

CHƯƠNG 5. NHIỆT ĐỘNG HỌC CHẤT KHÍ

Giảng viên: Nguyễn Đức Cường

Trường Đại học Công nghệ - ĐHQGHN

Email: cuonghd93@gmail.com

Ngày 17 tháng 11 năm 2020

- 1 MỞ ĐẦU VỀ NHIỆT HỌC
- 2 NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN
- 3 KHÍ LÝ TƯỞNG
- 4 THUYẾT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ
- 5 HỆ QUẢ CỦA THUYẾT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ
- 6 PHÂN BỐ TỐC ĐỘ CỦA CÁC PHÂN TỬ

5.1. Mở đầu về nhiệt học

Nhiệt học nghiên cứu các hiện tượng liên quan đến những quá trình xảy ra bên trong vật như vật nóng chảy, vật bay hơi, vật nóng lên khi ma sát, . . . Những hiện tượng này liên quan đến chuyển động nhiệt.

- **Phương pháp thống kê:** Sử dụng các quy luật của xác suất thống kê để tính giá trị trung bình của các đại lượng trên cơ sở nghiên cứu các quá trình xảy ra cho từng phân tử.
- **Phương pháp nhiệt động:** Nghiên cứu quá trình trao đổi và chuyển hoá năng lượng. Có phạm vi ứng dụng sâu rộng hơn và đơn giản hơn phương pháp thống kê.

5.2. Những khái niệm cơ bản

5.2.1. Các khái niệm

- **Nhiệt độ:** Liên quan đến năng lượng chuyển động nhiệt.
 - Nhiệt giai Celsius (nhiệt giai bách phân): ($^{\circ}\text{C}$)
 - Nhiệt giai Fahrenheit: ($^{\circ}\text{F}$), $T_{(^{\circ}\text{F})} = T_{(^{\circ}\text{C})} \times 9/5 + 32$
 - Nhiệt giai Kelvin (nhiệt giai Quốc tế, đo nhiệt độ tuyệt đối): (K), $T_{(\text{K})} = T_{(^{\circ}\text{C})} + 273,15$
- **Áp suất:** Lực nén vuông góc lên đơn vị diện tích.
 - Đơn vị áp suất (hệ SI) là N/m^2 hay Pascal (Pa).
 - Atmosphere kỹ thuật (at): $1 \text{ at} = 98066 \text{ Pa} \approx 736 \text{ mmHg}$.
 - Atmosphere vật lý (atm): $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1,033 \text{ at}$.
 - milimet thủy ngân (mmHg).
- **Thể tích:** Phần không gian mà vật chất (rắn, lỏng, khí) chiếm chỗ.
 - Đơn vị: nm^3 , mm^3 , cm^3 , dm^3 , m^3 , km^3 , l , ml , v..v
 - $1 \text{ ml} = \text{cm}^3$, $1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3$, $1000 \text{ l} = \text{m}^3$.
 - Đơn vị khác: $1 \text{ US gallon} = 3,785 \text{ l}$, $1 \text{ US ounce (US oz)} = 29,574 \text{ ml}$, $1 \text{ UK ounce (UK oz)} = 28,413 \text{ ml}$.

5.3. Khí lý tưởng

5.3.1. Mẫu khí lý tưởng

- Các phân tử có kích thước rất nhỏ so với khoảng cách giữa chúng và được coi là những chất điểm.
- Các phân tử khí luôn chuyển động hỗn loạn, ngẫu nhiên và chất khí ở trạng thái cân bằng.
- Chuyển động của các phân tử được mô tả bằng cơ học Newton.
- Phân tử chuyển động tự do ngoại trừ khi nó va chạm với phân tử khác hay với thành bình chứa nó. Tất cả các va chạm được xem là đàn hồi.
→ *Khí thực ở áp suất không quá cao và nhiệt độ không quá thấp có thể xem là khí lý tưởng.*

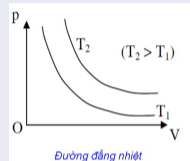
5.3. Khí lý tưởng

5.3.1. Các định luật thực nghiệm về chất khí

Định luật Boyle-Mariotte

Khi nhiệt độ của khối khí không đổi:

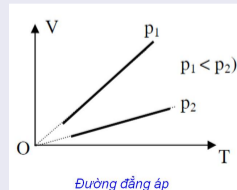
$$pV = \text{const}$$



Định luật Gay-Lussac

Khi áp suất của khối khí không đổi:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



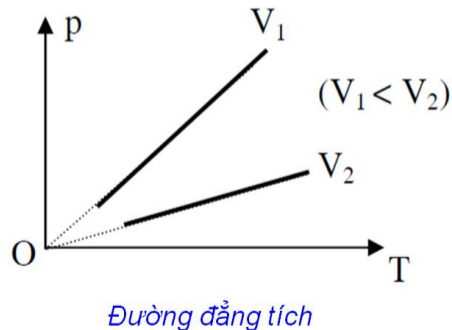
5.3. Khí lý tưởng

5.3.1. Các định luật thực nghiệm về chất khí

Định luật Charles

Khi thể tích của khối khí không đổi:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$



5.3. Khí lý tưởng

5.3.2. Phương trình trạng thái khí lý tưởng

$$pV = \frac{m}{\mu}RT$$

p , V , T : áp suất, thể tích, nhiệt độ.

m : khối lượng khối khí.

μ : khối lượng mol.

R : hằng số khí lý tưởng

Định luật Avogadro

Tại điều kiện tiêu chuẩn ($T_0 = 273,15 \text{ K}$; $p_0 = 1 \text{ atm}$), một mol chất khí chiếm thể tích $V_0 = 22,4 \text{ lít}$.

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = 8,315 \left(\frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \right) = 0,08214 \left(\frac{\text{l.atm}}{\text{mol.K}} \right)$$

5.4. Thuyết động học phân tử

- Vật chất được cấu tạo gián đoạn từ những hạt rất nhỏ, gọi là phân tử.
- Các phân tử chuyển động hỗn loạn không ngừng và chạm với nhau và va chạm với thành bình chứa. Cường độ của chuyển động được biểu hiện bởi nhiệt độ.
- Các phân tử tương tác với nhau bằng các lực hút và lực đẩy. Kích thước của các phân tử nhỏ hơn rất nhiều so với khoảng cách giữa chúng. Các phân tử được coi như một chất điểm.
- Chuyển động và tương tác của các phân tử tuân theo các định luật cơ học của Newton.

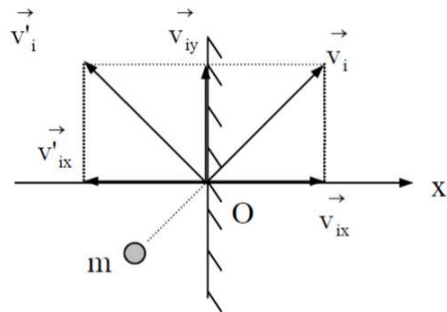
5.4. Thuyết động học phân tử

- Độ biến thiên động lượng của phân tử khí theo phương Ox :

$$dp_{ix} = mv'_{ix} - mv_{ix} = 2mv_{ix}$$

- Áp lực vuông góc mà phân tử khí này tác dụng lên thành bình là:

$$f_{ix} = \left| \frac{dp_{ix}}{dt} \right| = \frac{2mv_{ix}}{dt}$$



5.4. Thuyết động học phân tử

- Số phân tử khí nằm trong hình trụ có tốc độ v_{ix} hướng về phía ΔS :

$$N_i = \frac{n_i}{2} \cdot V = \frac{n_i}{2} \cdot v_{ix} \cdot dt_{ix} \cdot \Delta S$$

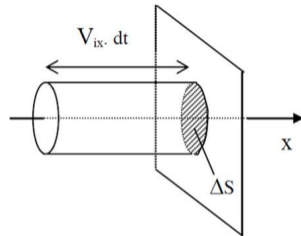
- Áp suất chất khí gây ra:

$$p_x = \frac{\sum N_i \cdot f_{ix}}{\Delta S} = \sum m \cdot n_i \cdot v_{ix}^2 = 2 \sum n_i \cdot K_{ix}$$

- Do không có phương ưu tiên nên $p_x = p_y = p_z = p$:

$$p = \frac{2}{3} n \bar{K} = \frac{2}{3} n \frac{\sum n_i K_i}{\sum n_i}, \text{ với } K_i = K_{ix} + K_{iy} + K_{iz}$$

\bar{K} là động năng tịnh tiến trung bình, và $K_{ix} = K_{iy} = K_{iz} = K_i/3$.



Trong thời gian dt , các phân tử có vận tốc v_{ix} nằm trong hình trụ này sẽ va vào diện tích ΔS

5.4. Thuyết động học phân tử

- Phương trình cơ bản của **Thuyết động học phân tử**:

$$p = \frac{2}{3}n\bar{K}$$

- Phương trình cơ bản của **Thuyết động học phân tử** cho thấy mối quan hệ giữa áp suất (đại lượng vĩ mô) với mật độ và động năng trung bình của các phân tử khí (các đại lượng vi mô).
- Phương trình này có tính thống kê, các đại lượng trong phương trình là các đại lượng thống kê. Ta chỉ có thể nói tới áp suất và động năng trung bình của một tập hợp rất lớn các phân tử; không thể nói tới áp suất và động năng của một hoặc một số ít phân tử.

5.5. Hệ quả của thuyết động học phân tử

5.5.1. Động năng tịnh tiến trung bình

- Áp dụng phương trình trạng thái khí lý tưởng đối với 1 mol:

$$pV = RT \rightarrow \frac{2}{3}n\bar{K}\cdot V = RT$$

Chú ý: $n\cdot V$ là số phân tử khí đang xét (1 mol) $\rightarrow n\cdot V = N_A$

$$\frac{2}{3}N_A\bar{K} = RT \rightarrow \bar{K} = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T = \frac{3}{2}k_B T$$

với hằng số Boltzmann: $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ (J/K)

Động năng tịnh tiến trung bình của phân tử tỉ lệ thuận với nhiệt độ tuyệt đối.

5.5. Hệ quả của thuyết động học phân tử

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

- Đối với khí lý tưởng, mỗi phân tử được xác định bởi 3 thông số x, y, z (gọi là 3 bậc tự do). Động năng tịnh tiến trung bình của các phân tử được phân bố đều theo các phương. Do đó, động năng trung bình theo mỗi phương là $k_B T/2$.
- Boltzmann đã thiết lập được định luật phân bố đều của năng lượng chuyển động nhiệt theo các bậc tự do:

Một khối khí ở trạng thái cân bằng về nhiệt độ thì năng lượng chuyển động nhiệt của các phân tử khí được phân bố đều theo bậc tự do, năng lượng của mỗi bậc là $k_B T/2$.

5.5. Hệ quả của thuyết động học phân tử

5.5.3. Nội năng của khí lý tưởng

- Năng lượng của một hệ nhiệt động gồm có:
 - Động năng do chuyển động có hướng của toàn bộ hệ.
 - Thế năng của hệ trong trường lực.
 - Năng lượng bên trong (nội năng) của hệ.
- Nội năng:
 - Động năng do chuyển động hỗn loạn của các phân tử (động năng quay và tịnh tiến).
 - Thế năng tương tác phân tử.
 - Động năng và thế năng dao động của các phân tử, nguyên tử.
 - Năng lượng của các vỏ điện tử, các nguyên tử và ion, năng lượng trong hạt nhân nguyên tử.

5.5. Hệ quả của thuyết động học phân tử

5.5.3. Nội năng của khí lý tưởng

- Nội năng của khí lý tưởng bao gồm tổng động năng do chuyển động nhiệt của các phân tử cấu tạo nên hệ.

$$U = N \cdot \bar{K} = N \cdot \frac{i}{2} k_B T = \frac{i}{2} \frac{m}{\mu} RT$$

Trong đó: i là số bậc tự do (số kiểu chuyển động khả dĩ khác nhau) của hệ:

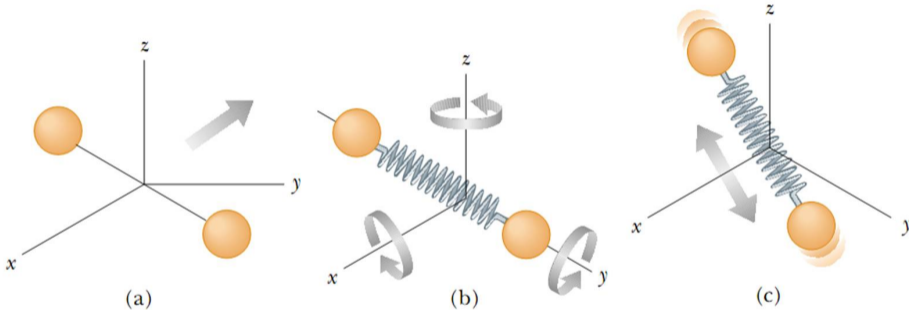
$i = 3$ với các khí đơn nguyên tử

$i = 5$ với các khí lưỡng nguyên tử

$i = 6$ với các khí nhiều nguyên tử (nhiều hơn 2)

5.5. Hệ quả của thuyết động học phân tử

5.5.3. Nội năng của khí lý tưởng

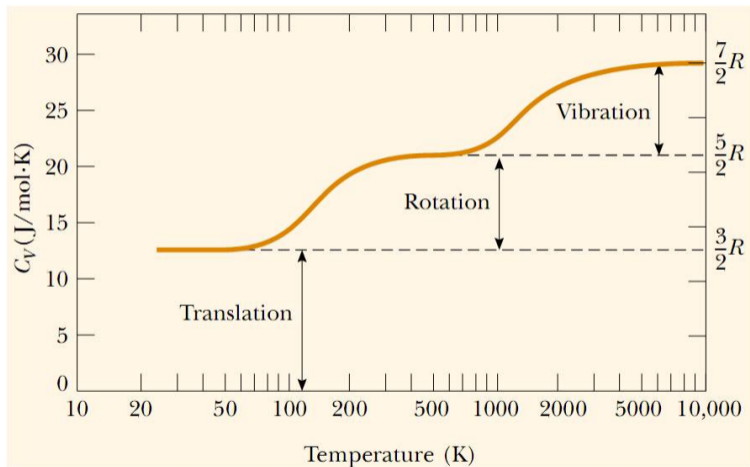


Các kiểu chuyển động khả dĩ của phân tử khí lưỡng nguyên tử:

- Chuyển động tịnh tiến của khối tâm theo 3 phương x , y , z (3 bậc tự do).
- Chuyển động quay xung quanh 2 trục vuông góc với trục phân tử (2 bậc tự do).
- Dao động dọc theo trục phân tử (không đáng kể đối với H_2 và N_2).

5.5. Hệ quả của thuyết động học phân tử

5.5.3. Nội năng của khí lý tưởng



Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của nhiệt dung riêng mol của H_2 .

5.6. Sự phân bố tốc độ của các phân tử

- Với một số lớn phân tử, không thể khảo sát chuyển động của từng phân tử mà phải xét giá trị trung bình của các đại lượng vật lý đặc trưng cho chuyển động phân tử.
- Thực nghiệm cho thấy có một sự phân bố tốc độ đối với các phân tử khí, có cả một khoảng tốc độ từ giá trị 0 cho đến các giá trị rất lớn.
- Sự phân bố tốc độ được mô tả bởi hàm phân bố tốc độ (có ý nghĩa xác suất).

5.6. Sự phân bố tốc độ của các phân tử

Xét một ví dụ đơn giản về các giá trị trung bình:

Giả sử có 1000 phân tử với giá trị tốc độ như sau:

$n_1 = 100$ phân tử có tốc độ $v_1 = 100$ m/s

$n_2 = 150$ phân tử có tốc độ $v_2 = 200$ m/s

$n_3 = 250$ phân tử có tốc độ $v_3 = 300$ m/s

$n_4 = 300$ phân tử có tốc độ $v_4 = 400$ m/s

$n_5 = 150$ phân tử có tốc độ $v_5 = 500$ m/s

$n_6 = 50$ phân tử có tốc độ $v_6 = 600$ m/s

5.6. Sự phân bố tốc độ của các phân tử

- Xác suất để tốc độ phân tử nhận giá trị v_1 :

$$P(v_1) = \frac{n_1}{n} = \frac{100}{1000} = 0,1$$

- Tương tự đối với các giá trị v_2 đến v_6 :

$$P(v_2) = \frac{n_2}{n} = 0,15$$

$$P(v_3) = \frac{n_3}{n} = 0,25$$

$$P(v_4) = \frac{n_4}{n} = 0,30$$

$$P(v_5) = \frac{n_5}{n} = 0,15$$

$$P(v_6) = \frac{n_6}{n} = 0,05$$

5.6. Sự phân bố tốc độ của các phân tử

- Giá trị trung bình của tốc độ phân tử là:

$$\bar{v} = \frac{n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots + n_6 v_6}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_6} = \sum \frac{n_i}{n} v_i = \sum_{v_i} P(v_i) \cdot v_i$$

Với $P(v_i)$ là xác suất để tốc độ phân tử nhận giá trị v_i .

- Tổng quát, giá trị trung bình của một đại lượng X được tính theo xác suất như sau:

$$\bar{X} = \sum_{v_i} P(X_i) \cdot X_i$$

Với $P(X_i)$ là xác suất để đại lượng X nhận giá trị X_i .

5.6. Sự phân bố tốc độ của các phân tử

- Với ví dụ nêu trên, **tốc độ trung bình** của các phân tử là:

$$\bar{v} = \frac{n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots + n_6 v_6}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_6} = \sum_{v_i} P(v_i) \cdot v_i = 340 \text{ m/s}$$

- Giá trị trung bình của bình phương tốc độ:

$$v_{\text{rms}}^2 = \bar{v}^2 = \sum_{v_i} P(v_i) \cdot v_i^2 = 133000 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

$$v_{\text{rms}} = 364,7 \text{ m/s}$$

v_{rms} được gọi là **tốc độ căn quân phương**.

Chú ý: $\bar{v}^2 \neq (v_{\text{rms}})^2$

5.6. Sự phân bố tốc độ của các phân tử

- Xét một hệ gồm N phân tử. Giả sử số phân tử nhận tốc độ trong khoảng v đến $(v + dv)$ là dN . Hàm phân bố tốc độ N_v được định nghĩa sao cho: $dN = N_v \cdot dv$ với N_v chính là số phân tử trên dải tốc độ đơn vị.
- Tổng số phân tử của hệ tính theo hàm phân bố:

$$N = \int_0^{\infty} N_v \cdot dv$$

- Xác suất để phân tử có tốc độ v đến $(v + dv)$:

$$P(v, dv) = \frac{N_v \cdot dv}{N}$$

5.6. Sự phân bố tốc độ của các phân tử

- Maxwell đã áp dụng các khái niệm thống kê cho chuyển động ngẫu nhiên của phân tử khí và tìm ra được hàm phân bố tốc độ có dạng:

$$N_v = A v^2 \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} m v^2}{k_B T}\right)$$

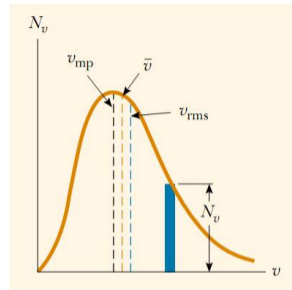
với $A = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}$ không phụ thuộc vào tốc độ.

- Các giá trị tốc độ đặc trưng:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{3k_B T/m} = 1,73\sqrt{k_B T/m}$$

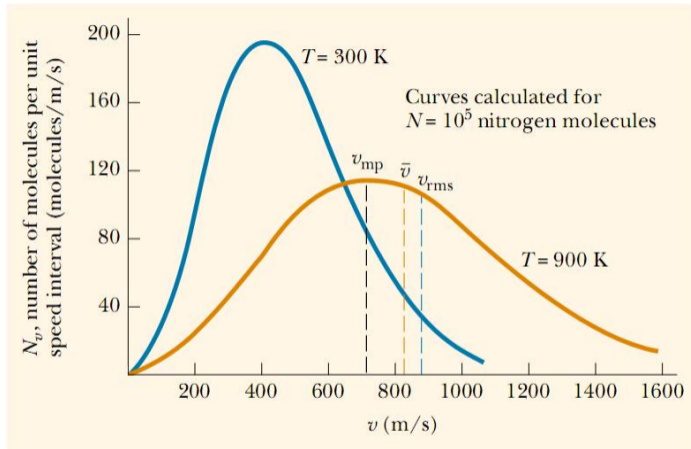
$$\bar{v} = \sqrt{8k_B T/\pi m} = 1,60\sqrt{k_B T/m}$$

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{2k_B T/m} = 1,41\sqrt{k_B T/m}$$



Đồ thị **hàm phân bố Maxwell-Boltzmann** với yếu tố Boltzmann $\exp(-E/k_B T)$, trong đó $E = \frac{1}{2} m v^2$.
 v_{mp} được gọi là **tốc độ có xác suất cao nhất**.

5.6. Sự phân bố tốc độ của các phân tử



Đồ thị hàm phân bố Maxwell–Boltzmann của 10^5 phân tử N_2 ở nhiệt độ 300 K và 900 K.

Diện tích dưới đường cong luôn bằng tổng số phân tử và $v_{rms} > \bar{v} > v_{mp}$

5.6. Sự phân bố tốc độ của các phân tử

Bảng: Một số tốc độ phân tử ở nhiệt độ phòng (300 K)

Khí	Khối lượng mol (g/mol)	v_{mp} (m/s)	\bar{v} (m/s)	v_{rms} (m/s)
H ₂	2	1579	1782	1934
O ₂	32	395	445	483
N ₂	28	422	476	517

Ví dụ 1

Có 10 g khí H_2 ở áp suất 8,2 at đựng trong bình kín có nhiệt độ 390 K.

- Tính thể tích của khối khí.
- Hơ nóng khối khí đến 425 K, tính áp suất khí khi đó.

Ví dụ 2

Có hai bình cầu đựng cùng một chất khí, được nối với nhau bằng một ống có khóa. Áp suất ở bình I là p_1 , bình II là p_2 . Mở khoá nhẹ nhàng để hai bình thông nhau sao cho nhiệt độ không đổi.

- Khi đã cân bằng, áp suất ở hai bình là p_0 . Tìm thể tích của bình II, biết thể tích bình I là V_1 .

Áp dụng: $p_1 = 2 \times 10^5$ Pa; $p_2 = 10^6$ Pa; $p_0 = 4 \times 10^5$ Pa; $V_1 = 15$ lít.

- Nếu cho trước thể tích các bình là V_1, V_2 thì áp suất khí ở hai bình sau khi mở khoá là bao nhiêu?

Áp dụng: $p_1 = 2 \times 10^5$ Pa; $p_2 = 10^6$ Pa; $V_1 = 15$ lít; $V_2 = 3$ lít.

The End