mathcal{M}_z = -\mu_B$ (h.13).



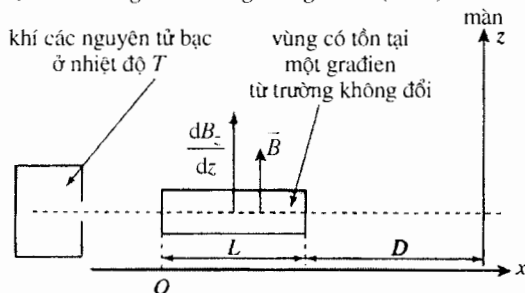
H.13. Hai cách định hướng của một nguyên tử với spin $\frac{1}{2}$.

Áp dụng 2

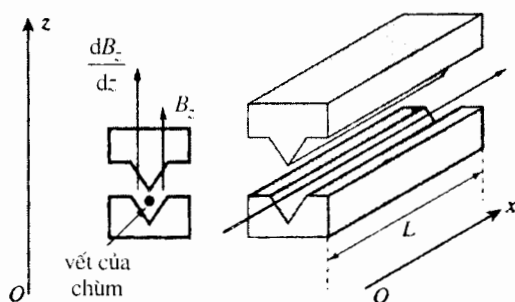
Thí nghiệm STERN và GERLACH

Thí nghiệm này, được gọi là thí nghiệm STERN và GERLACH, có một vai trò lịch sử quan trọng. Nó cho phép chứng minh bằng thực nghiệm sự lượng tử hóa của mômen từ của nguyên tử, và như vậy chứng minh sự lượng tử hóa của mômen động lượng (h.14).

Thí nghiệm được thực hiện trong một hộp có chân không cao. Một tia nguyên tử bạc (đường kính vào cỡ 0,02mm) được định hướng dưới một góc khối rất hẹp xung quanh $\theta = 0$ (lối ra là vuông góc với lò). Chùm tia này, trong phần L của quỹ đạo của nó ở phía ngoài lò, đi qua một vùng chịu một từ trường rất không đồng nhất (h.15)



H.14. Thí nghiệm STERN và GERLACH.



H.15. Quỹ đạo của chùm nguyên tử bạc.

Các số liệu :

Nhiệt độ của khí $T = 1000 \text{ K}$.

$M_{\text{Ag}} = 0,108 \text{ kg.mol}^{-1}$, $L = 10 \text{ cm}$; khoảng cách đến "màn" : $D = 10 \text{ cm}$; mômen từ của nguyên tử bạc : μ_B ; gradient của từ trường : $\left(\frac{dB}{dz}\right) = 10 \text{ T.cm}^{-1}$; $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

1) Nhắc lại biểu thức của lực từ tác dụng lên các nguyên tử. Chứng minh rằng trọng lực là không đáng kể so với lực từ.

2) Giả sử rằng mọi hạt đi ra có cùng vận tốc, mô tả hiện tượng quan sát được trên màn (bìa ngưng tụ).

3) Giả sử rằng vận tốc v tương ứng với vận tốc căn phương của các hạt, hiện tượng có quan sát được không? Thảo luận kết quả.

1) Các hạt được đặt trong một từ trường rất không đồng nhất sẽ chịu một lực $F_z = \mu_B \left(\frac{dB_z}{dz}\right)$. Lực trọng

trường là không đáng kể : thực tế, $mg \approx 0,18.10^{-23} \text{ N}$

trong khi $\mu_B \frac{dB}{dz} \approx 920.10^{-23} \text{ N}$, vậy $mg \ll \mu_B \frac{dB}{dz}$.

2) Nguyên lý cơ bản của động lực học áp dụng cho các hạt đó cho ta :

• $m\ddot{x} = 0$, vậy $\dot{x} = v = \text{cte}$

• $m\ddot{z} = \mu_B \frac{dB}{dz} = \text{cte}$; vậy $\dot{z} = \frac{\mu_B}{m} \frac{dB}{dz} t$.

Các hạt vạch một quỹ đạo parabol (h.16) trong không gian giữa hai cực nam châm với phương trình :

$$z = \frac{1}{2} \frac{\mu_B}{m} \frac{dB}{dz} \left(\frac{x}{v}\right)^2.$$

Vậy chúng dường như đến từ chính giữa của khoảng không gian đó và đi ra với một vận tốc hợp

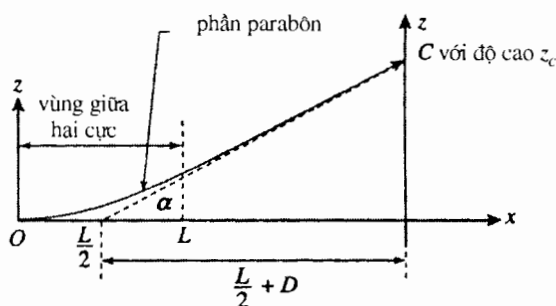
với trục (Ox) một góc $\alpha = \frac{\mu_B}{m} \frac{dB}{dz} \frac{L}{v^2}$. Vậy độ cao

z đạt được bởi các hạt trên bìa ngưng tụ bằng :

$$z = a \left(\frac{L}{2} + D \right).$$

Ta quan sát được hai vết riêng biệt đối xứng với

các độ cao : $z_c = \pm \frac{\mu_B}{m} \frac{dB}{dz} \frac{L}{v^2} \left(\frac{L}{2} + D \right)$.



H.16. Quỹ đạo của các hạt.

3) Định nghĩa vì vận tốc căn phương dẫn đến

cách viết $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$, từ đó :

$$z_c = \pm \mu_B \frac{dB}{dz} \frac{L}{3k_B T} \left(\frac{L}{2} + D \right).$$

Áp dụng bằng số cho ta $z_c = 3,33\text{mm}$: vậy hai vết đo quan sát được một cách dễ dàng.

Bổ sung :

Trong thực tế, sự tán mạn của các vận tốc của các hạt ở cửa ra của lò tạo ra một sự phân bố của các hạt trên màn tuân theo một định luật có phương trình :

$$N_z = N_0 \frac{z_0^3}{z^3} e^{-\frac{z_0}{z}} \quad (\text{đối với } z > 0)$$

$$\text{với } z_0 = \frac{\mu}{2k_B T} \left(\frac{dB}{dz} \right) \left(\frac{1}{2} + D \right) = \frac{2}{3} z_c$$

Hàm số này có một cực đại đối với :

$$z_m = \pm \frac{z_0}{3} = \pm \frac{2z_c}{9},$$

nghĩa là mật độ nguyên tử bạc trên màn sẽ cực đại tại các điểm đó.

Áp dụng bằng số, $z_m = \pm 0,74\text{mm}$.

Dạng của đường cong (h.16) và độ rộng của chùm vào cỡ 0,02 mm cho phép hiện tượng là quan sát được.

3 Từ trường trong vật chất

3.1. Từ trường vi mô và từ trường vĩ mô

Ở mức độ vi mô, từ trường trong vật chất là không đồng nhất. Độ lớn và hướng của nó thay đổi trong lòng một nguyên tử.

Từ trường vĩ mô, hoặc từ trường trung bình là bằng giá trị trung bình của từ trường xác định đối với một phần tử trung mô.

Nó được gọi là từ trường thông thường.

Chú ý :

Đối với từ trường ta tìm lại được điều mà ta đã nhận thấy đối với sự phân bố khối lượng hay điện tích : khối lượng riêng và mật độ điện tích là rất không đồng nhất ở mức độ của một nguyên tử, nhưng hầu như là đồng đều nếu chúng được định nghĩa ở mức độ trung mô.

3.2. Từ trường định xứ và từ trường áp đặt

Từ trường vĩ mô $\vec{B}$ tại một điểm của môi trường từ hóa là sự đồng chất của :

- Từ trường tạo bởi các nguồn (các dòng điện hoặc các nam châm) ngoài. Ta gọi đó là từ trường áp đặt $\vec{B}_a$;
- Từ trường trung bình tạo bởi các lưỡng cực từ của môi trường từ hóa.

Theo định nghĩa từ trường định xứ $\vec{B}_l$ là bằng giá trị trung bình của trường áp đặt bởi các nguồn ngoài $\vec{B}_a$ và từ trường tạo bởi các lưỡng cực nguyên tử của môi trường.

Ta giả sử rằng trường tạo bởi các lưỡng cực khác của môi trường có thể bỏ qua và từ nay ta cho từ trường định xứ và từ trường áp đặt là bằng nhau (x. bài tập 7).

4 Chất thuận từ

4.1. Định nghĩa

Một môi trường gọi là chất thuận từ khi từ trường vĩ mô $\vec{B}$ và vector từ hóa $\vec{M}$ liên hệ với nhau bởi $\vec{M} = \chi_m \frac{\vec{B}}{\mu_0}$, trong đó χ_m là độ cảm thuận từ, đại lượng không thứ nguyên, dương và xác định.

4.2. Giải thích vi mô định tính chất thuận từ

Nghịch từ là một hiện tượng thông dụng áp dụng cho mọi môi trường. Tuy nhiên nó được che đậy bởi một hiện tượng khác ngược lại và mạnh hơn khi các nguyên tử (hay các phân tử) cấu tạo nên môi trường có một mômen từ không đổi : đó là hiện tượng thuận từ.

Khi không có mật từ trường áp đặt, mômen từ của chúng định hướng theo cách hoàn toàn hỗn loạn. Sự từ hóa được xác định ở mức độ trung mô đối với một số rất lớn các lưỡng cực từ vi mô là bằng không. Khi có mặt một từ trường, các lưỡng cực vi mô đó chịu hai tác dụng ngược nhau :

- hệ có khuynh hướng biến đổi đến trạng thái ổn định, lúc đó mọi lưỡng cực nằm dọc theo hướng của từ trường $\vec{B}$ (x. §1.3.1) ;
 - chuyển động nhiệt ngăn cản sự định hướng có trật tự của các lưỡng cực.
- Từ đó sẽ có một mômen từ trung bình được tạo ra, nó là một hàm tăng theo $\vec{B}$ và giảm theo nhiệt độ T (h.17).

4.3. Thống kê BOLTZMANN

Khi một hệ nhiệt động ở trong trạng thái cân bằng nhiệt, sự phân bố năng lượng giữa các phần tử vi mô của hệ tuân theo một định luật thống kê. Số phần tử chiếm một mức năng lượng $\mathcal{E}_i$ là càng nhỏ nếu $\mathcal{E}_i$ càng lớn, và sự chọn lựa đó giảm khi nhiệt độ tăng.

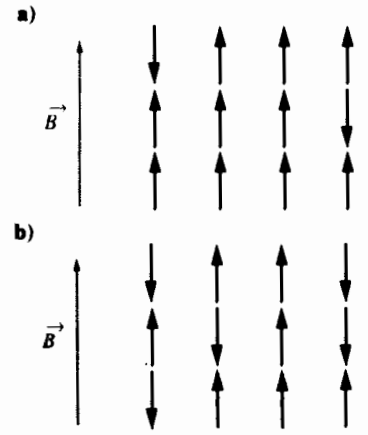
Cho một hệ $\mathcal{S}$ gồm N phần tử ở trạng thái cân bằng nhiệt. Theo định luật BOLTZMANN, xác suất ϖ_i để một phần tử của $\mathcal{S}$ chiếm một trạng thái với năng lượng $\mathcal{E}_i$ là :

$$\varpi_i = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}\right) \text{ với } A = \frac{1}{\sum_{\text{trạng thái}} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}\right)}$$

- Phát biểu này được áp dụng cho trường hợp lúc mà các trạng thái có thể đạt được tạo thành một tập hợp gián đoạn, nghĩa là không liên tục. Nếu các trạng thái đạt được tạo thành một tập hợp liên tục, ta cần biểu diễn xác suất $d\varpi$ để một phần tử của $\mathcal{S}$ được ở lân cận trạng thái đã cho.
- Định luật này đã được thấy ở năm thứ nhất khi nghiên cứu một cột khí quyển đẳng nhiệt (x. *H-Prépa Nhiệt động học năm thứ 1, chương 3*). Cân bằng nhiệt và cơ học dẫn đến việc số phần tử dN nằm giữa các độ cao z và $z + dz$ là :

$$dN = A \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) dz = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_p}{k_B T}\right) dz,$$

trong đó $\mathcal{E}_p$ kí hiệu thế năng của một phân tử.



H.17. Các nguyên tử với spin $\frac{1}{2}$ trong một từ trường.

- a. $\vec{B}$ là lớn hoặc T nhỏ. Các mômen nguyên tử phần lớn định hướng bởi từ trường.
- b. $\vec{B}$ là nhỏ và T lớn. Sự chuyển động nhiệt ngăn cản sự định hướng các mômen nguyên tử thuận từ.

4.4. Sự từ hóa của một tập hợp các nguyên tử có spin $\frac{1}{2}$

4.4.1. Mẫu các spin không tương tác

Ta giả sử rằng các nguyên tử khác của môi trường không có một ảnh hưởng nào cả đối với sự định hướng của mômen từ của một nguyên tử.

Điều đó tương đương việc bỏ qua từ trường tạo bởi các nguyên tử của môi trường cũng như bỏ qua các tương tác không có nguồn gốc từ có thể xảy ra giữa các spin. Vậy ta giả sử rằng trường định xứ $\vec{B}_1$, trùng với trường áp đặt $\vec{B}_a$ và với trường vĩ mô $\vec{B}$.

4.4.2. Biểu thức của vector từ hóa

Thành phần μ_z của mômen của mỗi nguyên tử chỉ có thể lấy các giá trị $\pm\mu_B$ và chỉ có hai mức năng lượng tương tác với từ trường $\mathcal{E} = -\vec{\mu}_z \cdot \vec{B} = \pm\mu_B B$.

Kí hiệu ϖ_+ và ϖ_- là các xác suất mà một nguyên tử chiếm trạng thái năng lượng $+\mu_B B$ ($\mu_z = -\mu_B$) hoặc $-\mu_B B$ ($\mu_z = +\mu_B$). N_+ và N_- là số các nguyên tử tương ứng trong một đơn vị thể tích và $N = N_+ + N_-$ là số các nguyên tử tổng cộng trong một đơn vị thể tích.

$$\frac{\varpi_+}{\varpi_-} = \frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-2\frac{\mu_B B}{k_B T}\right).$$

• Ở nhiệt độ rất thấp hoặc đối với một từ trường $\vec{B}$ rất lớn, $\frac{\varpi_+}{\varpi_-}$ là gần bằng

không. Hệ sẽ ở trong trạng thái với năng lượng cực tiểu $\mathcal{E} = -\mu_B B$ và mọi lưỡng cực có khuynh hướng sắp xếp theo hướng của $\vec{B}$. Vậy nếu $k_B T \ll \mu_B B$, vector từ hóa tiến đến giá trị giới hạn

$$M_{\max} = N\mu_B.$$

• Nếu nhiệt độ tăng, hoặc nếu $\vec{B}$ giảm, phần các nguyên tử định hướng theo hướng ngược với $\vec{B}$ sẽ tăng dần. Nếu $k_B T$ rất lớn hơn $\mu_B B$, hai trạng thái là đồng xác suất và sự từ hóa tiến đến 0.

• Đối với một nhiệt độ và một từ trường nào đó :

$$N_+ = N\varpi_+ = AN \exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \text{ và } N_- = N\varpi_- = AN \exp\left(-\frac{\mu_B B}{k_B T}\right).$$

Mômen từ tổng cộng chứa trong thể tích V sẽ là :

$$\begin{aligned} MV &= -N_+ V \mu_B + N_- V \mu_B \\ &= V \mu_B \frac{N}{N_+ + N_-} (N_- - N_+) \text{ vì } N = N_+ + N_- \\ &= V \mu_B N \frac{N_- - N_+}{N_+ + N_-} = N \mu_B N \operatorname{th}\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right). \end{aligned}$$

Trong một môi trường tạo bởi N nguyên tử có spin $\frac{1}{2}$ trong một đơn vị

thể tích, vector từ hóa phụ thuộc từ trường và nhiệt độ theo định luật :

$$M = N\mu_B \operatorname{th}\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right).$$

4.4.3. Sự gần đúng tuyến tính

Nếu $\mu_B B \ll k_B T$, lúc đó $\operatorname{th}\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \approx \left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)$ và $M = \frac{\chi_m}{\mu_0 B}$ với $\chi_m = \frac{\mu_0 N \mu_B^2}{k_B T}$.

χ_m phụ thuộc nhiệt độ theo định luật CURIE : $\chi_m = \frac{C}{T}$.

• Ta có thể đánh giá vùng có giá trị của sự tuyến tính hóa đó.

Trong các điều kiện thao tác thông thường, từ trường mạnh $\vec{B}$ vào cỡ tesla :

$$\mu_B = \frac{he}{2m_e} = 9,3 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2 \text{ và } k_B = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J.K.}$$

Vậy bất đẳng thức $\mu_B B \ll k_B T$ được nghiệm đúng khi mà T còn lớn hơn 1K.

• Ta cũng có thể tính bậc của độ lớn của C .

Đối với một hệ các nguyên tử có spin $\frac{1}{2}$: $C = \frac{\mu_0 N \mu_B^2}{k_B}$.

Trong một chất rắn, N vào cỡ 10^{29} nguyên tử trong 1m^3 và $C \approx 1\text{K}$. Rõ ràng giá trị của C là nhỏ hơn đối với một chất khí hoặc đối với một dung dịch pha loãng.

4.4.4. Tổng quát hóa

Các kết quả nhận được trong trường hợp một tập hợp các nguyên tử có spin $\frac{1}{2}$ có thể được tổng quát hóa cho một môi trường thuận từ bất kì :

• Nếu nhiệt độ là rất nhỏ ($k_B T \ll \mu_B B$) , môi trường là bão hòa.

Vector từ hóa tiến đến giá trị cực đại của nó : $M_{\max} = NgJ\mu_B$.

• hệ thức giữa M , B và T được cho bởi :

$$M = NgJ\mu_B \mathcal{B}_J(x) \text{ với } x = \frac{gJ\mu_B B}{k_B T}.$$

Hàm BRILLOUIN $\mathcal{B}_J$ phụ thuộc số lượng tử J . Ví dụ nếu $J = \frac{1}{2}$, thừa số

LANDÉ g bằng 2, và hàm BRILLOUIN bằng :

$$\mathcal{B}_{\frac{1}{2}}(x) = \text{th}(x)$$

Các đường cong thực nghiệm rất gần với các đường cong lí thuyết biểu diễn trên hình 18, đối với các nhiệt độ lớn hơn 0,1K. Ở các nhiệt độ thấp hơn, chuyển động nhiệt là rất yếu và không thể bỏ qua các tương tác giữa các lưỡng cực nguyên tử. Mẫu spin không tương tác trở thành không chính xác.

• Trong các điều kiện thông thường, M hầu như là một hàm tuyến tính của B .

Một vật liệu thuận từ là tuyến tính nếu $k_B T \gg \mu_B B$.

$\vec{M} = \frac{\chi_m}{\mu_0} \vec{B}$ và χ_m phụ thuộc nhiệt độ theo định luật CURIE :

$$\chi_m = \frac{C}{T}.$$

Kết quả bằng số thiết lập đối với một môi trường có spin $\frac{1}{2}$ giữ xấp xỉ giá trị : C vào cỡ một số kelvin.

Áp dụng 3

Nghiệm lại định luật CURIE

Người ta định nghĩa độ cảm từ môi của một mol χ_{mol} bởi :

$$\vec{M}_{mol} = \frac{1}{\mu_0} \chi_{mol} \vec{B}.$$

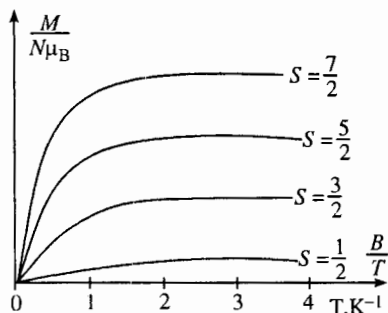
Ngược với độ cảm từ môi, đại lượng này là đặc trưng cho nguyên tử hoặc iôn nghiên cứu và không phụ thuộc nồng độ của chúng.

1) Xác định giá trị của χ_{mol} đối với một tập hợp các nguyên tố có spin $\frac{1}{2}$.

Ta sẽ biểu diễn nó dưới dạng $\chi_{mol} = \frac{C_m}{T} \cdot \chi_m$

sẽ được đo bằng đơn vị gì trong Hệ Quốc tế ?

2) Đối với các ion Gd^{3+} (Gd : gadolinium, đất hiếm có số nguyên tử bằng 64) : $J = S = \frac{7}{2}$.



H.18. Hàm BRILLOUIN.

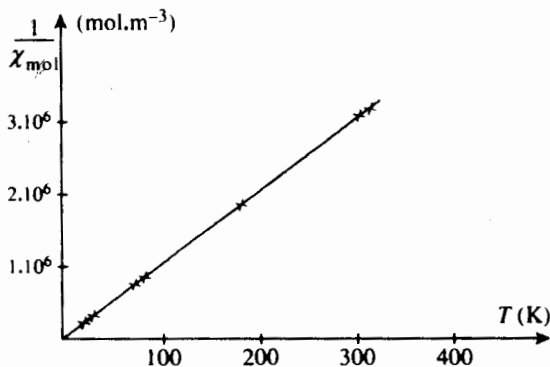
$S = \frac{7}{2}$ đối với các ion Gd^{3+} .

$S = \frac{5}{2}$ đối với các ion Fe^{3+} .

$S = \frac{3}{2}$ đối với các ion Cr^{3+} .

Tính toán lý thuyết đối với độ cảm từ môi của mol dự báo $C_m = \frac{63}{3} \mu_0 N_A \frac{\mu_B^2}{k_B}$ với N_A là số AVOGADRO.

Hình 19 biểu diễn lại các giá trị đo đạc của $\frac{1}{\chi_{mol}}$ theo hàm của T .



H.19. Độ cảm từ môi của 1 mol của các ion Gd^{3+} .

- Định luật CURIE có được nghiệm đúng không đối với các đo đạc thể hiện trên hình 19? Xác định C_m .
- Bằng cách đối chiếu với hình 18, hỏi từ nhiệt độ nào định luật đó được nghiệm đúng, nếu từ trường giữ ở dưới 1T?
- Theo hình 18 xác định giá trị của C_m . Các giá trị có phù hợp với nhau và với công thức kể ra không?

1) Ta xác định $\vec{M}_{mol}$ như là $\vec{M}$ với điều kiện lập luận đối với N_A nguyên tử chứ không phải với N , nghĩa là:

$$C_m = \mu_0 N_A \frac{\mu_B^2}{k_B}$$

Nếu V_m là thể tích mol:

$$\vec{M}_m = \vec{M} V_m, \text{ vậy } \chi_{mol} = \chi_m V_m.$$

χ_m là đại lượng không thứ nguyên, χ_{mol} biểu diễn bằng $m^3 \cdot mol^{-1}$.

2) a) Các điểm thực nghiệm hầu như thẳng hàng. $C = \chi_{mol} T \approx 0,9 \cdot 10^{-4} K \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$.

b) Sự gần đúng tuyến tính là đúng khi mà $\frac{B}{T}$ là dưới $0,2 T \cdot K^{-1}$, nghĩa là $T > 5 K$.

c) Tiếp tuyến ở gốc của đường cong lý thuyết ($S = \frac{7}{2}$) có một độ dốc vào cỡ $13 K \cdot T^{-1}$.

Nếu y là đại lượng biểu diễn trên trục tung.

$$M_{mol} = N_A \mu_B$$

Trong khuôn khổ gần đúng tuyến tính, theo

đường cong đó ta có: $M_{mol} = 13 N_A \mu_B \frac{B}{T}$, nghĩa

là $C_m = 13 \mu_0 N_A \mu_B = 0,9 \cdot 10^{-4} K \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$. Với độ chính xác cho phép khi đọc các đồ thị, hai giá trị của C là phù hợp với nhau và với giá trị lý thuyết bằng $0,98 \cdot 10^{-4} K \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$.

Chú ý:

Thuận từ hạt nhân: Các nucleon (proton và neutron) cũng có một mômen động lượng spin.

Do khối lượng của chúng lớn hơn, manhêton hạt nhân: $\mu_N = \frac{he}{2m_p}$ là

khoảng 2000 lần nhỏ hơn manhêton BOHR. Độ cảm thuận từ hạt nhân, tỉ lệ với μ^2 là vào cỡ 10^6 lần nhỏ hơn độ cảm thuận từ electron. Nó chỉ quan trọng ở những nhiệt độ rất thấp.

4.5. Các hàm nhiệt động của một môi trường thuận từ

4.5.1. Công từ hóa

Xét một hệ $\mathcal{S}$ gồm một chất thuận từ. Môi trường ngoại vi có thể cung cấp cho nó năng lượng dưới dạng công

- Công nén: $\delta W = -PdV$ nếu biến đổi là thuận nghịch;
 - Công của các lực từ do từ trường $\vec{B}_a$ (thường trùng với từ trường vĩ mô).
- Khi một nguyên tử thay đổi trạng thái, mômen từ của nó thay đổi một lượng $\Delta \vec{\mu}$, và nó nhận từ môi trường ngoài một công:

$$W_{at} = +\vec{B}_a \cdot \Delta \vec{\mu}$$

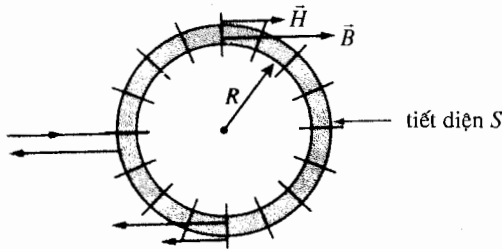
Vậy khi vectơ từ hóa thay đổi một lượng $d\vec{M}$, một thể tích trung mô V nhận được một công: $\delta W_{tư} = +V \vec{B}_a \cdot d\vec{M} = V B_a dM$.

Ta thừa nhận biểu thức này. Một sự chứng minh chặt chẽ kết quả này cần đến mật độ năng lượng điện từ. Nhờ áp dụng 4 ta có thể nghiệm đúng biểu thức này.

Áp dụng 4

Chứng minh trong một trường hợp đơn giản số hạng : $\delta W = B\delta M$

Cho một lõi hình xuyên làm bằng một vật liệu từ (h.20) : bán kính trung bình của nó bằng R và tiết diện ngang bằng S (vậy thể tích của lõi bằng $V = 2\pi RS$). Xung quanh lõi đó có quấn một ống dây gồm N vòng dây cách đều nhau và có dòng điện I chạy qua. Giả sử rằng $\vec{B}$ và $\vec{H}$ là không đổi trên tiết diện ngang và các đường sức từ là các vòng tròn. Kí hiệu M là cường độ từ hóa. Tính năng lượng cần tiêu tốn để làm dòng điện thay đổi từ I đến $I + dI$ trong thời gian dt và giải thích.



H.20. Lõi từ hình xuyên.

Vector từ trường H có môđun bằng $H = \frac{NI}{2\pi R}$

(x. định lí AMPERE áp dụng cho H).

Vector cảm ứng từ B bằng :

$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$, vậy khi giả sử các vector đó song song thì $B = \mu_0(H + M)$.

Khi I thay đổi từ I đến $I + \delta I$ thì H thay đổi một lượng $\delta H = \frac{N\delta I}{2\pi R}$, B thay đổi δB và M thay đổi

δM , với $\delta B = \mu_0(\delta H + \delta M)$.

Năng lượng cần tiêu tốn để làm I thay đổi từ I đến $I + \delta I$ là bằng $I\delta\Phi$, trong đó $\delta\Phi$ là biến thiên của thông lượng của B qua mạch cố định đó, nghĩa là :

$$\delta\Phi = NS\delta B = NS\mu_0(\delta H + \delta M), \text{ từ đó}$$

$$\delta W = NIS\delta B = 2\pi RS H \delta B = V H \delta B,$$

Khai triển biểu thức của δB , ta có :

$$\delta W = V\mu_0 H(\delta H + \delta M)$$

Các số hạng khác nhau đó biểu diễn cái gì ?

- $\delta W_1 = V\mu_0 H\delta H$: đại lượng này không có sự tham gia của vật liệu từ ; nó tương ứng với năng lượng cung cấp cho thể tích V đó nếu trong thể tích đó là chân không.

- $\delta W_2 = V\mu_0 H\delta M$: đại lượng này là hiệu số giữa công tổng cộng cung cấp cho thể tích V và công cung cấp cho cùng thể tích đó nếu nó là chân không.

Vậy $\delta W_2 = V\mu_0 H\delta M$ biểu diễn công thực tiêu tốn để M tăng từ M đến $M + \delta M$.

Trong trường hợp một vật liệu thuận từ $M \ll H$, vậy $B \approx \mu_0 H$, điều đó cho ta biểu thức trước đây :

$$\delta W = VB\delta M.$$

4.5.2. Nội năng

Xét hệ gồm một mẫu thuận từ thể tích V .

Theo hai nguyên lí nhiệt động học :

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta W_{\text{thng}} + \delta Q_{\text{thng}} \text{ và } dS = \frac{\delta Q_{\text{thng}}}{T},$$

mà $\delta W_{\text{thng}} = VB_a dM - PdV$, vậy $dU = TdS - PdV + VB_a dM$.

Nếu mẫu là không chịu nén, $-PdV = 0$ và ta sử dụng nội năng và entropi riêng.

Vi phân của nội năng riêng của một chất thuận từ không chịu nén là bằng $dU_v = TdS_v + B_a dM$.

4.5.3. Năng lượng tự do riêng của sự từ hóa

Độ biến đổi của thể nhiệt động $F^* = U - T_0 S$ biểu diễn công cực tiểu nhận được từ ngoại vi trong một quá trình biến đổi tiếp xúc với một nguồn nhiệt có nhiệt độ T_0 (x. chương 2).

Nếu biến đổi là đẳng nhiệt và thuận nghịch, F^* trùng với năng lượng tự do F và $W = \Delta F$.

Ta tính năng lượng tự do riêng F_V của một chất thuận từ tuyến tính không chịu nén.

$$\begin{aligned} dF_V &= dU_V - d(TS_V) \\ &= TdS_V + B_a dM - d(TS_V) \\ &= -S_V dT + B_a dM = -S_V dT + \frac{\chi_m}{\mu_0} B_a dB_a \end{aligned}$$

Bằng cách tích phân ở T không đổi, khi biết rằng χ_m phụ thuộc T :

$$F_V = \frac{1}{2} \frac{\chi_m}{\mu_0} B_a^2 + A(T).$$

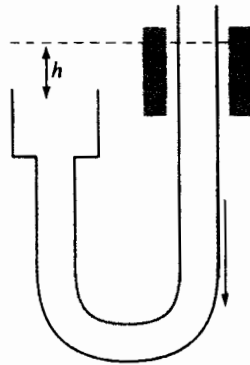
Năng lượng tự do riêng của một chất thuận từ tuyến tính không chịu nén là bằng:

$$F_V = \frac{1}{2} \frac{\chi_m}{\mu_0} B_a^2 + A(T).$$

Áp dụng 5

Ống QUINCKE

Một ống hình chữ U có tiết diện không đổi chứa một dung dịch của một muối thuận từ (ví dụ FeCl_3) có khối lượng riêng ρ . Mặt tự do của chất lỏng trong một nhánh là nằm trong khe hở của một nam châm điện. Ở đầu nhánh kia là một chậu rất rộng ở đó mức chất lỏng hầu như không đổi (h_{21})



H.21. Ống QUINCKE.

Hỏi hệ thức giữa hiệu các mức h và độ cảm từ môi xuất hiện khi đặt vào một từ trường $\vec{B}$?

Các số liệu:

$$g = 10 \text{ ms}^{-2}, h = 10 \text{ mm}, B = 1 \text{ T và } \rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}.$$

Ta tưởng tượng một độ thay đổi h , đẳng nhiệt và trong một từ trường $\vec{B}$, không đổi, từ vị trí cân bằng. Ta sẽ nhận được giá trị của h bằng cách đồng nhất dF với δW . Kí hiệu s là tiết diện của ống và ta xác định công nhận được bởi chất lỏng khi h tăng lên dh .

Theo quan điểm của thế năng, hoặc của các hàm trạng thái, thao tác đó tương đương việc chuyển

một thể tích chất lỏng $s dh$ từ một từ trường bằng không vào từ trường $\vec{B}$ và đưa nó lên độ cao h .

- Trong một từ trường không đổi, công của lực từ là ngược với độ biến thiên của thế năng từ. Nếu một thể tích phụ được đưa vào trong từ trường $\vec{B}$, công của lực từ sẽ bằng:

$$\delta W_{\text{từ}} = B M s dh = \frac{\chi_m}{\mu_0} B^2 s dh.$$

- Công của trọng lực là ngược với độ biến thiên của thế năng của trọng trường, nghĩa là:

$$\delta W_{\text{trọng lực}} = -\rho(s dh)gh.$$

- Độ biến thiên của năng lượng tự do bằng:

$$\begin{aligned} dF &= (F_V(B, T) - F_V(0, T))s dh \\ &= \frac{1}{2} \frac{\chi_m}{\mu_0} B^2 s dh. \end{aligned}$$

- Từ vị trí cân bằng, đối với một biến đổi đẳng nhiệt thuận nghịch vô cùng nhỏ:

$$dF = \delta W.$$

$$\text{nghĩa là } \frac{\chi_m}{\mu_0} B^2 s dh - \rho(s dh)gh = \frac{1}{2} \frac{\chi_m}{\mu_0} B^2 s dh;$$

$$h_{cb} = \frac{\chi_m B^2}{2\mu_0 \rho g}.$$

Biết rằng $h_{cb} = 10 \text{ mm}$, ta nhận được

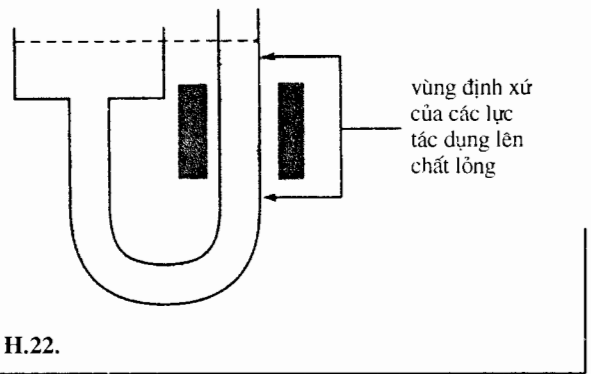
$$\chi_m = 2,5 \cdot 10^{-4} \quad (\chi_m \text{ của dung dịch}).$$

Chú ý :

• Một phương pháp chính xác hơn để xác định χ_m là việc nghiên cứu các độ cao khác nhau lúc cân bằng khi thay đổi từ trường. Lúc đó χ_m sẽ bằng độ dốc của đường thẳng trung bình khi vẽ đồ thị.

$$h = f \frac{2\mu_0 \rho g}{B^2}$$

• Các lực tác dụng lên chất lỏng bị hạn chế ở trong vùng ở đó từ trường là không đồng nhất. Như vậy nếu ta thực hiện thí nghiệm (H.22), sẽ không có một độ lệch mức chất lỏng nào cả, điều đó có thể quan sát bằng thực nghiệm.



H.22.

► Để luyện tập : bài tập 4.

4.6. Entropi

4.6.1. Entropi của một hệ nguyên tử có spin $\frac{1}{2}$

Ta nhắc lại rằng entropi S của một hệ là hàm của số trạng thái vi mô Ω tương ứng với trạng thái vĩ mô của hệ : $S = k_B \ln \Omega$ (x. H.Prépa – *Nhiệt động học*, năm thứ 1, chương 6)

Để xác định entropi riêng liên quan với sự từ hóa, ta tìm số các trạng thái của một tập hợp gồm N nguyên tử, coi rằng sự định hướng của các spin như là một biến số duy nhất.

Nếu N_+ và N_- là số các spin "hướng lên" và "hướng xuống" trong một đơn vị thể tích, lúc đó Ω sẽ bằng số tổ hợp của N_+ phần tử trong một tập hợp gồm N phần tử :

$$\Omega_{\text{từ hóa}} = C_N^{N_+} = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} = \frac{N!}{N_+!N_-!}.$$

Ta áp dụng công thức gần đúng STIRLING, đối với các giá trị n lớn, $\ln(n!)$ tương đương với $n \ln(n)$:

$$S_v = k_B (N \ln(N) - N_+ \ln(N_+) - N_- \ln(N_-)),$$

mà : $M = (N_+ - N_-)\mu_B = (2N_+ - N)\mu_B,$

vậy : $N_+ = \frac{N\mu_B + M}{2\mu_B}$ và $N_- = \frac{N\mu_B - M}{2\mu_B}.$

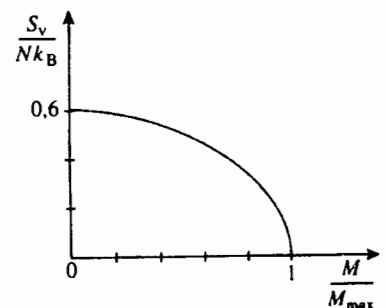
Sau khi giản ước, ta nhận được một biểu thức của S_v , hàm của vector từ hóa M

$$S_v = \frac{k_B}{2\mu_B} \left[2N\mu_B \ln 2 + N\mu_B \ln \left(\frac{(N\mu_B)^2}{(N\mu_B)^2 - M^2} \right) - M \ln \left(\frac{N\mu_B + M}{N\mu_B - M} \right) \right],$$

hoặc bằng cách đặt $y = \frac{M}{N\mu_B} = \frac{M}{M_{\max}}$, ta còn có :

$$S_v = \frac{Nk_B}{2} \left[2 \ln 2 - \ln(1 - y^2) - y \ln \left(\frac{1 + y}{1 - y} \right) \right],$$

trong đó y , biểu diễn tỉ số giữa vector từ hóa M và giá trị cực đại của nó, nằm giữa 0 và 1 (hình 23).



H.23. Entropi mol của sự từ hóa đối với $S = \frac{1}{2}$.

4.6.2. Áp dụng cho sự làm lạnh bằng cách khử từ đẳng entrôpi

Việc khử từ đoạn nhiệt và thuận nghịch (đẳng entrôpi) của một chất thuận từ làm giảm nhiệt độ của nó tương tự làm lạnh một chất khí.

Kĩ thuật này chỉ có hiệu quả nếu nhiệt độ ban đầu vào cỡ kelvin, cho phép đạt được các nhiệt độ vào cỡ phần trăm kelvin.

Entrôpi tổng cộng của một mẫu chất thuận từ có thể tách thành

$$S = S_{\text{mạng}} + S_{\text{từ hóa}},$$

trong đó $S_{\text{mạng}}$, hàm tăng của nhiệt độ, là entrôpi gắn với vị trí của các nguyên tử trong mạng tinh thể và $S_{\text{từ hóa}}$, hàm giảm theo sự từ hóa, là entrôpi do sự từ hóa, được tính ở §4.6.1.

• Trường hợp thứ nhất

Nhiệt độ là cao. Vectơ từ hóa là bằng không khi từ trường $\vec{B}$ bằng không và entrôpi của sự từ hóa tăng. Để cho entrôpi tổng cộng của hệ giữ không đổi, entrôpi của mạng giảm cũng như nhiệt độ của nó. Thực tế tính hiệu quả của phương pháp này rất yếu (x. bài tập 5 và 6).

• Trường hợp thứ hai

Nhiệt độ là rất thấp (vào cỡ kelvin). Ở nhiệt độ này các dao động của mạng tinh thể hầu như không tồn tại, trật tự của mạng hầu như là lí tưởng và $S_{\text{mạng}}$ là không đáng kể so với $S_{\text{từ hóa}}$. Vậy entrôpi của hệ chỉ là một hàm của sự từ hóa mà sự từ hóa này là không đổi trong một biến đổi đẳng entrôpi. Mà nếu sự từ hóa là không đổi, tỉ số $\frac{B}{T}$ cũng vậy và

$$T_{\text{cuối}} = \frac{B_{\text{cuối}}}{B_{\text{đầu}}} T_{\text{đầu}}$$

Kết quả trên đây có thể dẫn đến một kết luận sai lầm mà theo kết luận đó thì chỉ cần khử từ trường $\vec{B}$ để đạt không độ tuyệt đối. Nhưng khi $B = 0$ ta không đạt được gì cả, vì rằng mẫu các spin không tương tác ở các nhiệt độ rất thấp không còn đúng nữa. Lúc từ trường áp đặt bằng không, các tương tác giữa các spin cạnh nhau là tương đương với một từ trường nội vào cỡ 10^{-2}T . Trường hiệu dụng áp đặt cho một nguyên tử là không bằng không, và nhiệt độ vẫn dương. Điển hình là với các điều kiện ban đầu một trường áp đặt 1T và một nhiệt độ 1K , khi khử từ trường ngoài ta có thể nhận được nhiệt độ vào cỡ $0,01\text{K}$.

Chú ý:

Từ trường nội dư đối với các spin hạt nhân là nhỏ hơn nhiều và có thể đạt được các nhiệt độ vào cỡ micrôkelvin khi khử từ đẳng entrôpi một chất như đồng, không có thuận từ electron ($J = 0$), nhưng có spin hạt nhân.

5 Sắt từ

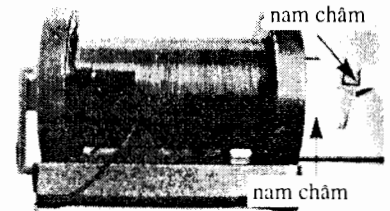
5.1. Nghiên cứu thực nghiệm

5.1.1. Độ cảm từ môi

Một nam châm hút một mẫu sắt trong khi hầu như không có tác dụng đối với mẫu đồng hoặc nhôm.

Các nguyên tử sắt, có một mômen từ vĩnh cửu, định hướng theo từ trường áp đặt bởi một nam châm và bị kéo về phía cực nam châm mà ở đó có từ trường mạnh.

Một cách định tính, sự định hướng trung bình này của các lưỡng cực nguyên tử theo từ trường áp đặt cũng giống như ở các chất thuận từ, nhưng cường độ của lực đặt vào chúng tỏ rằng sự từ hóa, và do đó độ cảm từ môi, đối với sắt là lớn hơn nhiều đối với nhôm. Vậy mẫu các chất thuận từ là không thích hợp với hiện tượng quan sát được.



H.24. Một ống dây và một mẫu sắt. Sự có mặt một thanh sắt trong ống dây đã làm thay đổi đáng kể từ trường.

Một thanh đồng hoặc nhôm ở chế độ vĩnh cửu, không có hiệu ứng, có thể phát hiện được đối với từ trường.

5.1.2. Tính không tuyến tính - sự từ hóa vĩnh cửu

Xét một ống dây biểu diễn trên hình 24 được nuôi bởi dòng điện 1A. Từ trường đo ở mặt A là $B_a = 0,02$ T.

Khi ống dây đó có chứa một lõi sắt hình trụ, từ trường đo được ở cùng điểm đó trở thành $B = 0,1$ T.

Ngược với các vật liệu thuận từ, từ trường tạo bởi các lưỡng cực là lớn hơn nhiều từ trường áp đặt.

Nếu ta làm thay đổi I , giống như trước đây, ta thấy rằng B_a là một hàm tuyến tính của I . Ngược lại $B(I)$ chỉ gần tuyến tính ở các giá trị nhỏ của I .

Hơn nữa nếu ta thay thanh sắt bằng một thanh thép, ta nhận thấy rằng, một từ trường, vậy là một sự từ hóa, vẫn tồn tại ngay cả khi từ trường áp đặt bị bỏ đi.

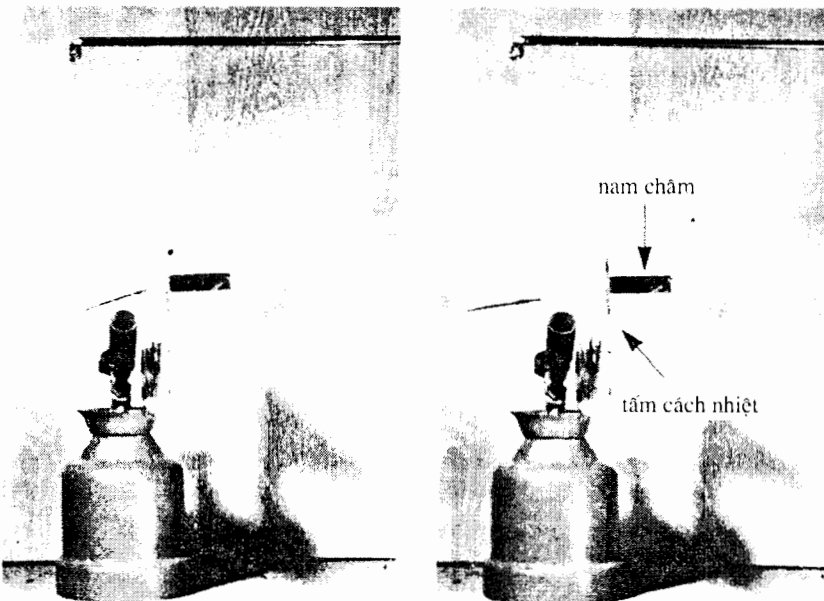
Việc tồn tại một sự từ hóa khi không còn từ trường áp đặt là một đặc tính chủ yếu của các vật liệu sắt từ.

5.1.3. Nhiệt độ CURIE

Ta thực hiện thí nghiệm mô tả trên hình 25.

Ta nhận thấy rằng chiếc đinh không bị hút bởi nam châm nữa khi nhiệt độ của nó tăng quá một giới hạn nào đó. Hiện tượng đó là thuận nghịch, vì đinh lại bị hút khi nam châm bị làm lạnh trở lại.

Các nghiên cứu chính xác hơn chứng tỏ rằng các tính chất từ đặc biệt của sắt chỉ tồn tại khi nhiệt độ thấp hơn một nhiệt độ tới hạn gọi là nhiệt độ CURIE, và bằng 770°C .



H.25. Một dao từ từ. Việc chiếc đinh bị nam châm hút sẽ không xảy ra nữa khi quá một nhiệt độ nào đó. Hiện tượng đó là thuận nghịch, và chiếc đinh lại bị hút khi nó bị lạnh đi. Tấm cách nhiệt là cần thiết để nam châm không bị nóng lên và như vậy giữ nguyên các tính chất từ của nó.

5.1.4. Các chất sắt từ

Ngoài sắt và các loại thép khác nhau, còn tồn tại các chất khác cũng có tính chất tương tự : niken, coban cũng như một số hợp chất khác.

Các chất sắt từ được đặc trưng bởi các tính chất sau đây :

- từ hóa mạnh ;
- không tuyến tính ;
- bị từ hóa tự phát khi không có mặt từ trường áp đặt.
- tồn tại một nhiệt độ CURIE và quá nhiệt độ đó các tính chất của sắt từ sẽ biến mất.

5.2. Mẫu vi mô

5.2.1. Sự gần đúng của trường trung bình

Ta đã giải thích chất thuận từ khi bỏ qua các tương tác giữa các lưỡng cực. Để giải thích tính chất sắt từ, cần phải từ bỏ giả thiết đó.

Ta thừa nhận rằng, trên mỗi nguyên tử, tác dụng của các lưỡng cực khác của môi trường tính trung bình là tương đương với một từ trường gọi là trường trung bình : $\vec{B}_{tb}$ (trường giả định này, được đưa vào bởi WEISS, cũng được gọi là trường phân tử).

Ta cũng thừa nhận rằng trường trung bình đó là một hàm tuyến tính của vector từ hòa $\vec{M}$:

$$\vec{B}_{tb} = \lambda \mu_0 \vec{M}$$

Thông số λ không thứ nguyên phụ thuộc bản chất tương tác giữa các lưỡng cực. Ta xác định giá trị của nó bằng cách cho mẫu đó trùng với thực tế thí nghiệm. Trường phân tử đó không phải là một từ trường "thực". Ta giả sử một cách đơn giản rằng các tương tác giữa các nguyên tử là tương đương với tác dụng của một từ trường.

Để giải thích tính chất sắt từ ta giả sử rằng trường hiệu dụng áp đặt lên một nguyên tử có dạng :

$$\vec{B}_{hd} = \vec{B}_a + \vec{B}_{tb}$$

Trường trung bình $\vec{B}_{tb}$ là một từ trường giả định nó cho phép giải thích các tác dụng gây ra bởi các nguyên tử khác của môi trường.

Ta giả sử rằng trường đó được biểu diễn dưới dạng :

$$\vec{B}_{tb} = \lambda \mu_0 \vec{M}$$

5.2.2. Hệ thức giữa từ trường áp đặt và vector từ hóa

Giả sử rằng mỗi nguyên tử chịu tác dụng của trường $\vec{B}_{hd}$. Ta sử dụng các kết quả thiết lập cho chất thuận từ, khi thay $\vec{B}$ bằng $\vec{B}_{hd}$.

- Vậy trong trường hợp một tập hợp các nguyên tử có spin bằng $\frac{1}{2}$, ta có thể viết :

$$\vec{M} = \frac{N\alpha(M)}{\mu_0} \vec{B}_{hd}.$$

- Trong trường hợp tổng quát luôn luôn có thể viết :

$$M = N\mu_0\alpha(M)B_{hd},$$

trong đó $\alpha(M)$ là một đại lượng không đổi trong thể tích, nó phụ thuộc vào M .

- Sự liên hệ giữa trường $\vec{B}_a$, tạo bởi các nguồn ngoài áp đặt lên vật liệu từ hóa, và vector từ hóa có thể được mô tả nhờ một vòng phản ứng (h.26) :

Từ đó ta suy ra các hệ thức :

$$\vec{M} = N\alpha\left(\frac{\vec{B}_a}{\mu_0} + \lambda\vec{M}\right) \text{ nghĩa là } \vec{M} = \frac{N\alpha\vec{B}_a}{1 - N\alpha\lambda}.$$

Nếu $\vec{B}_a = 0$, luôn luôn tồn tại nghiệm $\vec{M} = 0$. Nhưng cũng có thể tồn tại nghiệm M_0 khác, tương ứng với một sự từ hóa tự phát sao cho :

$$\alpha(M_0) = \frac{1}{N\lambda}$$

5.2.3. Sự từ hóa tự phát và nhiệt độ CURIE

Bằng cách hiệu chỉnh một cách thích hợp thông số λ , mẫu trường phân tử cho phép giải thích các đặc trưng của vật liệu sắt từ.

Trong trường hợp một tập hợp các nguyên tử với spin bằng $\frac{1}{2}$, như

niken, điều kiện $\vec{B}_a = 0$ là tương đương với :

$$M = N\mu_B \text{th} \frac{\mu_B B_{tb}}{k_B T}.$$

Ta đưa vào các thông số đặc trưng và một biến số không thứ nguyên :

- $M_{\max} = N\mu_B$, vector từ hóa cực đại, nhận được khi mọi nguyên tử có mômen spin hướng dọc theo $\vec{B}$;
- $T_C = \mu_0 N \mu_B^2 \frac{\lambda}{k_B}$, một đại lượng đồng nhất ở một nhiệt độ ;
- $X = \frac{T_C}{T} \frac{M}{M_{\max}}$, một biến số không thứ nguyên ;

phương trình đơn giản thành $\text{th}X = \frac{T}{T_C} X$.

Việc phân tích đồ thị (h.27) chứng tỏ rằng :

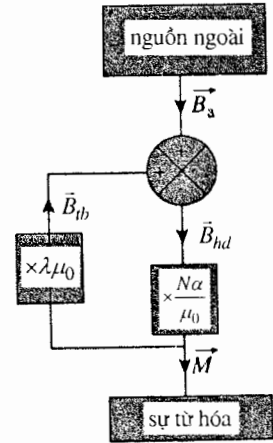
- Nếu $T < T_C$, có tồn tại một nghiệm từ hóa không bằng không, tương ứng với sự từ hóa tự phát. Giá trị M_0 của vector từ hóa là một hàm giảm theo T (h.28) ;
- Nếu $T > T_C$, không có nghiệm nào khác trừ nghiệm tầm thường $X = 0$, nghĩa là $M = 0$.

Vậy T_C biểu diễn **nhệt độ CURIE**, quá nhiệt độ đó các tính chất sắt từ biến mất.

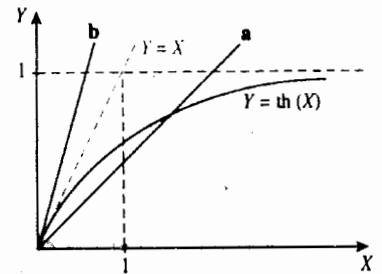
Vector từ hóa tự phát M_0 là một hàm của nhiệt độ, các giá trị của nó được xác định từng điểm một và được biểu diễn trên hình 28.

Việc so sánh với các đo đạc thực hiện với niken chứng tỏ rằng mẫu đó tương đối là có hiệu quả mặc dù sự đơn giản của nó và về mặt lí thuyết là không chính xác.

► **Để luyện tập : Bài tập 3.**



H.26. Sự từ hóa trong mẫu trường trung bình.



H.27. Sự từ hóa tự phát.

a. $Y = \frac{T}{T_C} X$ với $T < T_C$

b. $Y = \frac{T}{T_C} X$ với $T > T_C$.

5.2.4. Định luật CURIE - WEISS đối với niken (spin $\frac{1}{2}$)

Bây giờ ta nghiên cứu hoạt động của một vật liệu sắt từ ở một nhiệt độ lớn hơn điểm CURIE của nó. Ta lại sử dụng mẫu trường trung bình :

$$M = N\mu_B \text{th}\left(\frac{\mu_B B_{\text{hd}}}{k_B T}\right) \text{ với } B_{\text{hd}} = \mu_0 \lambda M + B_a.$$

Bây giờ ta đặt :

$$X = \frac{T_C}{T} \frac{M}{M_{\text{max}}} + \frac{\mu_B B_a}{k_B T}.$$

ta nhận được :

$$\text{th}X = \frac{T}{T_C} \left(X - \frac{\mu_B B_a}{k_B T} \right).$$

Việc phân tích đồ thị (h.29) chứng tỏ rằng nếu T lớn hơn nhiều T_C , và đối với các giá trị nhỏ của B_a , lời giải nằm trong vùng lân cận điểm gốc trong vùng tuyến tính của hàm $\text{th}X$.

Trong các điều kiện đó, ta có thể tuyến tính hóa hệ thức trước đây :

$$X \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right) = \frac{\mu_B B_a}{k_B T}, \text{ nghĩa là } M = \frac{N\mu_B^2}{k_B} \frac{1}{T - T_C} B_a.$$

Nếu ta có thể cho trường áp đặt trùng với trường vĩ mô, ta tìm lại một định luật tương tự định luật CURIE, với việc khác là T được thay bởi hiệu $T - T_C$.

$$M = \left(\frac{\chi_m}{\mu_0} \right) B \text{ và } \chi_m \text{ nghiệm đúng định luật CURIE - WEISS :}$$

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C}$$

Ta khảo sát vùng có giá trị của định luật đó :

- χ_m cần phải nhỏ để cho $\vec{B}$ trùng với $\vec{B}_a$. Khi C vào cỡ kelvin, điều kiện đó được nghiệm đúng nếu $T > T_C + 10K$.
- X cần phải nhỏ để sự tuyến tính hóa được nghiệm đúng. Đối với các trường thông thường, $\mu_B B_a \ll k_B T_C$. Vậy điều kiện đó tương đương với :

$$\frac{T_C}{T} \frac{M}{N\mu_B} \ll 1$$

và điều kiện này được nghiệm đúng từ khi T vượt quá T_C một số kelvin.

Việc nghiên cứu thực nghiệm cho phép hiệu chỉnh các kết luận rút ra từ một mẫu gần đúng. Đối với các nhiệt độ gần T_C :

$$\chi_m = \frac{C}{(T - T_C)^\gamma},$$

trong đó $\gamma = 1,35$ đối với niken.

5.2.5. Tổng quát hóa cho các vật liệu sắt từ khác

Các kết luận trên đây là có giá trị cho toàn bộ các vật liệu sắt từ J khác $\frac{1}{2}$.

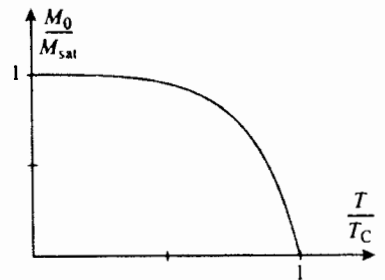
Ở một nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ CURIE, chất sắt từ trở thành chất thuận từ :

$$M = \frac{\chi_m}{\mu_0} B,$$

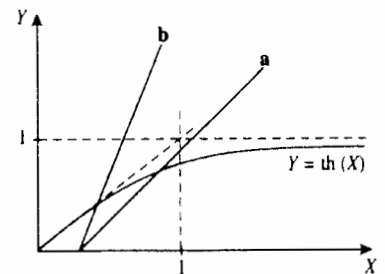
trong đó χ_m phụ thuộc nhiệt độ theo định luật CURIE WEISS :

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C}.$$

$\frac{T}{T_C}$	$\frac{M_0}{M_{\text{sat}}}$
0,999	0,01
0,997	0,1
0,969	0,3
0,910	0,5
0,865	0,6
0,807	0,7
0,728	0,8
0,611	0,9
0,374	0,99



H.28. Sự từ hóa tự phát theo hàm của nhiệt độ.



H.29. Chất sắt từ ở quá điểm CURIE.

a. T lớn hơn T_C một ít.

b. T lớn hơn T_C nhiều : nghiệm ở trong vùng tuyến tính của đường cong $\text{th}X$.

5.2.6. Nguồn gốc của trường trung bình

Giá trị thực nghiệm của nhiệt độ CURIE cho phép xác định hệ số λ . Đối với niken ta tìm được :

$$T_C = 631\text{K}, N = 9.10^{28} \text{ nguyên tử. m}^{-3}, \text{ từ đó } \lambda = 900.$$

Nếu trường trung bình được giới hạn ở từ trường của các lưỡng cực lân cận, λ sẽ vào khoảng đơn vị và nhiệt độ CURIE sẽ dưới 1 K.

Trong các chất sắt từ có tồn tại một lực rất mạnh, có nguồn gốc lượng tử và hoàn toàn không thể giải thích được bằng cơ học cổ điển, có khuynh hướng sắp xếp các spin cạnh nhau theo cùng một hướng.

5.3. Hoạt động của chất sắt từ ở mức độ vĩ mô

Các giá trị đo đạc của vectơ từ hóa trung bình của một mẫu sắt hoặc niken dường như là mâu thuẫn với các kết quả trước đây. Một mẫu sắt chưa được từ hóa bao giờ (hoặc nó đã được khử từ khi đốt nóng ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ CURIE) không có một sự từ hóa quan sát được nào cả.

Thực tế các định luật được thiết lập từ mẫu trường phân tử là phù hợp một cách rộng rãi với thí nghiệm, với điều kiện giới hạn ở các thể tích nhỏ gọi là các miền WEISS, có kích thước vào cỡ chục micromet.

Khi trường áp đặt bằng không, hướng từ hóa của các miền khác nhau là khác nhau và vectơ từ hóa trung bình là bằng không. Một từ trường áp đặt tương đối nhỏ đủ để sắp xếp thẳng hàng các vectơ mômen từ của các miền khác nhau, và từ đó gây ra một sự từ hóa vĩ mô, gần với sự từ hóa bão hòa, lớn hơn nhiều so với các vật liệu thuận từ.

Khi từ trường áp đặt bị bỏ đi, sự định hướng của các miền và do đó sự từ hóa vĩ mô, vẫn còn lại một phần.

5.4. Nhiệt động học của một chất sắt từ (trường áp đặt bằng không)

5.4.1. Nội năng

Theo quan điểm vi mô, ta nhắc lại rằng nội năng của một hệ nhiệt động là bằng tổng của động năng chuyển động nhiệt và thế năng tương tác của các hạt tạo thành hệ.

Nếu ta không kể đến các lưỡng cực từ, nội năng là của mạng tinh thể và ta kí hiệu là $U_{\text{mạng}}$.

Bây giờ ta tính nội năng do sự từ hóa.

Khi không có từ trường áp đặt, các lưỡng cực nguyên tử chịu các tương tác qua lại giữa chúng và ta giả sử rằng tương tác đó được biểu diễn bởi trường giả định $\vec{B}_{\text{tb}}$.

Với mẫu này thế năng của lưỡng cực $\mathcal{Q}_i$, có mômen từ $\vec{\mathcal{M}}_i$, trong trường tạo bởi tất cả các lưỡng cực khác là :

$$\mathcal{E}_{P_i} = -\vec{\mathcal{M}}_i \cdot \vec{B}_{\text{tb}}.$$

Vậy thế năng tương tác của hệ tạo bởi lưỡng cực bằng :

$$\mathcal{E}_{\text{P tương tác}} = \frac{1}{2} \sum_i \mathcal{E}_{P_i} = \frac{1}{2} \sum_i \vec{\mathcal{M}}_i \cdot \vec{B}_{\text{tb}}$$

Thừa số $\frac{1}{2}$ là do trong tổng $\sum_i \vec{\mathcal{M}}_i \cdot \vec{B}_{tb}$, thế năng tương tác của mỗi cặp được kể đến hai lần.

Nếu V là thể tích và N là số nguyên tử trong một đơn vị thể tích, sự từ hóa đưa vào nội năng một số hạng phụ.

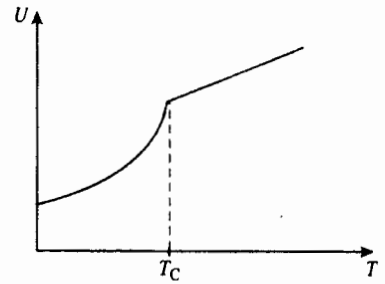
$$U_{\text{tự}} = -\frac{1}{2} \sum_i \vec{\mathcal{M}}_i \cdot \vec{B}_{tb} = -\frac{1}{2} \mu_0 \lambda \vec{M} \cdot \left(\sum_i \vec{\mathcal{M}}_i \right) = -\frac{1}{2} \mu_0 \lambda M^2 V.$$

Nếu trường áp đặt $\vec{B}_a$ là bằng không, biểu thức nội năng trong gần đúng của trường trung bình :

$$U = U_{\text{mạng}} - \frac{1}{2} \mu_0 \lambda M^2 V.$$

$U_{\text{mạng}}$ một cách gần đúng là một hàm affin của nhiệt độ, và M^2 giảm đột ngột ở lân cận nhiệt độ CURIE.

Nội năng là một hàm liên tục của nhiệt độ khi đi qua điểm CURIE (h.30).



H.30. Nội năng của một chất sắt từ.

5.4.2. Nhiệt dung

Nhiệt dung C của một mẫu sắt từ được định nghĩa bởi :

$$dV = CdT \text{ với } C = C_{\text{mạng}} + C_{\text{tự}}$$

- $C_{\text{mạng}} = \frac{dU_{\text{mạng}}}{dT}$ là nhiệt dung "thông thường" liên quan đến dao động của các nguyên tử của mạng tinh thể.

- $C_{\text{tự}} = \frac{dU_{\text{tự}}}{dT} = -\frac{1}{2} \mu_0 \lambda V \frac{dM^2}{dT}.$

Dạng đường cong của hàm $C(T)$ được biểu diễn trên hình 31.

Bằng mẫu sơ lược ta chỉ nhận được một dạng gần đúng của sự biến đổi của C theo hàm của nhiệt độ. Về một định tính đường cong $C(T)$ là phù hợp với thực nghiệm trên các mặt cơ bản :

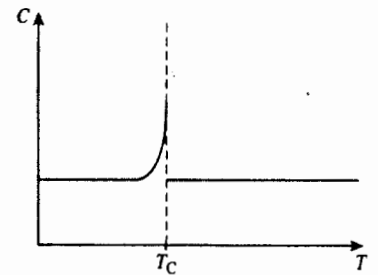
- $C(T)$ là một hàm tăng trong vùng sắt từ ;
- $C(T)$ là một hàm không liên tục tại điểm CURIE và $C_{\text{tự}}$ bằng không nếu $T > T_C$. Sự không liên tục của nhiệt dung cho phép nêu các đặc tính của sự chuyển pha giữa các trạng thái sắt từ và thuận từ, ngay cả khi không có các đo đạc về từ.

5.4.3. Chuyển pha sắt từ - thuận từ (trường áp đặt bằng không)

Các tính chất của môi trường là khác nhau tùy theo nó là sắt từ ($T < T_C$) hoặc thuận từ ($T > T_C$). Vậy là có hai trạng thái khác nhau của một chất với các miền tồn tại một cách phân biệt.

Cũng như các chuyển trạng thái rắn - lỏng, hoặc lỏng - khí, ta nói về một chuyển pha, đối với một nhiệt độ bằng T_C .

- Một chuyển pha được gọi là *loại một* khi các đạo hàm bậc nhất của entanpi tự do G chịu một biến đổi không liên tục khi thay đổi trạng thái. Đó là trường hợp các thay đổi trạng thái cổ điển loại rắn - lỏng. S và V , và do đó U và H là không liên tục.



H.31. Nhiệt dung của một chất sắt từ.

• Chuyển pha sắt từ - thuận từ rõ ràng là một sự thay đổi trạng thái, nhưng các hàm nhiệt động (H, S, U) là liên tục, trong khi đạo hàm của chúng đối với nhiệt độ là không liên tục. Một chuyển pha như thế, không có ẩn nhiệt của thay đổi trạng thái được gọi là chuyển pha loại hai (x. chương 4).

Các hàm nội năng, entanpi và entropi là liên tục khi có chuyển pha sắt từ - thuận từ.

Ngược với lại các thay đổi trạng thái rắn - lỏng, chuyển pha sắt từ - thuận từ được thực hiện với thay đổi năng lượng một cách không đột ngột (hoặc entanpi), và do đó không có ẩn nhiệt. Nhiệt dung biến đổi không liên tục.

ĐIỀU CẦN GHI NHỚ

■ ĐẠI CƯƠNG

• Tác dụng của một từ trường ngoài $\vec{B}$ không đổi (không phụ thuộc thời gian) lên một lưỡng cực cứng (có mômen từ $\vec{\mathcal{M}}$ với độ lớn không đổi) có nguồn gốc từ thế năng :

$$\mathcal{E}_P = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}.$$

• Đối với một nguyên tử có mômen động lượng tổng cộng bằng tổng các mômen quỹ đạo và các mômen spin, hình chiếu trên một trục (Oz) nào đó của mômen từ có dạng :

$$\mathcal{M}_z = -gM \frac{e\hbar}{2m_e} = -gM\mu_B,$$

trong đó M là số lượng tử từ và g là thừa số LANDÉ của nguyên tử.

$M \in \{-J, -J+1, \dots, J\}$ và $1 < g \leq 2$ và $g = 2$ đối với mômen spin.

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2 \text{ là manhêton BOHR.}$$

• Cho một hệ $\mathcal{S}$ gồm N phân tử cân bằng nhiệt. Theo định luật BOLTZMAN, xác suất ϖ_i để một phân tử của $\mathcal{S}$ chiếm một trạng thái năng lượng $\mathcal{E}_i$ là.

$$\bar{\omega}_i = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}\right) \text{ với } A = \frac{1}{\sum_{\text{trạng thái}} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T}\right)}.$$

• Vectơ từ hóa $\vec{M}$ là mômen lưỡng cực của một đơn vị thể tích.

Một phần tử thể tích $d\tau$ của vật liệu từ hóa là một lưỡng cực từ nguyên tố có mômen :

$$d\vec{\mu} = \vec{M} d\tau$$

■ CHẤT THUẬN TỪ

• Một môi trường là thuận từ khi từ trường vĩ mô $\vec{B}$ và vectơ từ hóa $\vec{M}$ liên hệ với nhau bởi.

$$\vec{M} = \frac{\chi_m \vec{B}}{\mu_0}.$$

trong đó χ_m là độ cảm thuận từ, đại lượng không thứ nguyên, dương và xác định.

- Trong một môi trường mà trong một đơn vị thể tích có N nguyên tử với $\text{spin } \frac{1}{2}$, vector từ hóa phụ thuộc từ trường và nhiệt độ theo định luật :

$$M = N\mu_B \operatorname{th} \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right).$$

Một chất thuận từ là tuyến tính nếu $k_B T \gg \mu_B B$. Trong trường hợp đó, χ_m phụ thuộc nhiệt độ theo định luật CURIE :

$$\chi_m = \frac{C}{T}$$

- Sự khử từ đoạn nhiệt của một chất thuận từ từ một nhiệt độ khoảng 1K cho phép nhận được các nhiệt độ khoảng 0,01K.
- Vi phân của một nội năng riêng của một chất thuận từ không chịu nén bằng :

$$dU_v = TdS_v + B_a dM.$$

- Năng lượng tự do riêng của một vật liệu thuận từ không chịu nén bằng :

$$F_v = \frac{1}{2} \frac{\chi_m}{\mu_0} B_a^2 + A(T).$$

■ CÁC CHẤT SẮT TỪ

- Các chất sắt từ được đặc trưng bởi các tính chất sau đây :
 - từ hóa mạnh ;
 - không tuyến tính ;
 - từ hóa tự phát khi không có từ trường ngoài áp đặt ;
 - tồn tại một nhiệt độ CURIE mà khi quá nhiệt độ đó các tính chất này bị biến mất.
- Để giải thích tính chất sắt từ, ta giả sử rằng trường hiệu dụng áp đặt lên một nguyên tử có dạng :

$$\vec{B}_{hd} = \vec{B}_a + \vec{B}_{tb}$$

Trường trung bình $\vec{B}_{tb}$, là một trường giả định cho phép biểu diễn các tác dụng gây bởi các nguyên tử khác của môi trường. Ta giả sử rằng trường đó có dạng :

$$\vec{B}_{tb} = \lambda \mu_0 \vec{M}.$$

- Ở một nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ CURIE, một vật liệu sắt từ trở thành thuận từ :

$$M = \frac{\chi_m}{\mu_0} B,$$

trong đó χ_m phụ thuộc nhiệt độ theo định luật CURIE - WEISS.

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C}.$$

- Các hàm nội năng, entanpi và entropi là liên tục khi xảy ra chuyển pha sắt từ - thuận từ. Ngược với các thay đổi loại rắn - lỏng, việc chuyển pha sắt từ thuận từ thực hiện với năng lượng không có bước nhảy (hoặc entanpi), và như vậy không có ẩn nhiệt. Nhiệt dung là bất liên tục.

Bài tập

ÁP DỤNG TRỰC TIẾP BÀI GIẢNG

1 Nam châm hút một mẫu sắt từ

Từ trường tạo bởi một nam châm điện ở lân cận trục (Ox) biến đổi theo định luật :

$$\vec{B}(x) = B(x)\vec{e}_x \text{ với } B(x) = B_0 \frac{a}{x}.$$

1) Giả sử tại điểm M trên trục (Ox), một lưỡng cực có mômen không đổi $\vec{\mu} = \mu \vec{e}_x$. Xác định lực tác dụng lên lưỡng cực đó.

2) Đặt một thể tích vật liệu thuận từ nhỏ V có độ cảm từ môi χ_m trên trục (Ox), tại điểm có hoành độ b . Xác định lực tác dụng lên thể tích đó.

Số liệu :

$$B_0 = 2T, a = 5\text{mm}, b = 10\text{mm}, V = 10\text{mm}^3, \chi_m = 1,0 \cdot 10^{-3}.$$

2 Sự thay đổi từ hóa tự phát theo nhiệt độ

Chứng minh rằng trong mẫu trường trung bình, sự từ hóa tự phát của một chất sắt từ là tỉ lệ với $(T_C - T)^{\frac{1}{2}}$ ở lân cận nhiệt độ tới hạn T_C . Ta sẽ chứng minh trong trường hợp các nguyên tử có spin $\frac{1}{2}$.

3 Thí nghiệm EINSTEIN-de HAAS

Một hình trụ bằng sắt treo bởi một sợi dây rất mềm trùng với trục của nó.

Một nam châm điện tạo ra một từ trường $\vec{B}$ đều, mạnh và song song với trục.

Xác định vận tốc góc ω của chuyển động quay mà hình trụ có được khi tắt đột ngột từ trường.

Số liệu : khối lượng riêng của sắt : $\rho = 7,9 \cdot 10^3 \text{kg.m}^{-3}$, bán kính hình trụ $a = 1\text{mm}$ và độ từ hóa tự phát của sắt. $M_s = 1,7 \cdot 10^6 \text{A.m}^{-1}$.

Thừa nhận rằng sự từ hóa là chỉ do các mômen spin và khi từ trường ngoài bằng không, sự từ hóa trung bình là bằng không ở mức độ vĩ mô.

VẬN DỤNG VỐN KIẾN THỨC

4* Hiện tượng từ giảo

Người ta mô hình hóa các tương tác yếu giữa các nguyên tử của một môi trường thuận từ bằng một trường trung bình.

Mỗi nguyên tử được giả sử chịu một trường hiệu dụng :

$$\vec{B}_{\text{hd}} = \mu_0 \lambda \vec{M} + \vec{B}_a$$

Khác với các chất sắt từ, λ ở đây vào cỡ đơn vị.

Ngoài ra chất thuận từ là chịu nén kém và độ nén của nó do từ hóa và ở nhiệt độ không đổi bằng :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, \mu}$$

1) $\vec{\mu}$ là mômen từ tổng cộng của một mẫu đồng nhất và V là thể tích của nó, hãy tính đạo hàm $\left(\frac{\partial B_a}{\partial V} \right)_{T, \mu}$ ở nhiệt độ và mômen từ không đổi. Từ đó suy ra :

$$\left(\frac{\partial B_a}{\partial P} \right)_{T, \mu}.$$

2) Từ biểu thức vi phân của một hàm đặc trưng được chọn một cách thích hợp, xác định $\left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_{T, P}$, sau đó

độ biến thiên tiếp theo của thể tích khi từ hóa ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

Tính độ biến thiên tương đối của thể tích nếu đặt một từ trường 1T cho một chất lỏng thuận từ có $\chi_m = 5 \cdot 10^{-4}$ và $\chi_T = 5 \cdot 10^{-10} \text{Pa}^{-1}$.

Lấy $\lambda = \frac{2}{3}$. Kết luận.

5* Khử từ đoạn nhiệt của một chất thuận từ

Xét một chất thuận từ tuân theo định luật CURIE. Giả sử rằng chất đó không chịu nén. Nhiệt dung $C(T)$ khi từ hóa và áp suất không đổi là một hàm của nhiệt độ.

Các hệ số nhiệt k và λ được định nghĩa bởi :

$$TdS = CdT + kdP + \lambda dM.$$

1) Biểu diễn vi phân của hàm đặc trưng entanpi tự do.

$$G = U + PV - TS.$$

Từ đó suy ra biểu thức của hệ số nhiệt λ theo hàm của nhiệt độ T , của thể tích V , của độ từ hóa M và của hằng số $\mathcal{C}$ từ định luật CURIE.

2) Xác định độ biến thiên của nhiệt độ dT liên quan đến một biến thiên nguyên tố dM của độ từ hóa đẳng entropi và đẳng áp.

3) Ở nhiệt độ cao, C là một hằng số. Xác định độ biến thiên của nhiệt độ quan sát được khi khử từ trường áp đặt một cách đoạn nhiệt, từ một giá trị ban đầu B_0 đến giá trị cuối cùng bằng không.

Áp dụng bằng số đối với FeCl_3 : $C = 160 \text{ J.K}^{-1}$ đối với một mol và $\mathcal{V}_m = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ K.m}^3$. Mẫu nghiên cứu chịu một từ trường 1T.

Một khi cân bằng nhiệt được thiết lập, nhiệt độ là 300K. Từ trường bị giảm một cách đột ngột. Xác định nhiệt độ cuối cùng.

4) Ở các nhiệt độ rất thấp nhiệt dung C tuân theo định luật DEBYE: $C = AT^3$. Khi khử từ đẳng entrôpi, các biến thiên của từ trường B và của nhiệt độ T liên hệ với nhau bởi một hệ thức có dạng:

$$\frac{dT}{T}(f(T, B) + 1) = \frac{dB}{B}$$

Biểu thị rõ hàm $f(T, B)$. Từ đó suy ra một hệ thức đơn giản giữa nhiệt độ và từ trường nếu nhiệt độ là đủ nhỏ. (Người ta sẽ thừa nhận rằng $f(B, T)$ là không đáng kể so với 1 nếu $T \approx 1\text{K}$ và $B = 0,01\text{T}$).

5) Mẫu các spin không tương tác không còn có giá trị nữa ở các nhiệt độ rất thấp. Khi chuyển động nhiệt trở nên hầu như bằng không, các spin có khuynh hướng sắp xếp thứ tự đối với nhau: tác dụng của các nguyên tử cạnh nhau là tương đương với tác dụng của một từ trường nội định xứ $\vec{B}_{\text{nội}}$.

Xác định nhiệt độ cuối cùng nhận được do khử từ đoạn nhiệt nếu trường áp đặt ban đầu bằng 1T, nhiệt độ ban đầu 1K và nếu từ trường nội định xứ bằng 10^{-2}T .

6* Khử từ đẳng entrôpi của một hệ

các nguyên tử có spin $\frac{1}{2}$

Xét một chất thuận từ không chịu nén có thể tích V , gồm N nguyên tử có spin $\frac{1}{2}$ trong một đơn vị thể tích

và có nhiệt dung ở độ từ hóa không đổi là bằng C .

1) Biểu diễn vi phân của hàm entrôpi $S(M, T)$.

2) Lúc đầu chất thuận từ đó ở nhiệt độ T_0 , lớn hơn 100K, và chịu một từ trường $\vec{B}$.

Xác định nhiệt độ cuối cùng khi từ trường bị tắt đột ngột. Ta có thể giả sử rằng độ biến thiên nhiệt độ là rất nhỏ so với T_0 . Có thể chứng minh sự gần đúng đó được không?

7 Hệ thức giữa trường định xứ và trường vĩ mô

Trường vĩ mô tại một điểm là tổng của trường định xứ $\vec{B}_l$ và trường $\vec{B}_{\text{riêng}}$, giá trị trung bình của trường tạo bởi một nguyên tử trên chính nó.

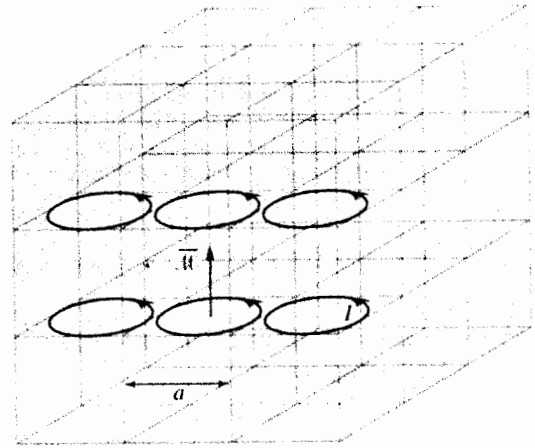
Người ta dự định đánh giá bậc của độ lớn của $\vec{B}_{\text{riêng}}$ từ một mẫu sơ lược.

Giả sử N là số nguyên tử trong một đơn vị thể tích và $\langle \mu \rangle$ là mômen từ trung bình của chúng.

Người ta mô hình hóa các mômen từ nguyên tử bằng các dòng điện tròn có bán kính $\frac{a}{2}$, và giả sử rằng mỗi

nguyên tử chiếm một phần tử của một chồng đều đặn các hình lập phương có cạnh bằng a (x. sơ đồ dưới đây: mẫu đơn giản của các mômen từ nguyên tử).

Xác định dòng điện trong mỗi vòng tròn đó, và bậc của độ lớn $B_{\text{riêng}}$ theo hàm của $\langle \mu \rangle$ và của a , sau đó theo hàm của M .



8* Nhiệt dung của một chất sắt từ

Người ta dự định chính xác hóa việc nghiên cứu thực hiện ở §5.4.1. và 2. Nhiệt dung C của một chất sắt từ (trường áp đặt bằng không) được định nghĩa bởi:

$$dU = CdT \text{ với } C = C_{\text{mạng}} + C_{\text{từ}}.$$

$C_{\text{mạng}}$ là nhiệt dung "thông thường" liên quan đến dao động của các nguyên tử của mạng tinh thể. Người ta có thể chứng minh rằng ở nhiệt độ thông thường $C_{\text{mạng}}$ của mol vào khoảng 3R.

1) Biểu diễn $C_{\text{từ}}$ theo hàm của thể tích V , của thông số λ đặc trưng trường phân tử và của hàm $M_0(T)$, hàm biểu diễn độ từ hóa tự phát ở nhiệt độ T .

2) Đặt $x = \frac{T}{T_C}$ và $y = \frac{M_0}{M_{\text{max}}}$. Biểu diễn $C_{\text{từ, m}}$ nhiệt

dung mol của một chất sắt từ có spin $\frac{1}{2}$ do sự từ hóa tự phát theo hàm của hằng số R và của hàm $y(x)$.

3) Tính một số giá trị của $C_{\text{từ, m}}$.

LỜI GIẢI

1) Thế năng của lưỡng cực bằng $\mathcal{E}_p = -\vec{M} \cdot \vec{B}$, từ đó lực :

$$\vec{F} = \mathcal{M} \frac{dB}{dx} \vec{e}_x = -\mathcal{M} B_0 \frac{a}{x^2} \vec{e}_x.$$

2) Biểu thức này của lực có thể áp dụng cho mọi lưỡng cực có mômen $\vec{M}$ đặt tại M. Từ trường tổng cộng hầu như bằng từ trường áp đặt và

$$\vec{M} = MV = \frac{\chi_m}{\mu_0} V B \vec{e}_x, \text{ từ đó :}$$

$$\vec{F} = -VB_0^2 \frac{\chi_m a^2}{\mu_0 b^3} \vec{e}_x.$$

Áp dụng bằng số : $F = 8.10^{-3} \text{ N}$.

2 Độ từ hóa tự phát là nghiệm của phương trình :

$$\text{th}X = \frac{T}{T_C} X \text{ với } X = \frac{T_C}{T} \frac{M}{M_{\max}}.$$

Ở lân cận $X=0$: $\text{th}(X) = X - \frac{X^3}{3}$, từ đó $1 - \frac{T}{T_C} = \frac{X^2}{3}$ vậy, khi T

tiến đến T_C : $M^2 = 3M_{\max}^2 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)$, từ đó

$$M = M_{\max} \sqrt{\frac{3}{T_C} (T_C - T)^{\frac{1}{2}}}.$$

3 Giả sử V là thể tích của thanh và $\gamma = -\frac{e}{m_e}$ là tỉ số từ cơ đối với

các mômen spin. Trong một từ trường mạnh, vector từ hóa của tất cả các miền WEISS thẳng hàng với vector từ hóa của trường. Mômen từ tổng cộng bằng $M_s V$ và do đó mômen động lượng L ban đầu bằng $\frac{VM_s}{g}$. Mômen động lượng cuối cùng do chuyển động quay bằng :

$$J\omega = \frac{1}{2} \rho V_a^2 \omega.$$

L bảo toàn, và :

$$\omega = \frac{2m_e}{e} \frac{M}{\rho a^2},$$

vậy : $\omega = 2,5.10^{-3} \text{ rad.s}^{-1}$.

Hiệu ứng là rất yếu và khó có thể quan sát được. Thí nghiệm này là một sự thử nghiệm giá trị của lý thuyết các mômen từ

4 1) Nếu ta chấp nhận mẫu đã đề xuất :

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_{\text{bh}} f(u)$$

với $u = (B_a + \mu_0 \lambda M) \frac{\mu_B}{k_B T}$.

Nếu $\mathcal{M}$ và T là không đổi, $B_a + \lambda M = B_a + \mu_0 \lambda \frac{\mathcal{M}}{V} = \text{cte}$, từ đó :

$$\left(\frac{\partial B_a}{\partial V}\right)_{T, \mathcal{M}} = \mu_0 \lambda \frac{\mathcal{M}}{V^2} = \mu_0 \lambda \frac{M}{V} \text{ hoặc còn có } \left(\frac{\partial B_a}{\partial P}\right)_{T, \mathcal{M}} = -\mu_0 \lambda \chi_T M.$$

2) Cho hàm entanpi tự do G :

$$dG = -SdT + VdP + B_a d\mathcal{M}$$

Các đạo hàm bậc hai chéo nhau (định lý SCHWARTZ) là bằng nhau :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mathcal{M}}\right)_{T, P} = \left(\frac{\partial B_a}{\partial P}\right)_{T, \mathcal{M}} = -\mu_0 \lambda \chi_T M$$

Vậy ở (T, P) không đổi : $dV = -\mu_0 \lambda \chi_T M d\mathcal{M} = -\mu_0 \lambda \chi_T M d(MV)$.

Độ biến thiên tỉ đối của thể tích là rất nhỏ, vì vậy ta có thể viết đối với một sự từ hóa ở áp suất và nhiệt độ không đổi :

$$dV = V_{\text{bd}} \mu_0 \lambda \chi_T M dM.$$

$$\text{do đó } \frac{\Delta V}{V_{\text{bd}}} - \mu_0 \lambda \chi_T \frac{M^2}{2} - \chi_T \lambda^2 \frac{B_a^2}{2\mu_0}.$$

Áp dụng bằng số : $\frac{\Delta V}{V_{\text{bd}}} = 3,3.10^{-11}$

Hiệu ứng này là không đáng kể trong các điều kiện thông thường đối với một vật liệu thuận từ.

Ở các nhiệt độ rất thấp ta có thể đạt được sự từ hóa mạnh hơn gần với từ hóa bão hòa, và độ biến thiên của thể tích là lớn hơn. Hiện tượng từ giãn không thể bỏ qua đối với các vật liệu sắt từ.

5 1) $dG = -SdT + VdP + V\lambda dM$

$\lambda = T \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T, P}$ và dG là một vi phân toàn phần vậy :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T, P} = -V \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{M, P}.$$

từ đó :

$$\lambda = -VT \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{M, P} = -\mu_0 V \frac{TM}{\mathcal{E}}$$

$$2) dT = -\frac{1}{C} dM = \frac{\mu_0 VT}{C\mathcal{E}} M dM.$$

3) Ta giả sử rằng độ biến thiên nhiệt độ ΔT là rất nhỏ so với T.

$$\Delta T = -\frac{1}{2} \frac{\mu_0 VT}{C\mathcal{E}} M_0^2 = -\frac{1}{2} \frac{VC}{C\mu_0 T} B_0^2, \text{ từ đó } \Delta T = -5.10^{-5} \text{ K}.$$

điều này chứng minh sự gần đúng.

$$4) M dM = \frac{C}{\mu_0^2} \frac{B}{T} d\left(\frac{B}{T}\right) = \frac{C}{\mu_0^2} B \left(\frac{dB}{T} - \frac{B}{T^2} dT\right), \text{ từ đó}$$

$$f(T, B) = \frac{A\mu_0 T^5}{VCB}$$

Nếu $f(T, B)$ là không đáng kể, tỉ số $\frac{B}{T}$ là không đổi ở một biến đổi đẳng entropi.

5) Mọi việc xảy ra tương tự nếu trường cuối cùng bằng 0,01 T.

$$T_{\text{cuối}} = T_{\text{đầu}} \frac{B_{\text{cuối}}}{B_{\text{đầu}}} = 0,01K$$

6) $dS_{\text{mang}} = C \frac{dT}{T}$

Theo hệ thức thiết lập ở bài §4.6.1 :

$$S_{\text{từ hóa}} = \frac{Nk_B}{2} \left[2 \ln 2 - \ln(1-y^2) - y \ln \left(\frac{1+y}{1-y} \right) \right] ;$$

$$dS_{\text{từ hóa}} = -\frac{Nk_B}{2} \ln \left(\frac{1+y}{1-y} \right) dy .$$

Ở nhiệt độ cao $y \ll 1$, vì môi trường từ hóa ở rất xa trạng thái bão hòa.

Sau một phép khai triển bậc một, biểu thức trên đây trở thành :

$$dS_{\text{từ hóa}} = -VNk_B y dy = -VNk_B \frac{M dM}{N^2 \mu_B^2} = -V \mu_0 \frac{k_B}{\mu_0 N \mu_B^2} M dM$$

vậy :

$$dS = dS_{\text{mang}} + dS_{\text{từ hóa}} = C \frac{dT}{T} - V \mu_0 \frac{k_B}{\mu_0 N \mu_B^2} M dM$$

2) Ta thừa nhận hằng số CURIE $\mathcal{C}$:

$$dS_{\text{từ hóa}} = -\left(\mu_0 \frac{V}{\mathcal{C}} \right) M dM .$$

$$C = \frac{dT}{T} = \left(\mu_0 \frac{V}{\mathcal{C}} \right) M dM , \text{ từ đó } \Delta T = -\frac{1}{2} \frac{\mu_0 V T}{\mathcal{C}} M_0^2 = -\frac{1}{2} \frac{V \mathcal{C}}{C \mu_0 T} B_0^2 = \Delta T .$$

Với các giá trị thông thường, ta tìm thấy $\Delta T \ll 1K$, điều này chứng minh sự gần đúng

7) Mỗi nguyên tử chiếm một thể tích :

$$V = a^3 = \frac{1}{N} \text{ và do đó } \vec{M} = N \langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\langle \vec{\mu} \rangle}{a^3} .$$

Nếu I là dòng điện trong mỗi vòng tròn : $\langle \vec{\mu} \rangle = \pi \frac{a^2}{4} I$ và trường

$$\text{tạo ra tại tâm của vòng tròn là } B_0 = \frac{\mu_0 I}{a} = \frac{\mu_0 \langle \vec{\mu} \rangle}{\pi a^3}$$

Vậy ta có thể chấp nhận một cách hợp lý rằng giá trị trung bình của trường tạo bởi nguyên tử trên chính nó là vào cỡ :

$$\mu_0 \frac{\langle \vec{\mu} \rangle}{a^3} = \mu_0 \langle \vec{\mu} \rangle N = \mu_0 \vec{M} .$$

Vậy $\vec{B}_1 = \vec{B} - k \mu_0 \vec{M}$, trong đó k là một thừa số gần bằng đơn vị.

8) 1) $C_{\text{từ}} = -\frac{1}{2} \mu_0 \lambda V \frac{d(M^2)}{dT}$

2) $C_{\text{từ, m}} = -\mu_0 \lambda V_m \frac{M_{\text{max}}^2}{T_c} y \frac{dy}{dx}$

Ta lấy lại các giá trị của M_{max} và của T_c khi chú ý rằng

$$NV_m = N_A$$

và rằng $N_A k_B = R$, lúc đó

$$C_{\text{từ, m}} = -R y \frac{dy}{dx}$$

$x = \frac{T}{T_c}$	$y = \frac{M_0}{M_{\text{max}}}$	$\frac{dy}{dx}$	$C_{\text{từ, m}}$
0,999	0,017	870	15 R
0,99	0,055	2,7	1,5 R
0,9	0,52	0,24	0,13 R

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 :
TRẦN VĂN QUANG

Biên tập tái bản :
VŨ THỊ THANH MAI

Biên tập kỹ thuật :
NGUYỄN PHƯƠNG YÊN

Trình bày bìa :
LÊ HOÀNG HẢI

Sửa bản in :
TRẦN VĂN QUANG

Chế bản :
PHÒNG CHẾ BẢN (NXB GIÁO DỤC)

NHIỆT ĐỘNG HỌC (NĂM THỨ HAI)

Mã số: 7K481T6 - DAI

In 1.000 bản khổ 19 x 27 cm, tại Công ty cổ phần in Thái Nguyên.
Số xuất bản: 194 – 2006/CXB/15-323/GD.
In xong và nộp lưu chiểu quý II năm 2006.



Nhiệt động học

2



CÔNG TY CỔ PHẦN SÁCH ĐẠI HỌC – DẠY NGHỀ

HEVOBCO

Địa chỉ : 25 Hàn Thuyên, Hà Nội



Giá: 19.000đ