

NGUYỄN ĐÌNH HUỆ

GIÁO TRÌNH HÓA LÝ

TẬP MỘT
CƠ SỞ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

NGUYỄN ĐÌNH HUỆ

GIÁO TRÌNH HÓA LÝ

TẬP I

CƠ SỞ NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

(Tái bản lần thứ tư)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

LỜI GIỚI THIỆU

Cố Giáo sư Nguyễn Đình Huệ là một nhà giáo mẫu mực, một nhà Hóa học uyên thâm đã có nhiều đóng góp cho nền giáo dục nước nhà cũng như sự hình thành, phát triển Hóa học lí thuyết và Hóa lí nói riêng, Hóa học nói chung.

Các giáo trình Hóa lí là một trong những di sản quý báu mà cố Giáo sư Nguyễn Đình Huệ để lại cho thế hệ mai sau.

Nhân dịp kỉ niệm 80 năm ngày sinh, 10 năm ngày mất của Thầy, được sự ủng hộ của Nhà xuất bản Giáo dục và các cơ quan hữu quan, bộ Giáo trình Hóa lí gồm hai tập được tái bản. Đây là giáo trình không thể thiếu trong đào tạo cử nhân khoa học cơ bản về Hóa học. Để giáo trình được cập nhật, Tiến sĩ Trần Hiệp Hải đã giúp chỉnh lí hệ đơn vị theo SI, hệ thống dấu được chấp nhận theo nhiệt động lực học.

Chúng tôi xin trân trọng cảm ơn và giới thiệu cùng quý vị.

Hà Nội, ngày 20 tháng 7 năm 2000

PGS. TS. Trần Thành Huế

Chủ nhiệm Khoa Hóa học

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

CHƯƠNG I

MỞ ĐẦU

"Vũ Trụ chỉ là vật chất vận động..."⁽¹⁾

"Vật chất là một phạm trù triết học dùng để chỉ hiện thực khách quan được đem lại cho người ta trong cảm giác, được cảm giác chép lại, chụp lại, phản ánh lại, và tồn tại độc lập với cảm giác"⁽²⁾.

V. I. LÊNIN

"Hiểu theo nghĩa chung nhất, nghĩa là hiểu nó là phương thức tồn tại của vật chất, là thuộc tính vốn có của vật chất thì vận động bao gồm mọi biến đổi và mọi quá trình xảy ra trong Vũ Trụ kể từ sự di chuyển đơn giản đến tư duy"⁽³⁾.

"Không ở đâu và không bao giờ đã có hay có thể có vật chất không vận động... vận động không vật chất"⁽⁴⁾

PH. ĂNGGHEN

(1), (2) V. I. Lênin, *Chủ nghĩa duy vật và chủ nghĩa kinh nghiệm phê phán*.

(3) Ph. Ăngghen, *Phép biện chứng của tự nhiên*.

(4) Ph. Ăngghen, *Chống Đurinh*.

§1. ĐỐI TƯỢNG, PHƯƠNG PHÁP VÀ GIÁ TRỊ CỦA MÔN HỌC

1. Đối tượng của Nhiệt động lực học

Chuyển động cơ học – sự di chuyển – là dạng vận động đơn giản nhất của vật chất, những quy luật của nó là đối tượng nghiên cứu của cơ học.

Những hiện tượng gây ra do tác dụng tập hợp của một số lớn những phân tử hay tiểu phân khác chuyển động hỗn độn không ngừng và cấu tạo nên các vật vĩ mô (tức là vật gồm rất nhiều tiểu phân) thì có tính chất khác. Nhờ có một số lớn tiểu phân nên chuyển động hỗn độn của chúng đạt được những tính chất mới. Ở đây ta có một thí dụ đặc sắc về sự *chuyển biến chúng từ lượng sang chất*; sự tăng số tiểu phân chuyển động cơ học trong vật làm phát sinh một dạng mới, *dạng nhiệt* của vận động vật chất.

Dạng vận động nhiệt có thể nghiên cứu theo hai phương pháp khác nhau, phương pháp *nhiệt động* và phương pháp *thống kê*, tùy theo không kể hay có kể đến bản chất động học phân tử của các vật.

Phương pháp thứ nhất được dùng trong *nhiệt động lực học*⁽¹⁾ là ngành vật lí lí thuyết nghiên cứu dạng vận động nhiệt của vật chất và những quy luật của dạng vận động này, không xuất phát từ những thuộc tính và cấu tạo của các phân tử riêng rẽ, chỉ dựa trên những nguyên lí và những định luật thực nghiệm khác của nhiệt động lực học, và đôi khi nếu cần, chỉ sử dụng những quan niệm phân tử ở mức định tính. Nội dung cơ bản của nhiệt động lực học là: 1) nghiên cứu những quy luật chuyển hóa lẫn nhau của các dạng năng lượng khác nhau, có liên quan với sự chuyển năng lượng giữa các vật dưới dạng nhiệt và công; 2) nghiên cứu những quy luật vận động nhiệt ở những hệ nằm ở trạng thái cân bằng và khi hệ chuyển sang trạng thái cân bằng.

(1) Nhiệt động lực học (thermodynamique) thường gọi tắt là nhiệt động học.

Trong lịch sử, trước yêu cầu thúc bách của sức sản xuất, nhiệt động lực học đã xuất hiện đầu tiên như là ngành nghiên cứu sự chuyển nhiệt ra công (máy hơi nước). Về sau, các dạng khác của năng lượng (điện, từ, hóa học, bề mặt, bức xạ,...) mới dần dần được đưa vào lĩnh vực nghiên cứu của nhiệt động lực học. Như vậy, nhiệt động lực học không chỉ nghiên cứu những hiện tượng nhiệt, tuy nhiên, đối với những hiện tượng khác, nó tiến hành nghiên cứu theo quan điểm những đặc điểm của dạng vận động nhiệt.

2. Cơ sở Nhiệt động lực học

Nhiệt động lực học được xây dựng thành môn độc lập vào khoảng giữa thế kỉ 19, chủ yếu dựa vào hai định luật cơ bản thường gọi là nguyên lí thứ nhất và thứ hai của nhiệt động lực học. Hai nguyên lí này là sự tổng quát hóa kinh nghiệm nhiều thế kỉ của loài người. Cả hai đều được thừa nhận như những tiên đề không thể chứng minh bằng lí thuyết nhưng sự đúng đắn của chúng được xác nhận ở chỗ không một hệ quả nào rút ra một cách lôgic từ những nguyên lí đó mà mâu thuẫn với thực nghiệm.

Nguyên lí thứ nhất (Hetxơ, Jun, Maye, Hemhon) biểu thị mặt định lượng của định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng ở những hệ vĩ mô có liên quan đến những hiện tượng nhiệt.

Nguyên lí thứ hai (Cacnô, Claudiuxơ, Tomxơn) là định luật về entropi, cho phép xác định chiều diễn biến của các quá trình trong tự nhiên và những điều kiện của cân bằng nhiệt động.

Hai nguyên lí đó đủ để xây dựng cơ sở cho nhiệt động lực học và cho những ứng dụng vô cùng phong phú của môn này. Phụ thêm vào chúng còn có *định lí nhiệt* của Necxơ, được Plăng phát triển thêm, thường được coi là *nguyên lí thứ ba* của nhiệt động lực học, xây dựng ở đầu thế kỉ 20 này. Nó không có tính tổng quát như hai nguyên lí trên nhưng cần cho nhiều bài tính về cân bằng hóa học.

Còn có một định luật thực nghiệm, đôi khi gọi là "*nguyên lí số không*" của nhiệt động lực học, theo định luật này, nếu hai vật riêng

rẽ mà cân bằng nhiệt với một vật thứ ba thì chúng cũng cân bằng nhiệt với nhau. Định luật này là cơ sở cho sự xây dựng những thang nhiệt độ khác nhau.

Nhiệt động lực học là một *khoa học suy diễn* : trên cơ sở những nguyên lí và định luật thực nghiệm khác, nó rút ra bằng toán học những tính quy luật, những hệ quả cho những trường hợp riêng.

Công cụ làm việc của nó là *phương pháp chu trình* được dùng chủ yếu ở thế kỷ 19 và *phương pháp thế nhiệt động* do Gipsơ xây dựng ở cuối thế kỷ 19 là phương pháp hiện nay chiếm ưu thế.

3. Nhiệt động lực học hóa học

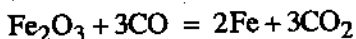
Nhiệt động lực học hóa học, một bộ phận quan trọng của hóa lí, nghiên cứu những mối liên hệ giữa dạng nhiệt và dạng hóa học của vận động vật chất. Nó vận dụng và phát triển các nguyên lí và định luật của nhiệt động lực học vào những quá trình hóa học và hóa lí.

Một trong những nhiệm vụ cơ bản của nhiệt động lực học hóa học là phải giải quyết những câu hỏi : Trong những điều kiện nào đó, một phản ứng hóa học nào đó có thể tự diễn ra hay không ? Đó chính là vấn đề "*ái lực hóa học*" mà các nhà hóa học đã chú ý từ lâu. Vấn đề này chỉ được giải quyết đúng đắn dựa vào nguyên lí thứ hai của nhiệt động lực học. Mặt khác nếu phản ứng diễn ra được, thì nó diễn ra cho tới giới hạn nào, khi nào dừng lại, điều kiện cân bằng ra sao ? Các yếu tố bên ngoài có ảnh hưởng như thế nào lên cân bằng của phản ứng ? v.v...

Giá trị và sức mạnh của nhiệt động lực học hóa học là ở chỗ nhiều khi không cần phải làm thí nghiệm - thường rất tốn tiền và thì giờ - hoàn toàn chỉ dựa vào những hiệu ứng năng lượng đã biết của các quá trình hóa học mà có thể bằng tính toán trả lời những câu hỏi trên và những câu hỏi tương tự khác.

Trong hóa học, người ta biết không ít những thí dụ về sự lãng phí công của do không nắm vững đầy đủ các định luật của nhiệt động lực học hóa học. Thí dụ :

Sự khử Fe_2O_3 bằng CO trong lò cao có thể biểu thị bằng phương trình tổng quát :



Khí thoát ra ở ống khói còn chứa nhiều CO. Thoạt đầu, người ta cho rằng nguyên nhân sự khử không hoàn toàn là tại lò không đủ cao nên thời gian tiếp xúc giữa CO và quặng sắt bị hạn chế. Do đó người ta làm tăng kích thước của lò cao. Nhưng thành phần CO trong khí thoát ra không hề giảm. Mãi về sau, nhờ những phép tính của nhiệt động lực học hóa học, người ta mới hiểu được rằng trong những điều kiện của lò cao, phản ứng khử nói trên không thể diễn ra đến cùng và sự có mặt của CO với một lượng lớn trong khí thoát ra là một điều không tránh được. Nếu chỉ đơn thuần xây lò cho cao hơn thì không giải quyết được vấn đề, mà cần phải tìm hướng giải quyết khác (thí dụ ghép với những phản ứng khác tiêu thụ ngay CO trong lò cao).

4. Những đặc điểm của phương pháp nhiệt động khi áp dụng vào hóa học

Tính chất đơn giản và tiện lợi của sự áp dụng nhiệt động lực học vào hóa học là ở chỗ những luận điểm cơ bản của nó không phụ thuộc vào tình trạng hiểu biết của ta về cấu tạo chất và về cơ chế các quá trình hóa học.

Đối với nhiệt động lực học, chỉ cần biết trạng thái đầu và cuối của hệ và những điều kiện bên ngoài có ảnh hưởng đến sự diễn biến của quá trình. Chính nhờ thế, người ta đã thiết lập được từ lâu những định luật chắc chắn của phản ứng hóa học, trước khi biết rõ cơ chế

nội tại của phản ứng và hoàn toàn không lệ thuộc vào sự thay đổi những quan niệm của chúng ta về cơ chế này.

Nói chung, để giải rất nhiều bài tính quan trọng trong thực tế, chỉ cần phương pháp nhiệt động là đủ. Điều này làm cho nhiệt động lực học có ưu thế nhất định so với các thuyết phân tử và thống kê phức tạp hơn nhiều.

Tuy nhiên, *tính hiện tượng luận* của nhiệt động lực học tức là tính không liên quan của nó với bản chất động học phân tử của các quy luật nghiên cứu, nếu làm cho nó có mặt ưu thế thì đồng thời cũng bộc lộ mặt hạn chế của nó : nhiệt động lực học không có khả năng đi sâu vào bản chất các đại lượng và hiện tượng khảo sát. Để cho việc khảo sát được toàn diện và đầy đủ hơn, cần phải áp dụng những phương pháp thống kê.

5. M.V. Lômônôxốp (1711 - 1765)

Nhà bác học Nga vĩ đại Mikhai Vaxiliêvich Lômônôxốp là người kiên quyết nhất bác bỏ thuyết "chất nhiệt" hay "nhiệt tố" (phlogistique) là thuyết thống trị thời bấy giờ xem nhiệt như một thứ chất đặc biệt, rất tinh tế, không trông thấy được, không có trọng lượng, bay ra khi đun nóng hay đốt cháy các vật.

Trong một số sách ta còn gặp những danh từ như "dự trữ nhiệt chứa trong vật" hoặc "sự tăng nhiệt của vật" v.v. Đó là di sản còn rơi rớt lại của thuyết "chất nhiệt". Thậm chí hiện nay ta còn dùng những danh từ như "nhiệt dung" và "ẩn nhiệt" (ẩn nhiệt bay hơi, nóng chảy v.v...), những danh từ này có ngụ ý không đúng nhiệt được chứa trong vật.

Quan điểm nguyên tử phân tử của Lômônôxốp đã khiến ông đi tới kết luận đúng đắn về bản chất động học phân tử của nhiệt. Trong luận văn "Suy nghĩ về nguyên nhân nóng và lạnh" (1744), ông đã khẳng định nhiệt là do chuyển động nội tại của các phân tử cấu tạo nên các vật. Ông kiên trì bảo vệ quan điểm này. Trong công trình "Bàn về tính rắn và tính lỏng của các vật" (1760) ông lại viết : "Trước tiên, tôi đã chứng minh (trong luận văn "Suy nghĩ về nguyên nhân nóng và lạnh") rằng ngọn lửa sơ đẳng của Aristot hoặc cái chất nhiệt đặc biệt - theo cách nói của những nhà thông thái mới,... chỉ là một điều bịa đặt và tôi đã khẳng định rằng lửa và nhiệt chẳng qua chỉ là do chuyển động quay của các tiểu phân, đặc biệt của những chất đã tạo ra vật...".

Quan điểm về bản chất động học của nhiệt lại cho phép Lômônôxốp xác định sự cần thiết phải có "một độ lạnh lớn nhất và cuối cùng"⁽¹⁾ ứng với sự ngừng hoàn toàn chuyển động quay của các tiểu phân". Cũng quan điểm đó đã giúp Lômônôxốp xác lập rằng nhiệt không thể truyền tự nhiên từ vật lạnh sang vật nóng hơn, điều này ngày nay là một trong những dạng phát biểu nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học.

Năm 1748, trong bức thư viết cho Ôle (Euler), Lômônôxốp đã đề ra ý kiến về định luật bảo toàn của chất và mở rộng nó ra thành định luật *bảo toàn chất và chuyển động của vật chất*. Ông viết: "một vật làm cho vật khác chuyển động bằng sự va chạm của nó bị mất một lượng chuyển động bằng lượng chuyển động mà nó truyền cho vật kia". Định luật bảo toàn của Lômônôxốp đã "xuất phát từ sự thừa nhận tính vật chất của tự nhiên và thể hiện tính vĩnh cửu và tính bất diệt của vật chất và chuyển động, thể hiện sự liên hệ lẫn nhau và tùy thuộc lẫn nhau của các hiện tượng tự nhiên"⁽²⁾. Định luật bảo toàn của Lômônôxốp là một trong những mốc đầu tiên để đi tới định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng mà nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học là biểu thức định lượng.

Nghiên cứu về thuộc tính của khí, Lômônôxốp cũng thiết lập được rằng dưới những áp suất lớn, định luật Bôilơ không còn áp dụng được cho không khí.

Trong lĩnh vực dung dịch, Lômônôxốp nghiên cứu sự tỏa nhiệt và hấp thụ nhiệt khi hình thành dung dịch, nghiên cứu độ tan và sự phụ thuộc độ tan của các muối vào nhiệt độ, nghiên cứu sự kết tinh và nhiều hiện tượng khác. Ông là người đầu tiên tìm thấy băng điểm của dung dịch thấp hơn của dung môi nguyên chất.

Trên cơ sở rất nhiều công trình nghiên cứu có kết quả của mình, Lômônôxốp đã xây dựng giáo trình Hóa lý đầu tiên trên thế giới. Trong báo cáo hàng năm gửi Viện Hàn lâm khoa học (1751), ông cho biết đã "giảng cho sinh viên những Cơ sở đầu tiên của Hóa lý và đã lên lớp cho sinh viên mỗi tuần bốn giờ". Các bài học này đều có kèm theo những thí nghiệm chứng minh.

Lômônôxốp là Viện sĩ Viện Hàn lâm khoa học Nga, Thụy Điển và nhiều viện Hàn lâm khác.

Nhờ sáng kiến và những vận động bền bỉ của Lômônôxốp, lần đầu tiên nước Nga mở trường Đại học Tổng hợp Matxcova, ngày nay mang tên ông.

(1) Nghĩa là nhiệt độ thấp nhất mà ngày nay ta gọi là độ không tuyệt đối.

(2) K.Phataliep, *Về sự khủng hoảng của chủ nghĩa duy vật máy móc trong vật lý*. Bản tin của trường Đại học Tổng hợp Lômônôxốp Matxcova, số 10, năm 1952, tr. 24 (tiếng Nga).

§2. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐẠI LƯỢNG CƠ BẢN

1. Hệ và sự phân loại chúng

a) *Hệ vĩ mô*. Nhiệt động lực học chỉ nghiên cứu những hệ vĩ mô gồm một số lớn tiểu phân.

Một lượng khí trong 1mm^3 là một hệ vĩ mô vì nó chứa hàng triệu triệu phân tử (ở 1 atm và 0°C , 1mm^3 khí chứa $2,7 \cdot 10^{16}$ phân tử).

Khí một vật hoặc một tập hợp nhiều vật vĩ mô được coi là hệ khảo sát thì tất cả các vật khác còn lại, kể cả không khí bao quanh nó là môi trường bên ngoài đối với nó.

b) *Hệ cô lập, hệ đóng và hệ mở*. Hệ có thể tương tác với bên ngoài qua những ranh giới của nó. Tương tác đó bao gồm việc trao đổi năng lượng (dưới dạng nhiệt, công) hoặc trao đổi chất.

Nếu nhiệt không thể truyền vào hệ và cũng không thể từ hệ truyền ra ngoài thì hệ là cô lập về nhiệt.

Một hệ không trao đổi gì về năng lượng, cũng không trao đổi chất với bên ngoài là một hệ cô lập. Thể tích của nó phải không đổi, vì mọi biến thiên thể tích đều gắn liền với việc sản ra công chống áp suất ngoài (trừ trường hợp áp suất ngoài bằng không).

Hệ đóng là hệ không trao đổi chất nhưng có thể trao đổi năng lượng với bên ngoài, và thể tích của nó có thể thay đổi. *Hệ mở* là hệ không bị ràng buộc bởi một hạn chế nào, tức là những hệ không cô lập.

c) *Hệ đồng thể và dị thể, đồng nhất và không đồng nhất* : Hệ là đồng thể (homogène) nếu các thuộc tính của nó hoặc không đổi, hoặc thay đổi đều liên tục từ điểm này qua điểm kia, hoàn toàn không có những bề mặt phân chia trong hệ. Bề mặt phân chia là những bề mặt vật lí mà khi đi qua nó thì có sự thay đổi đột biến những thuộc tính vĩ mô nào đó của hệ. Nếu trong hệ có những bề mặt phân chia như thế thì hệ là dị thể (hétérogène). Thí dụ hệ hợp bởi nước lỏng và nước đá là hệ dị thể. Bề mặt phân chia nước lỏng và nước đá là một bề mặt vật lí biểu thị sự đứt đoạn trong những

thuộc tính của nước : khi đi qua nó, tỉ khối của nước thay đổi đột biến (tỉ khối nước lỏng xấp xỉ 1, tỉ khối nước đá xấp xỉ 0,9).

Cần phân biệt những khái niệm đồng thể, dị thể với những khái niệm đồng nhất và không đồng nhất. Hệ đồng nhất là hệ có thành phần như nhau và có các thuộc tính như nhau ở khắp mọi điểm của hệ. Nếu không được như thế thì hệ là *không đồng nhất*.

Hệ đồng nhất bắt buộc phải là hệ đồng thể. Nhưng hệ đồng thể không tất yếu là hệ đồng nhất. Thí dụ khí quyển là một hệ đồng thể, không có bề mặt phân chia, nhưng các thuộc tính của nó như áp suất, tỉ khối, v.v... thay đổi dần theo độ cao : Vậy đó là một hệ không đồng nhất.

d) *Khái niệm pha* : Tập hợp những phần đồng thể giống nhau của một hệ hợp thành một *pha* (hay *tướng*). Nó được giới hạn với những phần khác bằng những bề mặt phân chia. Thí dụ hệ hợp bởi nước lỏng và nước đá có hai pha là pha nước lỏng và pha nước đá (nước đá có thể tồn tại trong hệ dưới dạng một mẫu hay nhiều mẫu, nhưng tất cả các mẫu nước đá (loại I) trong hệ chỉ hợp thành một pha duy nhất).

Pha đơn giản (hay *pha nguyên chất*) chỉ gồm một chất hóa học nguyên chất. Pha chứa hai hay nhiều chất gọi là *pha tạp hợp*, thí dụ dung dịch muối trong nước hoặc hỗn hợp khí.

Một hệ đồng thể bao giờ cũng hợp bởi một pha, pha này có thể là đơn giản hay tạp hợp. Còn hệ dị thể thì chứa ít ra là hai pha.

2. Thuộc tính và trạng thái của hệ

Trạng thái vĩ mô của hệ được xác định bởi tập hợp những thuộc tính vĩ mô độc lập của nó.

a) *Thuộc tính khuếch độ* : là những thuộc tính tỉ lệ thuận với khối lượng, còn *thuộc tính cường độ* thì không có đặc tính đó.

Đối với một hệ đồng nhất, những thuộc tính khuếch độ của nó như thể tích, trọng lượng, năng lượng, entropi v.v... có *cộng tính*, nghĩa là giá trị của chúng đối với toàn bộ hệ bằng tổng giá trị của chúng đối với từng phần của hệ.

Trái lại, những thuộc tính cường độ không có cộng tính. Thuộc nhóm này có nhiệt độ, áp suất, tỉ khối, nồng độ, thể tích riêng, thể tích mol, v.v.. Chỉ thuộc tính cường độ mới là những thuộc tính đặc thù của hệ vì chúng không phụ thuộc vào khối lượng của hệ và là giống nhau đối với toàn bộ hệ cũng như đối với bất kì phần giới nội nào của hệ (đĩ nhiên hệ phải là đồng nhất và ở trạng thái cân bằng).

b) *Tham số*⁽¹⁾ của trạng thái là bất luận thuộc tính nào, khuếch độ hay cường độ, dùng để mô tả trạng thái của hệ.

c) *Trạng thái dừng và trạng thái cân bằng.* Trạng thái dừng là trạng thái trong đó các thuộc tính của hệ không thay đổi theo thời gian. Nếu ngoài ra, trong hệ, không những các thuộc tính của hệ không đổi theo thời gian, mà còn không có một thông lượng dừng nào (dòng nhiệt, dòng chất, v.v.. phân bố không đổi theo thời gian) do những tác dụng từ ngoài gây ra thì hệ được bảo là ở vào trạng thái cân bằng nhiệt động (gọi tắt là trạng thái cân bằng).

Một hệ cô lập, không tương tác với bên ngoài, nếu chưa ở vào trạng thái cân bằng thì theo thời gian, sớm hay muộn, bao giờ cũng tự đi tới trạng thái cân bằng nhiệt động và không khi nào tự nó hệ có thể đi thoát ra khỏi trạng thái này. Luận điểm này được thừa nhận như một tiên đề cơ bản của nhiệt động lực học. Trong hệ còn có những thăng giáng, những sai lệch không lớn đối với trạng thái cân bằng, không làm thay đổi trạng thái cân bằng vĩ mô, do đó trong nhiệt động lực học, người ta bỏ qua.

Nhiệt động lực học nghiên cứu chủ yếu các thuộc tính của những hệ cân bằng. Do đó hệ nhiệt động không phải là bất cứ hệ vĩ mô nào mà là những hệ vĩ mô ở trạng thái cân bằng. Cũng vậy tham số nhiệt động phải là những tham số nào đặc trưng cho hệ ở trạng thái cân bằng của nó.

(1) Tham số thường cũng gọi là thông số (paramètre)

3. Lượng chất

Lượng chất có thể tính ra gam hay ra mol. Mol là lượng chất chứa số tiểu phân (phân tử, nguyên tử hoặc ion) của chất bằng số Avôgađrô N :

$$n = 6,023 \cdot 10^{23}$$

Thí dụ : 1 mol khí hidro H_2 (phân tử) là lượng chất chứa $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ phân tử H_2 , còn 1 mol khí hidro H (nguyên tử tự do) là lượng chất chứa $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ nguyên tử H ; 1 mol ion H^+ là lượng chất chứa $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ ion H^+ . Do đó khi nói đến mol thì cần hiểu theo nội dung vừa trình bày, không hiểu theo nội dung cũ coi mol như đồng nhất với phân tử gam.

4. Áp suất và nhiệt độ

a) *Áp suất* đặc trưng cho lực tương tác của hệ với môi trường bên ngoài. Nó đo bằng lực tác dụng thẳng góc lên đơn vị bề mặt của hệ.

Đơn vị chính thức của áp suất là *niuton trên mét vuông* (N/m^2), đơn vị này bé nên còn dùng những đơn vị *bar, torr, atmôphe kĩ thuật* ;

1 *bar* = $10^5 N/m^2$ (= 10^6 bari ; bari = din/cm^2 là đơn vị CGS về áp suất) ;

1 *torr* (lấy tên Torricelli) = 1mmHg là áp suất một cột thủy ngân cao 1mm có khối lượng riêng $13,595g/cm^3$ ở $0^\circ C$ trong trọng trường có gia tốc $980,665cm/s^2$.
Tính ra N/m^2 sẽ được : 1 torr = 1mmHg = $133,3 N/m^2$.

1 *atmôphe kĩ thuật*, kí hiệu là *at*, là áp suất bằng $9,81 \cdot 10^4 N/m^2 = 0,981$ bar.

Atmôphe vật lí (thường chỉ gọi là atmôphe) kí hiệu là *atm* là đơn vị ngoài bảng, được dùng phổ biến trong nhiệt động lực hóa học.

1 *atm* (vật lí) = 760 mmHg = $1,013 \cdot 10^5 N/m^2 = 1,013$ bar = 1,135 *at* (kĩ thuật).

b) *Nhiệt độ* là độ đo cường độ chuyển động nhiệt của các phân tử chứa trong vật, nó xác định chiều truyền nhiệt. Thực nghiệm cho biết khi hai vật có nhiệt độ khác nhau tiếp xúc nhau, nhiệt sẽ truyền từ vật nóng sang vật lạnh cho tới khi nhiệt độ của hai vật trở thành bằng nhau, sự san bằng nhiệt độ đó dẫn hệ tới trạng thái cân bằng

nhiệt. Cân bằng nhiệt động luôn luôn bao hàm cân bằng nhiệt : tất cả các phần khác nhau của hệ cân bằng phải có cùng nhiệt độ như nhau ; ngoài ra nếu hệ tiếp xúc với bên ngoài qua một vỏ dẫn nhiệt thì hệ cũng phải cân bằng nhiệt với bên ngoài.

Độ Kenvin (K) là đơn vị nhiệt độ theo nhiệt giai (thang nhiệt độ) tuyệt đối nhiệt động lực trong đó giá trị 273,16K (chính xác) được gán cho nhiệt độ điểm ba của nước. Nhiệt độ 0°C (bách phân Xenxiuxơ) ứng với 273,15K. Nhiệt độ K và $t^{\circ}\text{C}$ liên hệ với nhau theo phương trình :

$$T = t + 273,15$$

5. Quá trình

a) *Quá trình nhiệt động* là mọi biến đổi xảy ra trong hệ mà có liên quan với sự biến thiên dù chỉ một tham số trạng thái của hệ.

b) *Quá trình đóng* hay *chu trình* là quá trình trong đó hệ đi từ một trạng thái đầu, chịu một loạt biến hóa rồi lại trở về trạng thái đầu. *Quá trình mở* là quá trình trong đó trạng thái đầu và cuối của hệ là khác nhau.

c) *Quá trình cân bằng* hay *gần tĩnh*. Phương pháp nhiệt động chỉ áp dụng chặt chẽ cho *quá trình cân bằng*, tức là *quá trình cấu tạo bởi một dãy liên tục những trạng thái cân bằng* (đanh từ của Duhem). Chính xác hơn, *quá trình cân bằng* là *quá trình mà trong suốt thời gian diễn biến của nó, trong hệ lúc nào cũng chỉ có những sai lệch vô cùng nhỏ so với trạng thái cân bằng*. Nếu không được như thế thì quá trình là *không cân bằng*.

Từ trên suy ra *tính hai chiều* của quá trình cân bằng bởi vì trạng thái cân bằng có thể chịu những sự chệch vô cùng nhỏ sang phía này hay phía kia khi chỉ làm thay đổi vô cùng ít những điều kiện cân bằng. Nói cách khác, khả năng của quá trình cân bằng diễn ra theo chiều thuận hay theo chiều nghịch là như nhau.

Trong quá trình cân bằng, những tham số nào của hệ mà không phải là được giữ cố định thì chỉ có thể biến thiên vô cùng chậm về

mặt vật lí. Vì thế quá trình cân bằng còn gọi là *gần tĩnh* hay *hầu tĩnh* (danh từ của Caratêôđôry).

Khái niệm về quá trình cân bằng thống nhất những khái niệm đối kháng là quá trình và cân bằng. Khái niệm đó vừa là mâu thuẫn lại vừa rất đạt, rất phong phú. Qua khái niệm đó, ta nhận thức được khả năng áp dụng nhiệt động lực học, khoa học về *trạng thái* cân bằng, cho những quá trình, tức là cho *những biến đổi* của hệ.

d) *Quá trình thuận nghịch và không thuận nghịch.* Quá trình $1 \rightarrow 2$ gọi là *thuận nghịch* nếu có thể thực hiện được quá trình ngược $2 \rightarrow 1$ đi qua đúng mọi trạng thái trung gian như lần đi thuận sao cho *khi hệ trở về trạng thái đầu thì không còn tồn tại một biến đổi* nào trong chính hệ cũng như ở môi trường xung quanh. Nếu không được như thế thì quá trình là *không thuận nghịch*.

Bất luận quá trình nào mà có ma sát thì đều là không thuận nghịch, bởi vì trong sự ma sát, một phần công chuyển thành nhiệt. Những bề mặt cọ sát vào nhau nóng lên và nhiệt khuếch tán ra xung quanh. Nếu không tiêu thụ công của một vật khác thì không thể nào chuyển được nhiệt này trở về những bề mặt cọ sát để lại biến nó hoàn toàn ra công.

Trong nhiệt động lực học, quá trình thuận nghịch chỉ có thể là quá trình cân bằng. Thực vậy, quá trình cân bằng có liên quan với cân bằng không những trong hệ mà cả trên biên giới của hệ với môi trường xung quanh. Do đó nếu hệ thực hiện quá trình cân bằng theo chiều thuận rồi theo chiều nghịch bằng cách đi qua cũng những trạng thái cân bằng (chính xác là vô cùng gần những trạng thái cân bằng) như ở lần đi thuận, nhưng theo trình tự ngược thì rõ ràng là không những hệ mà cả môi trường xung quanh cũng trở về đúng trạng thái đầu và kết quả là không còn tồn tại một biến đổi nào ở hệ cũng như ở môi trường xung quanh. Như vậy, tính thuận nghịch là một thuộc tính của quá trình cân bằng.

Đối với những quá trình nghiên cứu trong giáo trình này, những thuật ngữ quá trình cân bằng, gần tĩnh và thuận nghịch được dùng đồng nghĩa với nhau.

Chú ý rằng những khái niệm đó chỉ là sự trừu tượng hóa. *Những quá trình thực bao giờ cũng là không thuận nghịch ở mức độ lớn hay nhỏ vì trong thực tế bao giờ cũng có ma sát và trao đổi nhiệt.*

Cần phân biệt khái niệm thuận nghịch nhiệt động với khái niệm thuận nghịch dùng cho phản ứng hóa học. Trong hóa học, phản ứng thuận nghịch là loại phản ứng gồm hai phản ứng đơn giản hơn, một phản ứng thuận và một phản ứng nghịch, xảy ra đồng thời và ngược chiều nhau. Phản ứng thuận nghịch mỗi lúc là kết quả tổng hợp của hai phản ứng thuận nghịch đó. Tùy theo điều kiện, một trong hai chiều thuận hay nghịch có thể chiếm ưu thế và phản ứng thuận nghịch tổng quát sẽ diễn ra theo chiều đó cho đến khi đạt tới trạng thái cân bằng hóa học. Trong điều kiện diễn biến thông thường của nó, phản ứng thuận nghịch hóa học là một quá trình không thuận nghịch nhiệt động. Một phản ứng thuận nghịch hóa học sẽ chỉ đồng thời là thuận nghịch nhiệt động nếu tính thuận nghịch này được bảo đảm bằng những điều kiện đặc biệt, thí dụ như khi tiến hành phản ứng trong một nguyên tố Ganvani (pin điện) có sức điện động chỉ khác sức điện động ngược chiều tác dụng từ ngoài vào nó một lượng vô cùng nhỏ sao cho quá trình trong nguyên tố Ganvani lúc nào cũng diễn ra một cách gần tĩnh và bất cứ lúc nào cũng có thể làm đảo ngược chiều của quá trình bằng cách làm thay đổi vô cùng ít sức điện động bên ngoài.

Nói chung, về nguyên tắc, *có thể tiến hành nhiều quá trình một cách thuận nghịch nhiệt động.* Muốn vậy, cần phải tránh mọi sự mất nhiệt do ma sát, ngoài ra quá trình phải diễn ra vô cùng chậm về mặt vật lý sao cho mọi tác dụng lúc nào cũng cân bằng với tác dụng đối kháng của chúng (chính xác là chỉ khác nhau vô cùng ít). Xem thí dụ về công giãn nở ở đoạn 12. Dưới đây là một thí dụ khác.

Thí dụ muốn nấu nóng một cốc nước từ nhiệt độ T_1 lên T_2 . Nếu đặt ngay cốc nước lên bếp điện thì cách nấu này là cân bằng không thuận nghịch vì nó ứng với sự trao đổi nhiệt trực tiếp giữa những vật có một hiệu nhiệt độ hữu hạn: nhiệt độ bếp điện cao hơn nhiệt độ cốc nước rất nhiều và phần nước ở sát bếp điện nóng hơn ở những điểm khác, do đó không bảo đảm được cân bằng nhiệt mỗi lúc ở khắp mọi điểm trong hệ (cốc nước) với nguồn nhiệt (bếp điện).

Để nấu nóng một cách thuận nghịch từ T_1 đến T_2 thì phải đặt cốc nước trong máy điều nhiệt có nhiệt độ $T_1 + dT$, ở đây dT chỉ một phần rất nhỏ của một độ, thì

dự $1/100$ của 1° . Sau khi cốc nước cân bằng nhiệt với máy điều nhiệt và đã hấp thụ một nhiệt lượng δQ rất nhỏ, mới điều chỉnh máy điều nhiệt để nhiệt độ của nó trở thành $T_1 + 2dT$. Sau khi cốc nước cân bằng nhiệt ở nhiệt độ này, lại điều chỉnh máy điều nhiệt để nó có nhiệt độ $T_1 + 3dT$, v.v... cứ như thế cho đến khi nào đạt tới nhiệt độ T_2 .

Nếu muốn làm nguội cốc nước từ T_2 đến T_1 thì cũng làm như vậy nhưng theo trình tự ngược. Dĩ nhiên, ở cả hai lần, nấu nóng và làm nguội, nếu dT càng nhỏ thì quá trình càng gần với điều kiện thuận nghịch lí tưởng.

Rõ ràng là cách làm như thế chỉ có thể có trong tưởng tượng.

Nhưng không phải vì thế mà các quá trình thuận nghịch hay cách tiến hành thuận nghịch không đáng để ta nghiên cứu. Trái lại, việc nghiên cứu lí thuyết những quá trình ấy có tầm quan trọng rất lớn.

Nói chung, những kết luận do nhiệt động lực học thu được đối với những quá trình thuận nghịch đóng vai trò như là những *định lí giới hạn* mà từ đó có thể tiên liệu cần phải tiến hành những quá trình thực của hệ như thế nào để được kết quả tốt nhất. Thí dụ, chỉ trong điều kiện thuận nghịch nhiệt động, công do hệ sản ra mới là lớn nhất (công cực đại).

e) *Một số dạng quá trình nhiệt động thường gặp* : Dù đóng hay mở, thuận nghịch hay không, quá trình ở nhiệt độ không đổi gọi là *đẳng nhiệt*, ở áp suất không đổi gọi là *đẳng áp*, ở thể tích không đổi gọi là *đẳng tích*. Quá trình *đoạn nhiệt* là quá trình trong đó hệ không nhận nhiệt và cũng không nhường nhiệt cho bên ngoài ($\delta Q = 0$).

6. Hàm trạng thái của hệ

a) Một đại lượng nhiệt động là *hàm của trạng thái của hệ* nếu biến thiên của đại lượng đó chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ, không phụ thuộc vào cách tiến hành quá trình, đặc biệt không phụ thuộc vào việc quá trình đã thực hiện thuận nghịch hay không.

b) Nói chung, *tất cả các tham số trạng thái của hệ đều là những hàm trạng thái của hệ* vì những tham số đó chỉ đặc trưng cho trạng

thái đang xét của hệ. Do đó khi hệ chuyển từ trạng thái đầu sang trạng thái cuối, biến thiên của những tham số trạng thái của hệ chỉ phụ thuộc vào những trạng thái đó, không phụ thuộc vào các trạng thái trung gian.

Một biến thiên hữu hạn của một tham số trạng thái x trong quá trình được ghi là $\Delta x = x_2 - x_1$, trong đó x_1 và x_2 là giá trị của x ở trạng thái đầu và cuối.

Một biến thiên vô cùng bé của tham số trạng thái x sẽ ghi là dx hoặc δx .

Nếu hệ đi từ một trạng thái đầu, rồi lại trở về trạng thái đầu, nghĩa là thực hiện một *chu trình* thì tới cuối chu trình nó lại đạt được những thuộc tính mà nó có ở trạng thái đầu. Như vậy *đối với toàn bộ chu trình, biến thiên của bất kì tham số trạng thái nào cũng đều bằng không.*

c) Có những đại lượng không phải là hàm trạng thái của hệ trong trường hợp chung. Đặc biệt, nhiệt lượng Q do hệ nhận được và công A do hệ sản ra không những phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối của hệ mà còn phụ thuộc vào cách tiến hành quá trình. Chúng đặc trưng cho quá trình chứ không phải là thuộc tính (hàm trạng thái) của hệ. Ta quy ước dùng kí hiệu δ để chỉ những lượng vô cùng nhỏ của những đại lượng nào không phải là hàm trạng thái của hệ, thí dụ δQ hoặc δA và dành kí hiệu vi phân d hoặc ∂ cho những biến thiên vô cùng nhỏ của những tham số là hàm trạng thái của hệ, thí dụ dT , dp , dV v.v... (Chú ý không nhầm với kí hiệu biến phân δ , kí hiệu này có thể dùng cho mọi đại lượng bất kì).

7. Năng lượng

a) *Định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng.* Khái niệm năng lượng gắn liền mật thiết với khái niệm vận động. Chủ nghĩa duy vật biện chứng dạy rằng vận động là hình thái tồn tại của vật chất. Không thể quan niệm vật chất tách rời vận động cũng như không thể quan niệm vận động tách rời vật chất.

Năng lượng chính là độ đo vận động các vật chất trong mọi biến đổi của nó từ dạng này sang dạng khác. Độ đo ở đây cần được hiểu theo nghĩa triết học đầy đủ, tức là đại lượng đặc trưng cho cả hai mặt định tính và định lượng của hiện tượng. Hai mặt này được thể hiện trong định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng. Mặt định lượng là ở chỗ khẳng định rằng năng lượng của hệ không thể sinh ra hay mất đi, chỉ có thể chuyển từ dạng này sang dạng khác theo những tỉ lệ tương đương hoàn toàn xác định về mặt số lượng.

Định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng còn có mặt định tính, mặt chất, do Ăngghen chỉ ra trong *Phép biện chứng của tự nhiên*. Ăngghen nhấn mạnh rằng mặt chất của định luật đó mới thật là đặc biệt quan trọng. Sự khám phá ra mặt chất đó là một trong những công lao lớn nhất mà Ăngghen đã đóng góp cho khoa học. Vì năng lượng là độ đo vận động của vật chất nên mặt chất đó của định luật cũng biểu thị tính không thể tiêu diệt được và tính không thể sinh ra của vận động vật chất, tính có thể chuyển hóa vô tận của vận động vật chất từ dạng này sang dạng khác. Như vậy, định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng là một trong những định luật chung nhất của tự nhiên. Ăngghen xem định luật đó là sự xác nhận những luận điểm cơ bản của chủ nghĩa duy vật biện chứng, là chủ nghĩa thừa nhận tính có trước của vật chất với các thuộc tính không thể hủy diệt của nó.

b) *Nội năng của hệ*. Thường trong nhiệt động lực học, không xét chuyển động của hệ, mà xét toàn bộ hệ và biến thiên thế năng của hệ trong chuyển động đó, nên năng lượng của hệ là *nội năng* của nó.

Nếu hệ là một pha (khí, lỏng hoặc tinh thể), nội năng của hệ, xét theo quan điểm động học phân tử, gồm có :

- 1) động năng về chuyển động phân tử của hệ, bao gồm chuyển động tịnh tiến và chuyển động quay của các phân tử của hệ ;
- 2) năng lượng tương tác giữa các phân tử ;
- 3) năng lượng dao động của các nguyên tử và nhóm nguyên tử chứa trong phân tử ;