

# Chương 9

## Nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học

Bài giảng Vật lý đại cương

Tác giả: PGS. TS Đỗ Ngọc Uẩn

Viện Vật lý kỹ thuật

Trường ĐH Bách khoa Hà nội

## §1. Những hạn chế của nguyên lý thứ I NĐLH

- Không xác định chiều truyền *tự nhiên* của nhiệt:

Nhiệt truyền *tự nhiên* từ vật nóng hơn sang vật lạnh hơn. Không có quá trình tự nhiên ngược lại.

- Không xác định chiều chuyển hoá tự nhiên của năng lượng: Thế năng tự nhiên biến thành động năng rồi thành nhiệt toả ra,

Không có quá trình tự nhiên ngược lại:

Nhiệt → Động năng → Thế năng.

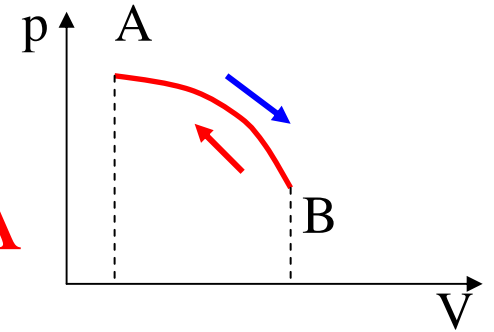
. Tuy nhiên các quá trình ngược lại trên đều thoả mãn nguyên lý thứ nhất nhiệt động lực học

- Không đánh giá được chất lượng nhiệt
- Không phân biệt khác nhau giữa công và nhiệt.

## §2. Quá trình thuận nghịch và quá trình không thuận nghịch

### 1. Định nghĩa

a. Quá trình  $A \rightarrow B \rightarrow A$  là thuận nghịch nếu quá trình ngược  $B \rightarrow A$



hệ cũng đi

qua các trạng thái trung gian như trong quá trình thuận  $A \rightarrow B$ ; Suy ra:

” Hệ chỉ có thể trở về trạng thái cân bằng  $\rightarrow$  QT thuận nghịch là QT cân bằng  $\rightarrow A'_{\text{thuận}} = A_{\text{nghịch}}$ ,

$$Q_{\text{thuận}} = Q'_{\text{nghịch}}$$

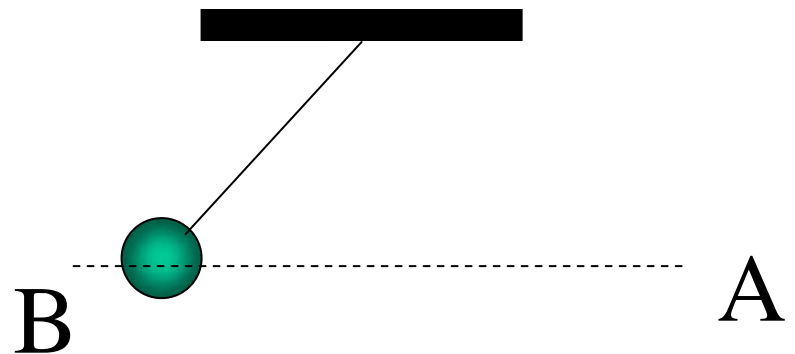
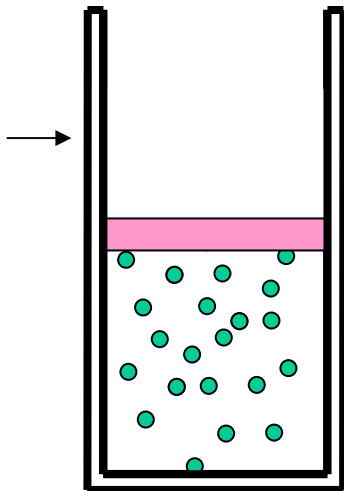
• Hệ trở về trạng thái ban đầu, *môi trường xung quanh không biến đổi.*

b. **QT không thuận nghịch**: Sau khi thực hiện QT thuận và QT nghịch đưa hệ về trạng thái ban đầu thì *môi trường xung quanh bị biến đổi*.

## 2. THÍ DỤ:

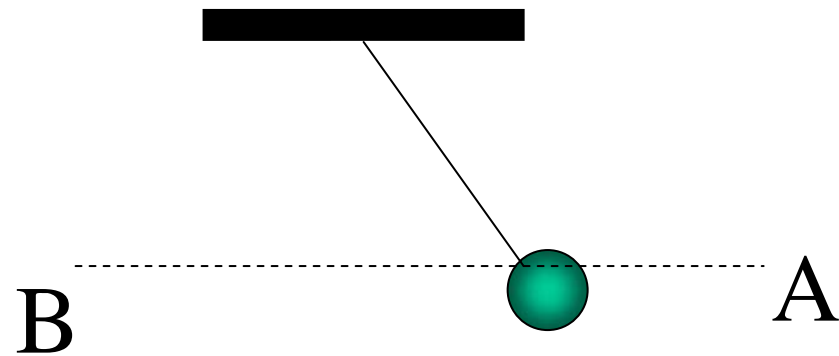
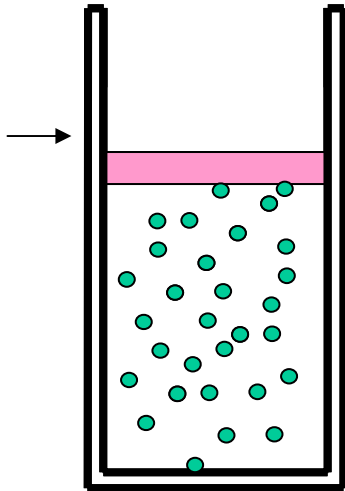
Quá trình **giãn đoạn nhiệt vô cùng chậm**: **QTTN**

- Dao động của con lắc **không ma sát** có nhiệt độ bằng nhiệt độ bên ngoài: **QTTN**



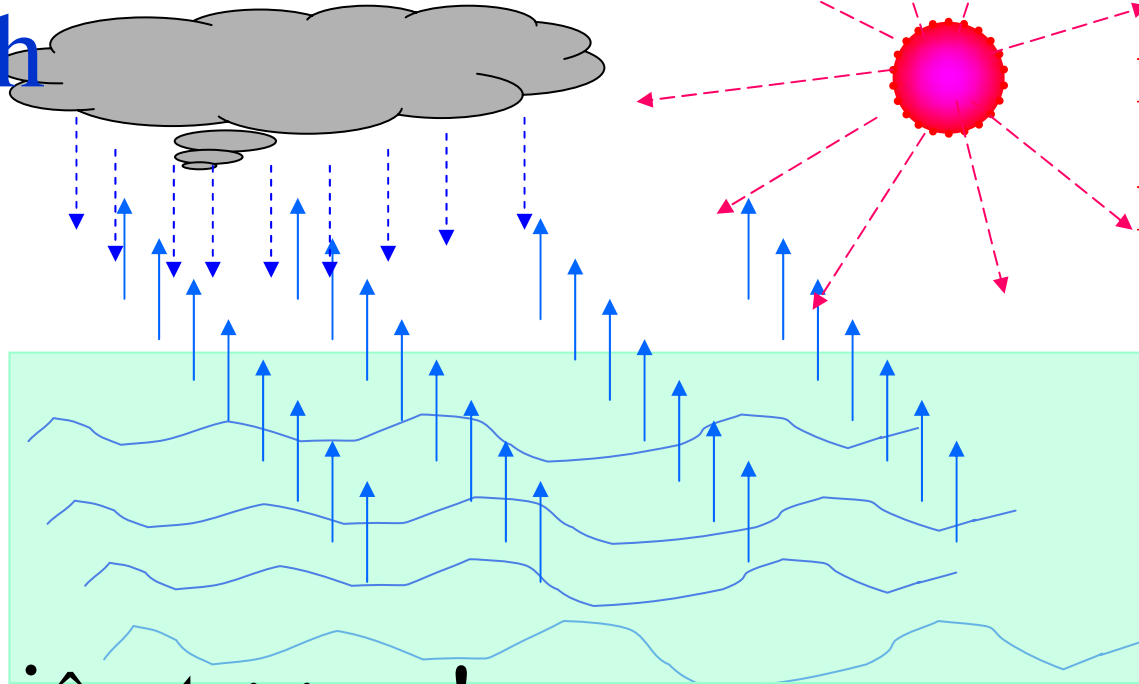
## Các quá trình không thuận nghịch

- Các quá trình có ma sát: Không TN
- Truyền nhiệt từ vật nóng  $\rightarrow$  vật lạnh: Không TN
- QT giãn khí trong chân không: Không TN



# §3. Nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học

nguồn lạnh



nguồn  
nóng

- Mô tả hiện tượng !
- Có mấy nguồn nhiệt ?
- Có phải là một động cơ ?
  - Khi nào nó chấm dứt hoạt động ?

**1. ĐỘNG CƠ NHIỆT:** Máy  
**biến nhiệt thành công:** ĐC hơi  
 nước, ĐC đốt trong.

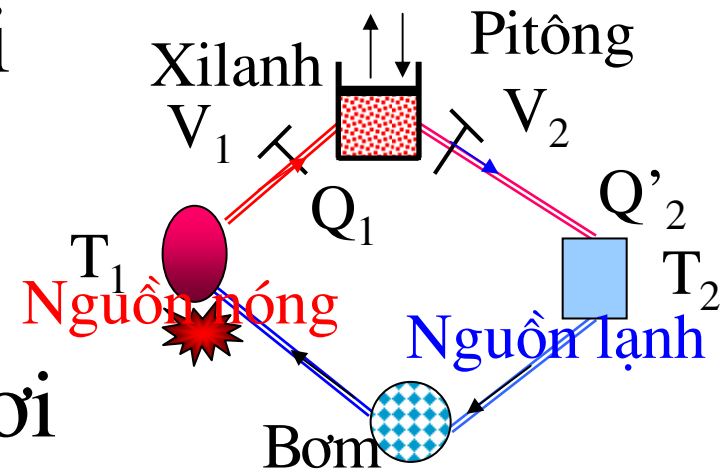
**Tác nhân:** chất vận chuyển (hơi  
 nước, khí...) biến nhiệt thành  
 công: **Tuần hoàn**

**Hiệu suất của động cơ nhiệt:**

Sau một chu trình:  $\Delta U = -A' + Q_1 - Q'_2 = 0$

$\rightarrow A' = Q_1 - Q'_2$

$$\eta = \frac{A'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q'_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q'_2}{Q_1}$$



$$\eta = \frac{A'}{Q_1}$$

## 2. Phát biểu nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học

**a. Phát biểu của Clausius:** *Nhiệt không thể tự động truyền từ vật lạnh hơn sang vật nóng hơn.*

**b. Phát biểu của Thompson:** *Một động cơ không thể sinh công, nếu nó chỉ trao đổi nhiệt với một nguồn nhiệt duy nhất.*

**c. Ý nghĩa:** Không thể chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại hai: lấy nhiệt chỉ từ 1 nguồn (T thấp như nước biển) để sinh công.

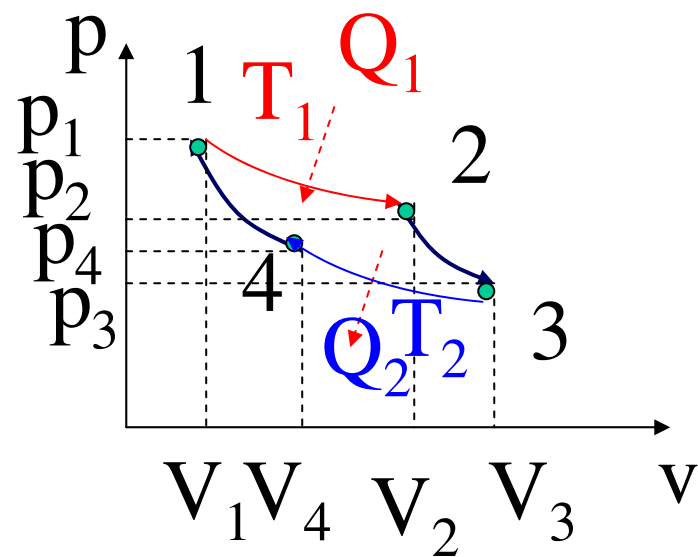
**Chất lượng nhiệt:** T càng cao, chất lượng càng cao



## §4. Chu trình Carnot

1. Chu Trình Carnot thuận  
nghịch gồm 4 quá trình TN:

~ Giãn đẳng nhiệt:  $T_1 = \text{const}$ ,  
 $1 \rightarrow 2$ , nhận  $Q_1$  từ nguồn nóng.

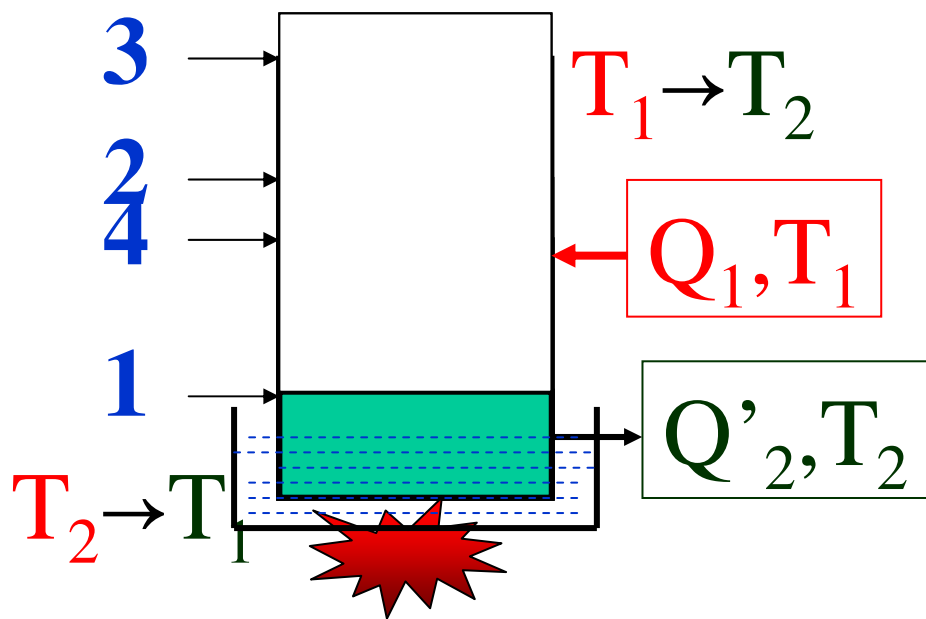


^ Giãn đoạn nhiệt:  $2 \rightarrow 3$ , Nhiệt độ giảm  $T_1 \rightarrow T_2$

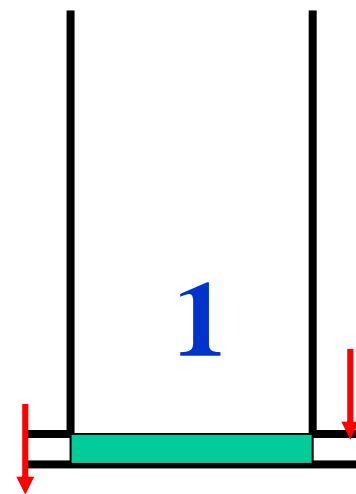
^ Nén đẳng nhiệt:  $T_2 = \text{const}$ ,  $3 \rightarrow 4$ , thải  
 $Q_2$  (làm nguội)

~ Nén đoạn nhiệt:  $4 \rightarrow 1$ , nhiệt độ tăng:  $T_2 \rightarrow T_1$

# Chu Trình Carnot thuận nghịch



# Chu Trình trong động cơ hơi nước



- Trong chu trình thuận **12341** hệ nhận nhiệt  $Q_1$  từ nguồn nóng, **sinh công  $A'$**  và thải nhiệt  $Q_2'$  vào nguồn lạnh.  $\rightarrow$  Động cơ nhiệt.

. Trong chu trình nghịch **14321** hệ nhận công **lấy nhiệt** (làm lạnh) từ nguồn lạnh và thải nhiệt vào nguồn nóng.  $\rightarrow$  Máy làm lạnh.

**b. Hiệu suất  $\eta_c$  trong chu trình Carnot thuận nghịch**

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1} \quad \text{Cần tính } Q_1 \text{ và } Q_2'$$

Giãn đẳng nhiệt  $1 \rightarrow 2$  có:  $Q_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

Nén đẳng nhiệt 3  $\rightarrow$  4 có:

$$Q'_2 = -Q_2 = -\frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \Rightarrow Q'_2 = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\Rightarrow \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Trong QT đoạn nhiệt 2  $\rightarrow$  3

$$\text{có: } T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$\text{và } 4 \rightarrow 1 \text{ có } T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

- Hiệu suất chu trình Carnot TN với tác nhân là khí lý tưởng chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nguồn nóng và nguồn lạnh.

0 Hệ số  
làm lạnh:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q'_1 - Q_2}$$

$$\varepsilon_{cN} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

## §5. Định lý Carnot, hiệu suất cực đại của động cơ nhiệt

### 1. ĐỊNH LÝ CARNOT

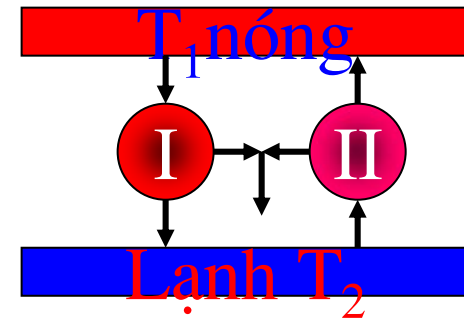
**a. Phát biểu:** *Hiệu suất động cơ nhiệt thuận nghịch chạy theo chu trình Carnot với cùng nguồn nóng và nguồn lạnh, đều bằng nhau và không phụ thuộc vào tác nhân cũng như cách chế tạo máy:  $\eta_I = \eta_{II}$*

*Hiệu suất của động cơ không thuận nghịch nhỏ hơn hiệu suất của động cơ thuận nghịch.*

$$\eta_{\text{KTN}} < \eta_{\text{TN}}$$

b. Chứng minh  $\eta_I = \eta_{II}$ :

$$\eta_I = 1 - \frac{Q'_{2I}}{Q_{1I}} = \frac{A'_I}{Q_I} \text{ và } \eta_{II} = 1 - \frac{Q'_{2II}}{Q_{1II}} = \frac{A'_{II}}{Q_{II}}$$



Ghép hai động cơ với nhau, **động cơ II chạy theo chiều ngược**: nhận công  $A'_{II}$  từ động cơ I, nhận nhiệt từ nguồn lạnh  $T_2$ , thải nhiệt vào nguồn nóng  $T_1$ .

$$\eta_I > \eta_{II} \Rightarrow Q'_{2I} < Q'_{2II} \Rightarrow A'_I > A'_{II}$$

Ta có:  $A'_I - A'_{II} = A' > 0 \Rightarrow I + II =$  **động cơ vĩnh cửu**.

Cũng tương tự khi  $\eta_I < \eta_{II}$ . Vô lý. Vậy:  $\eta_I = \eta_{II}$

c. Chứng minh  $\eta_{KTN} < \eta_{TN}$ :

Giả sử **II là KTN** ngoài nhiệt nhà cho nguồn lạnh còn nhiệt vô ích  $\rightarrow Q'_{2II} > Q'_{2I} \Rightarrow \eta_{II} < \eta_I$

## 2. Hiệu suất cực đại của động cơ nhiệt:

Hiệu suất của động cơ **thuận nghịch bất kì** luôn nhỏ hơn hiệu suất của động cơ đó chạy theo **chu trình carnot thuận** nghịch với cùng 2 nguồn nhiệt và tác nhân:

$$\eta_{\text{KTN}} < \eta_{\text{TN}} < \eta_{\text{TNCarnot}}$$
$$1 - \frac{Q_2'}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \left\| \begin{array}{l} \text{Dấu = ứng với chu trình} \\ \text{Carnot thuận nghịch.} \end{array} \right.$$

Dấu < ứng với chu trình Carnot KTN

Hiệu suất của động cơ chạy theo chu trình **Carnot thuận nghịch** là **hiệu suất cực đại**.

### 3. KẾT LUẬN:

a. Hiệu suất cực đại luôn nhỏ hơn 1, vì  $T_2 \neq 0K$  &  $T_1 \ll \infty$ .  $\eta_{\max} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$   
Với  $T_2 = 293K$

$T_1K$	373	673	1073	1273	2273
$\eta_{\max}$	0,21	0,56	0,73	0,77	0,81

b. Nhiệt không thể biến hoàn toàn thành công:

$$A'_{\max} = \eta_{\max} \cdot Q_1 \Rightarrow A'_{\max} < Q_1.$$

c. Phương hướng nâng cao HS động cơ nhiệt:

Tăng  $\Delta T \rightarrow (T_1 \uparrow \& T_2 \downarrow)$ ; Giảm ma sát

d. Chất lượng nguồn nhiệt: Nguồn nhiệt có nhiệt độ cao hơn thì chất lượng tốt hơn.



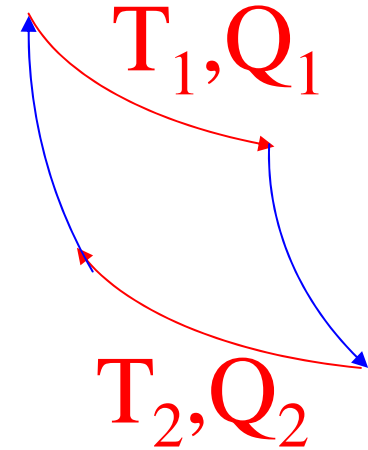
## §6. Biểu thức định lượng (Toán học) của nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học

### 1. Đối với chu trình Carnot:

$$1 - \frac{Q_2'}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_2'}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow -\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$



Dấu = ứng với CT Carnot thuận nghịch

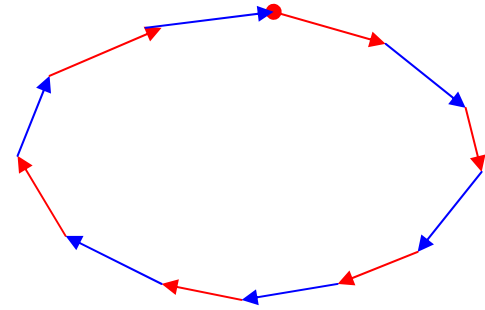
Dấu < ứng với CT Carnot Không TN

2. Đối với chu trình nhiều nguồn nhiệt  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$  nhiệt độ  $T_1, T_2, \dots, T_n$  (gồm các quá trình đẳng nhiệt và đoạn nhiệt liên tiếp nhau)

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Các quá trình rất ngắn thì:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$



*Đây là biểu thức định lượng của nguyên lý hai NĐLH được gọi là Bất đẳng thức Clausius:*

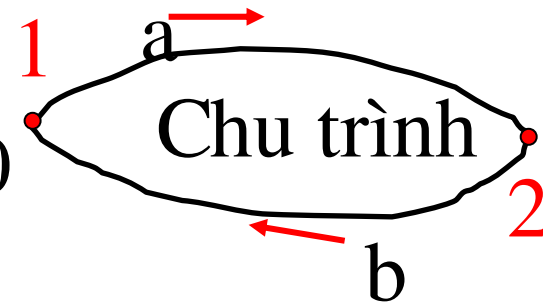
Tích phân Clausius  $\oint \frac{\delta Q}{T}$  đối với một chu trình không thể lớn hơn không.

# §7. Hàm entropi và nguyên lý tăng entropi

## 1. TÍCH PHÂN CLAUSIUS THEO QUÁ TRÌNH

THUẬN NGHỊCH:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{hay} \quad \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0$$



QT thuận  
nghịch:

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{1b2} \frac{-\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}$$

Tích phân Clausius theo các quá trình thuận  
nghịch từ trạng thái 1  $\rightarrow$  2 không phụ thuộc  
vào quá trình biến đổi mà chỉ phụ thuộc vào  
trạng thái đầu và trạng thái cuối của quá trình.

## 2. HÀM ENTRÔPI:

$$\int_{1 \times 2} \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 = \Delta S$$

$S_1, S_2$  - giá trị tích phân Clausius tại các trạng thái 1, 2.

→  $S$  - Hàm entropi của hệ.

$S$  là hàm trạng thái

→ vi phân toàn phần:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \rightarrow S = S_0 + \int_{S_0}^S \frac{\delta Q}{T}$$

$S_0 = 0$  tại 0K.

• T/c cộng của entropi  $S_{\text{hệ}} = \text{Tổng } S_{\text{các phân hệ}}$

- Đối với quá trình không thuận nghịch:

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} < \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$$

**0 Tích phân Clausius** theo một quá trình không thuận nghịch từ trạng thái 1  $\rightarrow$  2 nhỏ hơn độ biến thiên entropi của hệ trong quá trình đó.

### 3. NGUYÊN LÝ TĂNG ENTRÔPI:

Quá trình không thuận nghịch

$$\int_{1a2b1} \frac{\delta Q}{T} < 0 \Rightarrow \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} < 0 \Rightarrow \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{1b2} \frac{-\delta Q}{T} < 0$$

**Nguyên lý tăng entropi:**

Trong hệ cô lập

$$\delta Q = 0$$

(2) Dấu = ứng với QT thuận nghịch

$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$  Dấu > ứng với QT không Th nghịch

Â Đây là biểu thức định lượng NL hai

(1) NĐLH viết dưới dạng hàm entropi

• Quá trình Th nghịch:  $\Delta S=0$  (entrôpi không đổi)

• Quá trình không Th ngh:  $\Delta S>0$  (entrôpi tăng)

• Trong thực tế các quá trình là không thuận

**ngịch:** *Trong hệ cô lập các quá trình nhiệt động lực luôn xảy ra theo chiều entropi tăng*

• Hệ cô lập thực không thể 2 lần qua cùng một trạng thái. Quá trình chấm dứt thì S đạt cực đại và hệ ở trạng thái cân bằng

**Ví dụ** \* Hệ gồm 2 vật với  $T_1$  và  $T_2$ :

$Q_2$  - Vật 2 nhận

$Q_1 = -Q_2 < 0$  vật 1 thải

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = -\frac{\delta Q_2}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2}$$

$$dS = \delta Q_2 \left( -\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} > 0$$

• Vật nhận nhiệt (2) phải có nhiệt  $T_2$  độ thấp hơn:  $T_1 > T_2$

• Nguyên lý tăng entropi **tương đương** với nguyên lý 2 nhiệt động lực học

**\*Hiệu suất cực đại:** Chu trình TN

$$\Delta S_2 + \Delta S_1 = 0$$

$\Delta Q_1$  nhả từ nguồn nóng  $\rightarrow S_1$

$\Delta Q_2$  nguồn lạnh nhận  $\rightarrow S_2$

$$= \frac{\Delta Q_2}{T_2} - \frac{\Delta Q_1}{T_1} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta Q_2 = \frac{T_2}{T_1} \Delta Q_1$$

$$A' = \Delta Q_1 - \Delta Q_2 \Rightarrow \eta_{\max} = \frac{A'}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

## 4. THUYẾT CHẾT NHIỆT VĨ TRỤ VÀ SAI LẦM CỦA NÓ:

**\* Clausius** coi vĩ trụ là hệ cô lập và áp dụng nguyên lý 2 cho toàn vĩ trụ: Khi S tăng đến cực đại vĩ trụ ở trạng thái cân bằng  $\rightarrow$  chết



- Sai lầm của Clausius:
  - a. Áp dụng hệ cô lập trên trái đất cho toàn vũ trụ vô hạn
  - b. Mâu thuẫn với ĐL bảo toàn biến hoá năng lượng
  - c. Vũ trụ biến đổi không ngừng: Sao chết, sao mới, vùng nhiệt độ cao biến đổi entropi giảm.
  - d. Những thăng giáng lớn trong vũ trụ (Boltzmann)
  - c. Không tính đến trường hấp dẫn vũ trụ. Thuyết vụ nổ Big Bang: entropi tăng đúng theo nguyên lý 2.

## 5. ĐỘ BIẾN THIÊN ENTRÔPI CỦA KHÍ LÝ TƯỞNG

$$1(p_1 V_1 T_1) \rightarrow 2(p_2 V_2 T_2) \rightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

a. Quá tr đoạn nhiệt:  $\delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow S_1 = S_2$

b. Quá trình đẳng nhiệt:  $T = \text{const} \Rightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T}$

c. Quá trình thuận nghịch bất kỳ:

Nguyên lý I:  $\delta Q = dU - \delta A$        $dU = \frac{m}{\mu} C_V dT$

$$\delta A = -pdV = -\frac{m}{\mu} RT \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \left( \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V} \right)$$

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad T = \frac{pV\mu}{mR} \quad \text{và}$$

$$R = C_P - C_V$$

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{m}{\mu} (C_P - C_V) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + \frac{m}{\mu} C_P \ln \frac{V_2}{V_1}$$

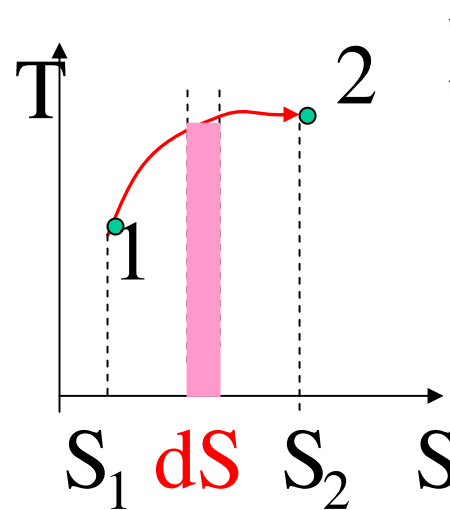
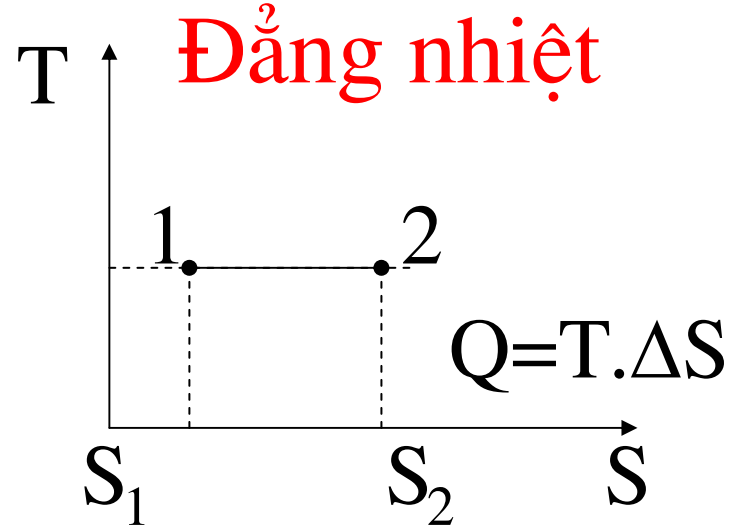
Đối với quá trình đẳng áp:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_P \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Đối với quá trình đẳng tích:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{p_2}{p_1}$$

## 6. ĐỒ THỊ ENTRÔPI, TÍNH Q:



$$Q = \int_1^2 \delta Q = \int_{S_1}^{S_2} T dS$$

## 7. Ý NGHĨA CỦA NGUYÊN LÝ NĐH II VÀ ENTRÔPI:

- Nhiệt **không thể truyền từ vật lạnh hơn sang vật nóng hơn**. Khi  $T_1 = T_2$  hệ cân bằng không thể trở về trạng thái không cân bằng. Hệ không qua 1 trạng thái 2 lần.

- Trạng thái vĩ mô = tổng hợp các trạng thái vi mô → Nhiều khả năng.

**w-xác suất nhiệt động của trạng thái vĩ mô.**

Theo Boltzmann  **$S = k \cdot \ln w$** ; k- hằng số Boltzmann

- Entropi là một hàm trạng thái đặc trưng cho **mức độ hỗn loạn** các phân tử.
- không đo trực tiếp được entropi.
- **$T \uparrow S \uparrow$**  : (Rắn → lỏng → khí),
- Nếu  **$T \downarrow S \downarrow$**  : (Khí → lỏng → rắn).
- Trong hệ **cô lập  $\Delta S \geq 0$** . Khi  $\Delta S = 0$  hệ ở trạng thái cân bằng

## 7. ĐỊNH LÝ NERNST

*Khi nhiệt độ tuyệt đối tiến tới 0, entropi của bất cứ vật nào cũng tiến tới 0:*

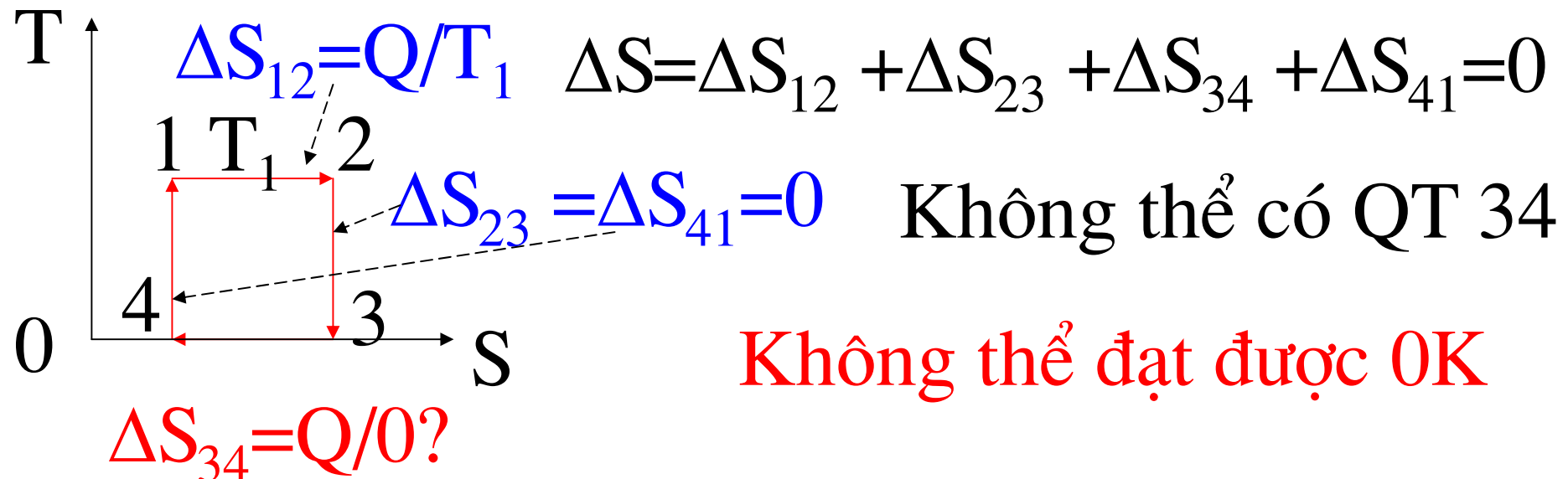
$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Tính S của hệ tại T:  $S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T}$

Trong QT đẳng áp:

$$S = \int_0^T \frac{c_P(T) dT}{T}$$

**Hệ quả của Định lý Nernst**



## §8. Các hàm thế nhiệt động

1. Định nghĩa: *Hàm nhiệt động là hàm trạng thái, mà khi trạng thái thay đổi thì vi phân của nó là vi phân toàn chỉnh.*

a. Hàm nội năng  $U(S, V)$   $dU = \delta Q + \delta A = \delta Q - \delta A'$

Từ Ng.lý I:  $dU = TdS - pdV \Rightarrow U = U(S, V)$

Nếu  $S=\text{const}$ ,  $V=\text{const}$  thì  $U=\text{const}$ .

Lấy vi phân  $U$  có thể tính ra các đại lượng khác:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \& \quad p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

## b. Hàm năng lượng tự do $\psi(T, V)$ :

$T$  và  $V$  là biến độc lập  $\psi = \psi(T, V) = U - TS$

$$d\psi = -SdT - pdV \quad d\psi = dU - TdS - SdT$$

Nếu  $T=\text{const}$  &  $V=\text{const}$ , thì  $d\psi=0 \rightarrow \psi=\text{const}$ :

Trong QT đẳng nhiệt, đẳng tích thuận nghịch năng lượng tự do không đổi. Trong QT không thuận nghịch  $d\psi < 0$

## c. Thế nhiệt động lực Gibbs $G(T, p)$ :

$T$  và  $p$  là biến độc lập  $G = G(T, p) = U - TS - pV$

$$dG = -SdT + Vdp = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\Rightarrow S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad \text{và} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$



Nếu  $T=\text{const}$  &  $p=\text{const}$ , thì  $dG=0 \rightarrow G=\text{const}$ :

Trong QT đẳng nhiệt, đẳng áp **thuận nghịch**  $G$  không đổi. Trong QT không TN  $dG < 0$

d. Hàm Entanpi  $H(S,p)$ :

*S và p là biến độc lập*       $H = H(S, p) = U + pV$

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad \text{và} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

$$(dH)_p = (TdS)_p = (\delta Q)_p$$

*é Trong QT đẳng áp nhiệt lượng hệ nhận được bằng độ biến thiên của Entanpi.*

e. Thế hoá  $\mu$ : Trong các phản ứng hoá học, liên kết thay đổi làm thay đổi nội năng  $\rightarrow$  Sự thay đổi số phân tử cũng làm thay đổi nội năng  
 $\Rightarrow$  Thêm phần thế hoá  $\mu_i$  của loại hạt  $i$ :

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$d\psi = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{SV} = \left( \frac{\partial \psi}{\partial n_i} \right)_{TV} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{Tp} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{Sp}$$

## §9. Điều kiện cân bằng nhiệt động lực

\* Hệ **hai pha** lỏng-khí (1-2) bão hoà khi:

Cân bằng về **cơ học**:  $p_1=p_2$  và Trao đổi **năng lượng** giữa 2 pha bằng nhau  $T_1=T_2$  suy ra  $dG=0$

$$\text{do đó } \sum \mu_i dn_i = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0$$

Khi cân bằng số hạt từ 1->2 và 2->1 bằng nhau:

$$dn_1 = -dn_2 = dn \rightarrow \mu_1 = \mu_2$$

\* Hệ có **nhiều pha** cân bằng nhiệt động lực khi:

$$p_1 = p_2 = \dots = p_i$$

$$T_1 = T_2 = \dots = T_i$$

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_i$$