

TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH  
KHOA VẬT LÝ



SEMINAR NHIỆT HỌC

**TỔNG QUAN VỀ NGUYÊN LÝ THỨ  
HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC  
VÀ CÁC VẤN ĐỀ LIÊN QUAN**



**NHÓM THỰC HIỆN:**

**Nhóm số 4 - Lớp Sư phạm Lý 2**

**Thành viên:**

Lê Đại Nam (NT)	37102062
Trần Đỗ Minh Hoàng	37102028
Nguyễn Thị Lan Hương	37102038
Trương Sỹ Tùng Lâm	37102049
Võ Thị Diệu Hiền	37102019
Nguyễn Minh Ngọc	37102064

Thành phố Hồ Chí Minh, 2012

## Lời nói đầu

*Nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học* là một trong những nguyên lý cơ bản nhất, và quan trọng nhất trong môn nhiệt động lực học. Quá trình khám phá, phát triển và tìm ra bản chất thực sự của nó là cả một quá trình gian nan, đòi hỏi nhiều công sức của các nhà vật lý trên thế giới. Những hệ quả, những khái niệm xuất phát từ nguyên lý thứ hai này được mở rộng cho nhiều ngành vật lý khác nhau. Cũng chính từ nguyên lý hai, các nhà vật lý đã cho ra đời một bộ môn vật lý mới: **vật lý thống kê**. Đây là cả một quá trình làm thay đổi nhận thức của các nhà vật lý trên thế giới. Điều làm cho nguyên lý thứ hai này trở nên cuốn hút các nhà vật lý chính là bởi tính chất vừa đơn giản, vừa phức tạp của nó. Nguyên lý này thoát nhìn có vẻ rất dễ hiểu, bởi thực tế cuộc sống, chính chúng ta cũng nhìn thấy, cũng áp dụng nó. Tuy nhiên, để hiểu được bản chất của nó, thì đó là cả một vấn đề về nhận thức, mà không ai có thể dễ dàng chấp nhận điều này được – ngay cả chính các nhà vật lý. Không những thế, xung quanh nguyên lý đầy thú vị này, còn tồn tại những vấn đề mở rộng, những vấn đề gây tranh cãi, những nghịch lý, v.v.v.

Qua bài tiểu luận này, nhóm tác giả muốn người đọc có cái nhìn tổng quan nhất, rộng nhất những cũng sâu sắc nhất về những vấn đề xung quanh nguyên lý thứ hai này. Nội dung chính của bài tiểu luận **“Tổng quan về nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học và các vấn đề liên quan”** gồm hai phần chính:

- Nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học: ở phần này, nhóm tác giả sẽ trình bày quá trình phát triển của môn nhiệt động lực học; nội dung của nguyên lý thứ hai; khái niệm về Entropy; quá trình tìm ra cách giải thích cho nguyên lý thứ hai; ý nghĩa thống kê và phạm vi của nó; cuối cùng là ứng dụng của nguyên lý thứ hai.
- Những tranh cãi và các vấn đề mở rộng: ở phần này, nhóm tác giả sẽ trình bày đến các nghịch lý, các tranh cãi và những vấn đề mở rộng, có liên quan đến nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học.

Hi vọng rằng thông qua bài tiểu luận này, người đọc sẽ hiểu rõ hơn về nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học, sẽ có cái nhìn đúng đắn về bản chất của nó cũng như mở rộng hơn tầm hiểu biết của mình về vấn đề thú vị này.

**Nhóm tác giả**

**Mục lục nội dung**

<b>1</b>	<b>Nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học:</b>	<b>1-5</b>
<b>1.1</b>	<b>Lịch sử hình thành:</b>	<b>1-5</b>
<b>1.2</b>	<b>Nội dung của nguyên lý thứ hai – khái niệm Entropy:</b>	<b>1-6</b>
1.2.1	Các vấn đề đặt ra xung quanh nguyên lý một:	1-6
1.2.2	Các cách phát biểu nguyên lý thứ hai của Thomson và Clausius:	1-6
1.2.3	Khái niệm thuận nghịch – không thuận nghịch:	1-7
1.2.4	Chu trình Carnot:	1-8
1.2.5	Bất đẳng thức Clausius – Entropy và nguyên lý tăng Entropy:	1-11
1.2.6	Giản đồ nhiệt độ – entropy ( $T - S$ ):	1-14
<b>1.3</b>	<b>Những nỗ lực ban đầu nhằm giải thích Nguyên lý thứ hai:</b>	<b>1-16</b>
1.3.1	Thuyết động học phân tử - con đường mới để giải quyết vấn đề:	1-16
1.3.2	Tiến đánh thành trì Nguyên lý hai:	1-17
<b>1.4</b>	<b>Định luật thống kê Maxwel – Boltzmann và nguyên lý Boltzmann:</b>	<b>1-18</b>
1.4.1	Định luật phân bố Maxwell – Boltzmann:	1-18
1.4.2	Định lý H:	1-19
1.4.3	Nguyên lý Boltzmann:	1-21
<b>1.5</b>	<b>Ý nghĩa thống kê của nguyên lý thứ hai:</b>	<b>1-22</b>
<b>1.6</b>	<b>Phạm vi của nguyên lý thứ hai:</b>	<b>1-22</b>
<b>1.7</b>	<b>Ứng dụng và thực tế:</b>	<b>1-23</b>
<b>2</b>	<b>Những tranh cãi và các vấn đề mở rộng:</b>	<b>2-24</b>
<b>2.1</b>	<b>Con quỷ Maxwell:</b>	<b>2-24</b>
2.1.1	Thí nghiệm tưởng tượng của Maxwell:	2-24
2.1.2	Khảo sát sự biến thiên Entropy do con quỷ Maxwell:	2-25
2.1.3	Cách giải thích hiện đại – Entropy thông tin:	2-26
2.1.4	Ứng dụng:	2-27
<b>2.2</b>	<b>Nghịch lý Gibbs:</b>	<b>2-27</b>
2.2.1	Nghịch lý Gibbs:	2-27
2.2.2	Khảo sát sự thay đổi Entropy của hệ:	2-28
2.2.3	Giải quyết nghịch lý của Gibbs:	2-28
<b>2.3</b>	<b>Nghịch lý Loschmidt:</b>	<b>2-29</b>
2.3.1	Lập luận của Loschmidt:	2-29

2.3.2	Cách giải thích của Boltzmann: .....	2-30
<b>2.4</b>	<b><i>Thuyết chất nhiệt:</i></b> .....	<b>2-30</b>
2.4.1	Sự mở rộng nguyên lý hai cho toàn vũ trụ của Clausius: .....	2-30
2.4.2	Sự ủng hộ của tôn giáo:.....	2-31
2.4.3	Phản bác của Boltzmann: .....	2-31
<b>3</b>	<b>Kết luận:</b> .....	<b>3-31</b>

**Mục lục hình ảnh**

<i>Hình 1.</i> Rudolf Clausius và William Thomson.....	1-7
<i>Hình 2.</i> Chu trình Carnot cho khí lí tưởng.....	1-8
<i>Hình 3.</i> Nicolas Léonard Sadi Carnot .....	1-9
<i>Hình 4.</i> Động cơ "ghép" .....	1-10
<i>Hình 5.</i> Giản đồ T - S cho quá trình và chu trình.....	1-15
<i>Hình 6.</i> Giản đồ T - S cho chu trình Carnot.....	1-15
<i>Hình 7.</i> Giản đồ T - S cho chu trình Carnot không thuận nghịch.....	1-16
<i>Hình 8.</i> James Clerk Maxwell.....	1-18
<i>Hình 9.</i> Phân bố phân tử theo vận tốc .....	1-19
<i>Hình 10.</i> Ludwig Boltzmann .....	1-20
<i>Hình 11.</i> Giản đồ p-V và T-S của chu trình Brayton .....	1-23
<i>Hình 12.</i> Giản đồ p-V và T-S của chu trình Stirling .....	1-24
<i>Hình 13.</i> Giản đồ p-V và T-S của chu trình Diesel.....	1-24
<i>Hình 14.</i> Con quỷ Maxwell điều khiển cửa sổ.....	2-25
<i>Hình 15.</i> Mô hình con quỷ Maxwell nhận thông tin .....	2-26
<i>Hình 16.</i> Kênh ion Na+ .....	2-27
<i>Hình 17.</i> Josiah Willard Gibbs.....	2-27
<i>Hình 18.</i> Hệ hạt trước và sau khi lấy vách ngăn .....	2-28
<i>Hình 19.</i> Johann Josep Loschmidt .....	2-29
<i>Hình 20.</i> Vụ nổ siêu tân tinh nhìn từ kính Hubble ngày 3/2/2006 (Ảnh: NASA) .....	2-31

## 1 Nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học:

### 1.1 Lịch sử hình thành:

Từ giữa thế kỷ XIX cho đến cuối thế kỷ XIX là thời kỳ CNTB phát triển mạnh mẽ, đã thúc đẩy sự phát triển của sản xuất và kỹ thuật phục vụ cho sản xuất. Đặc biệt là sự phát triển của kỹ thuật nhiệt. Điển hình là sự phát minh máy hơi nước (cuối thế kỷ XVIII) và được sử dụng rộng rãi từ thế kỷ XIX. Môn **Nhiệt động lực học** đã được hình thành và phát triển từ đó.

Nền móng của môn **Nhiệt động lực học** là các nguyên lý: *nguyên lý thứ không, nguyên lý thứ nhất và nguyên lý thứ hai*.

Năm 1824, **Carnot** (nhà vật lý học người Pháp), trong công trình “**Suy nghĩ về động lực của lửa**”, đã đặt nền móng đầu tiên cho sự ra đời của môn Nhiệt động lực học với “**chu trình Carnot**”: “*Động lực của nhiệt không phụ thuộc vào tác nhân dùng để gây ra nó. Số lượng của nó chỉ phụ thuộc nhiệt độ của các vật mà giữa chúng diễn ra sự di chuyển chất nhiệt*”. Tuy xuất phát từ một giả thuyết sai lầm về “chất nhiệt” và từ quan niệm rằng công cơ học sinh ra không phải do tiêu hao chất nhiệt, mà chỉ là do sự di chuyển chất nhiệt, Carnot đã đi đến một định lý đúng đắn mà ngày nay có thể được phát biểu lại như sau: “**Hiệu suất của động cơ nhiệt lý tưởng không phụ thuộc vào tác nhân mà chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của nguồn nóng và nguồn lạnh**”. Tuy nhiên, ông chưa tìm ra biểu thức chính xác của hiệu suất.

Đến năm 1850, **Clausius** (nhà vật lý và toán học người Đức) đã nghiên cứu sự sinh công của động cơ nhiệt. Trái với Carnot, ông cho rằng không phải tất cả nhiệt lượng lấy ở nguồn nóng được chuyển hết cho nguồn lạnh mà chỉ có một phần nhiệt được chuyển đến, phần còn lại biến thành công cơ học. Ông đã nêu lên hai nguyên lý của nhiệt động lực học trong đó nguyên lý thứ hai được ông khẳng định: “**Nhiệt bao giờ cũng có xu hướng san bằng sự chênh lệch nhiệt độ bằng cách truyền từ vật nóng sang vật lạnh**” hay “**Nhiệt không thể tự nó truyền từ vật lạnh sang vật nóng**”.

Năm 1851, **William Thomson** (còn gọi là huân tước Kenvin) đã công bố một loạt công trình mang tên “**Về lý thuyết động lực học về nhiệt**”. Xuất phát từ những bản chất mới của nhiệt, ông đã nêu lên hai luận điểm cơ bản tương tự Clausius. Trong đó, *với luận điểm thứ hai, coi như một tiên đề, Thomson đã chứng minh được định lý Carnot và xác định được hiệu suất của động cơ nhiệt lý tưởng*.

Trong một công trình khác công bố năm 1854, **Thomson** đã nêu ra **biểu thức toán học của nguyên lý thứ hai nhiệt động lực học**. Nếu một hệ thực hiện một chu trình thuận nghịch và thu được hoặc tỏa ra những nhiệt lượng  $Q_1, Q_2, Q_3, \dots$  tại những nhiệt độ  $T_1, T_2, T_3, \dots$  thì đối với toàn bộ chu trình ta có:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \dots = 0$$

Năm 1862, **Clausius** tìm ra biểu thức vi phân tổng quát của nguyên lý thứ hai, gọi là **bất đẳng thức Clausius**:

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

Vì phân  $\frac{\delta Q}{T}$  là một vi phân toàn phần trong quá trình thuận nghịch, được Clausius xem là vi phân toàn phần của một **hàm trạng thái S** của hệ, mà ông gọi là **Entropy**. Tổng quát, ta có:

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS$$

Đối với hệ cô lập, Entropy của hệ nhiệt động luôn tăng.

Như vậy từ năm 1824 – 1862, các nguyên lý cơ bản của nhiệt động lực học đã được ra đời và xây dựng các dạng toán học một cách tường minh. Hướng đi mới của các nhà vật lý bấy giờ là **giải thích các nguyên lý của nhiệt động lực học**.

Khi thuyết động học phân tử ra đời, các nhà vật lý hi vọng nó sẽ giải thích được nguyên lý thứ hai. Sau mọi nỗ lực của Boltzmann, Maxwell, Clausius, Gibbs, v.v.v, tới năm 1872 – 1875, **Boltzmann** đã đi đến kết luận có tính chất lịch sử: **nguyên lý thứ hai có tính chất thuần túy thống kê**. Bước đi này không chỉ có ý nghĩa quan trọng trong Nhiệt động lực học mà còn góp phần không nhỏ vào việc ra đời một ngành vật lý mới: **Vật lý thống kê**.

Kể từ sau công trình của Boltzmann, vẫn còn nhiều vấn đề, tranh cãi và mở rộng xung quanh nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học...

## 1.2 Nội dung của nguyên lý thứ hai – khái niệm Entropy:

### 1.2.1 Các vấn đề đặt ra xung quanh nguyên lý một:

**Nguyên lý một**, hay còn có thể nói là **định luật bảo toàn năng lượng** cho các hiện tượng nhiệt, cho ta biết hệ nhiệt động **nhận nhiệt và nhận công để làm tăng nội năng**. Tuy nhiên, vẫn còn những vấn đề đặt ra xung quanh nguyên lý một:

- Ta không biết được chiều truyền nhiệt tự nhiên của nhiệt: từ vật nóng hơn sang vật lạnh hơn hay ngược lại?
- Ta không xác định được chiều tiến hóa tự nhiên của năng lượng: thế năng chuyển hóa sang động năng, động năng chuyển hóa sang nhiệt năng hay ngược lại ?
- Ta không phân biệt được sự khác nhau giữa công và nhiệt.

Những câu hỏi xung quanh nguyên lý một chính là nền tảng cho sự ra đời của nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học.

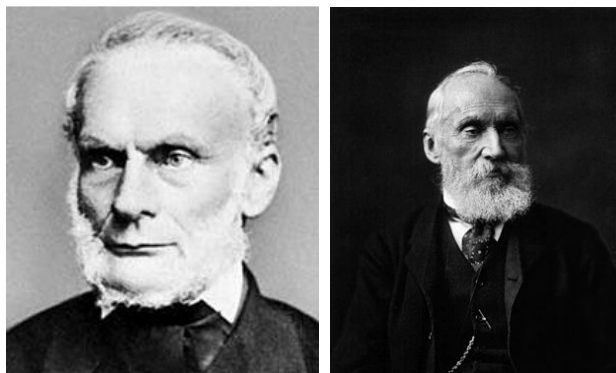
### 1.2.2 Các cách phát biểu nguyên lý thứ hai của Thomson và Clausius:

**Cách phát biểu của Thomson:** “ Không thể thực hiện được một chu trình sao cho kết quả duy nhất của nó là tác nhân sinh công do nhiệt lấy từ một nguồn” hay nói ngắn gọn hơn: “không thể thực hiện được động cơ vĩnh cửu loại hai”.

**Cách phát biểu của Clausius:** “ Không thể thực hiện một quá trình mà hệ quả duy nhất là đưa nhiệt từ nguồn lạnh sang nguồn nóng mà không để lại dấu tích gì xung quanh” hay nói ngắn gọn hơn: “ nhiệt không tự động truyền từ vật lạnh sang vật nóng”.

Ta nhận xét thấy rằng: nguyên lý hai vừa được phát biểu trên đây không mâu thuẫn với nguyên lý một, mà còn giúp giải quyết các câu hỏi xung quanh nguyên lý một như:

- Chiều truyền tự nhiên của nhiệt: từ vật nóng hơn sang vật lạnh hơn.
- Chiều tiến hóa tự nhiên của năng lượng: thế năng  $\rightarrow$  động năng  $\rightarrow$  nhiệt năng.



Hình 1. Rudolf Clausius và William Thomson

### 1.2.3 Khái niệm thuận nghịch – không thuận nghịch:

**Một quá trình biến đổi của hệ từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 được gọi là thuận nghịch khi nó có thể tiến hành theo chiều ngược lại và trong quá trình ngược đó, hệ đi qua các trạng thái trung gian như trong quá trình thuận.** Quá trình thuận nghịch cũng là quá trình cân bằng. Đối với quá trình thuận nghịch, sau khi tiến hành quá trình thuận và quá trình nghịch để đưa hệ về trạng thái ban đầu thì không làm cho môi trường xung quanh bị biến đổi.

**Quá trình không thuận nghịch, là quá trình mà khi tiến hành theo chiều ngược lại hệ không đi qua đầy đủ các trạng thái trung gian như trong quá trình thuận.** Đối với quá trình không thuận nghịch thì môi trường xung quanh bị biến đổi.

Ví dụ: con lắc dao động trong điều kiện không có ma sát, nhiệt độ cân bằng với môi trường, quá trình nén dẫn khí vô cùng chậm, ... là các quá trình thuận nghịch; các quá trình cơ học có ma sát, các quá trình truyền nhiệt từ nóng sang lạnh, ... là các quá trình không thuận nghịch.

Để tìm hiểu rõ hơn về thế nào là thuận nghịch và không thuận nghịch, ta xét hai ví dụ đơn giản sau:

Một chất điểm chuyển động với phương trình  $x = \frac{g}{2}t^2$ . Ở thời điểm  $t = 0$ , chất điểm này có vị trí và vận tốc tương ứng là  $x_0 = 0$  và  $v_0 = 0$ . Ở thời điểm  $t_1$ , chất điểm ấy ở tại  $x_1 = \frac{g}{2}t_1^2$ , vận tốc  $v_1 = gt_1$ . Nếu chất điểm ấy ở thời điểm  $t_1$ , vận tốc của chất điểm **đổi dấu**, tức là  $v'_1 = -gt_1$  và  $x'_1 = \frac{g}{2}t_1^2$  thì phương trình chuyển động của chất điểm ở các thời điểm sau đó là  $x = 2gt_1^2 - 2gt_1t + \frac{g}{2}t^2$ . Khi đó ở thời điểm  $t_2 = 2t_1$ , ta có:  $x_2 = 0$  và  $v_2 = 0$ . Tức là khoảng thời gian từ  $t = t_1$  đến  $t = t_2$ , chất điểm đi ngược lại quá trình từ lúc  $t = 0$  đến  $t = t_1$ . Điều này có nghĩa là chuyển động trên là một quá trình thuận nghịch. Động tác đổi dấu vận tốc, thật ra là ta đã **đổi dấu thời gian**.

Tuy nhiên, nếu chất điểm này chịu thêm một lực ma sát, tương ứng với một gia tốc  $-a$ . Khi đó, phương trình chuyển động của chất điểm từ thời điểm  $t = 0$  đến  $t = t_1$  nào đó là  $x = \frac{g-a}{2}t^2$ .



Ở thời điểm  $t_1$ ,  $v_1 = (g - a)t_1$  và  $x_1 = \frac{g - a}{2}t_1^2$ . Tương tự trường hợp 1, ta *đổi dấu vận tốc*, tức là  $v'_1 = -(g - a)t_1$  và  $x'_1 = \frac{g - a}{2}t_1^2$  thì phương trình chuyển động của chất điểm ở các thời điểm sau đó là  $x = \frac{g - a}{2}t_1^2 - (g - a)t_1(t - t_1) + \frac{g + a}{2}(t - t_1)^2$ , rút gọn được  $x = (2g - a)t_1^2 - 2gt_1t + \frac{g + a}{2}t^2$ .  
 Tại  $t_2 = \frac{2g}{g + a}t_1$  thì  $v_2 = 0$  và  $x_2 \neq 0$ . Tức là khoảng thời gian từ  $t = t_1$  đến  $t = t_2$ , chất điểm không đi ngược lại quá trình từ lúc  $t = 0$  đến  $t = t_1$ . Điều này có nghĩa là trường hợp này quá trình chuyển động là không thuận nghịch.

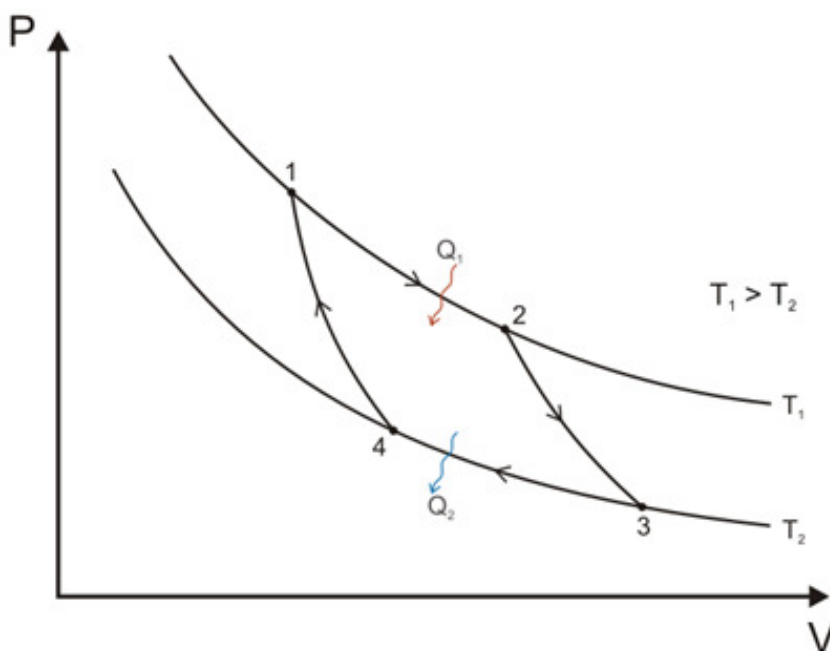
#### 1.2.4 Chu trình Carnot:

Chu trình Carnot được nhà vật lý người Pháp Carnot đưa ra lần đầu tiên vào năm 1824 – đánh dấu sự ra đời của môn Nhiệt động lực học. Chu trình Carnot là một chu trình lí tưởng và có hiệu suất cực đại trong các chu trình nhiệt động.

Mô tả chu trình Carnot: Một chu trình khép kín gồm 4 quá trình: **2 quá trình đoạn nhiệt và 2 quá trình đẳng nhiệt xen kẽ nhau** được gọi là chu trình Carnot.

Giả sử ta có chu trình  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  có các quá trình  $1 \rightarrow 2$  và  $3 \rightarrow 4$  là các quá trình đẳng nhiệt; các quá trình  $2 \rightarrow 3$  và  $4 \rightarrow 1$  đoạn nhiệt.

Khi đó, ta có giản đồ p-V của chu trình trên như sau:



Hình 2. Chu trình Carnot cho khí lí tưởng

Đây là chu trình Carnot theo chiều thuận.



Hình 3. Nicolas Léonard Sadi Carnot

Hiệu suất của chu trình Carnot thuận nghịch với tác nhân là khí lí tưởng:

Ta xét chu trình Carnot với tác nhân là khí lí tưởng, trong đó các quá trình đẳng nhiệt và đoạn nhiệt là thuận nghịch.

Ta khảo sát các quá trình  $1 \rightarrow 2$ ;  $2 \rightarrow 3$ ;  $3 \rightarrow 4$  và  $4 \rightarrow 1$  của chu trình trên.

Hai quá trình đẳng nhiệt  $1 \rightarrow 2$  và  $3 \rightarrow 4$  có:  $A_1 = -Q_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$  và  $A_2 = -Q_2 = \frac{m}{\mu} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$ .

Hai quá trình đoạn nhiệt  $2 \rightarrow 3$  và  $4 \rightarrow 1$  có: 
$$\begin{cases} A_3 = \frac{m}{\mu} C_v (T_2 - T_1) \\ Q_3 = 0 \end{cases} \text{ và } \begin{cases} A_4 = \frac{m}{\mu} C_v (T_1 - T_2) \\ Q_4 = 0 \end{cases}$$

Công mà khí thực hiện là  $A = -(A_1 + A_2 + A_3 + A_4) = \frac{m}{\mu} R \left( T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \right)$ .

Nhiệt mà chu trình nhận được là  $Q = Q_1 = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

Sử dụng phương trình Poisson cho hai quá trình đoạn nhiệt, ta có:

$$\left( \frac{V_2}{V_3} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_4} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

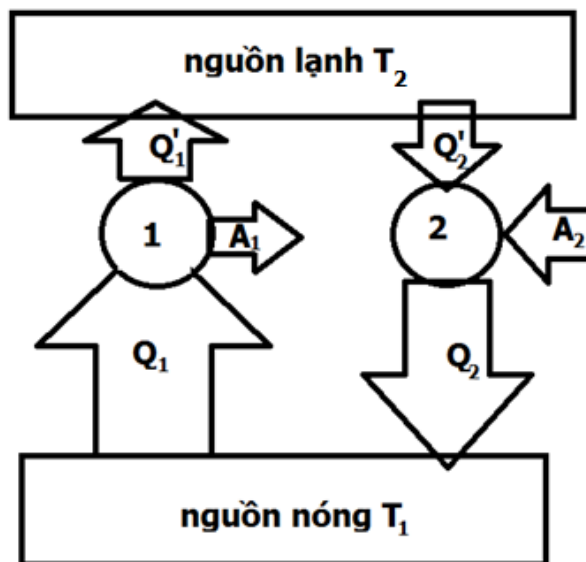
Từ các hệ thức trên, ta tính được hiệu suất của chu trình Carnot là:  $\eta = \frac{A}{Q} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ .

Từ việc tìm ra biểu thức tường minh của hiệu suất của chu trình Carnot, ta dễ dàng thấy rằng: hiệu suất của chu trình Carnot chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ tuyệt đối của nguồn nóng và nguồn lạnh. Nếu sự chênh lệch nguồn nóng và nguồn lạnh càng lớn thì hiệu suất càng cao.

Hiệu suất của chu trình Carnot thuận nghịch với tác nhân bất kỳ:

Để khảo sát chu trình Carnot với tác nhân bất kỳ, ta giả sử có hai nguồn: nóng  $T_1$  và lạnh  $T_2$ . Ta gắn hai động cơ thực hiện theo chu trình Carnot như sau: động cơ 1 gắn theo chiều thuận là một động cơ Carnot ta cần khảo sát; động cơ 2 gắn theo chiều nghịch là một động cơ Carnot với

tác nhân là khí lí tưởng (ta đã khảo sát từ trước). Hiệu suất của hai động cơ này là  $\eta_1$  và  $\eta_2$ . Ta có:  $\eta_2 = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ .



Hình 4. Động cơ "gép"

Gọi  $Q_1$  và  $A_1$  là nhiệt nhận được và công sinh ra của động cơ 1,  $Q_2$  tỏa ra và  $A_2$  là nhiệt và công nhận vào của động cơ 2.

Khi đó, động cơ hỗn hợp của chúng ta sẽ nhận nhiệt từ nguồn nóng là  $Q = Q_1 - Q_2$ , từ nguồn lạnh là  $Q' = Q'_2 - Q'_1$  và sinh ra một công là  $A = A_1 - A_2$ .

Lại có:  $A_1 = \eta_1 Q_1$  và  $A_2 = \eta_2 Q_2$ . Thay vào ta được:

$$\begin{cases} A = \eta_1 Q_1 - \eta_2 Q_2 \\ Q = Q_1 - Q_2 \\ Q' = (1 - \eta_2) Q_2 - (1 - \eta_1) Q_1 \end{cases}.$$

Giả sử  $Q_1 = Q_2$ , tức là động cơ ghép không trao đổi nhiệt với nguồn nóng  $T_1$ . Khi đó,  $A = Q' = (\eta_1 - \eta_2) Q_1$ .

Nếu  $\eta_1 > \eta_2$ , tức là  $A = Q' > 0$ , khi đó động cơ ghép **nhận toàn bộ nhiệt từ nguồn lạnh và sinh công**.

Nếu  $\eta_1 < \eta_2$ , tức là  $A = Q' < 0$ , khi đó ta đổi vị trí hai động cơ 1 và 2 (do cả hai động cơ đều thuận nghịch), ta được một động cơ ghép mới **nhận toàn bộ nhiệt từ nguồn lạnh và sinh công**.

Như đã đề cập ở phần trước, theo cách phát biểu của Thomson: “ Không thể thực hiện được một chu trình sao cho kết quả duy nhất của nó là tác nhân sinh công do nhiệt lấy từ một nguồn”

thì cả hai trường hợp  $\eta_1 > \eta_2$  và  $\eta_1 < \eta_2$  đều không thể xảy ra. Do đó,  $\eta_1 = \eta_2 = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ .

Như vậy, động cơ chạy theo chu trình Carnot thuận nghịch với tác nhân bất kỳ đều có hiệu suất  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$  chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ của nguồn nóng và nguồn lạnh.

Hiệu suất của chu trình Carnot không thuận nghịch :

Giả sử ta có hai động cơ chạy theo chu trình Carnot thuận nghịch và không thuận nghịch, có cùng nguồn nóng và nguồn lạnh. Hiệu suất lần lượt của hai động cơ là  $\eta_m = 1 - \frac{T_2}{T_1}$  và  $\eta_{km}$ . Nếu hai động cơ cùng nhận một nhiệt lượng  $Q$  từ nguồn nóng thì cả hai động cơ sinh công là  $A_m = \eta_m Q$  và  $A_{km} = \eta_{km} Q$ .

Đối với động cơ không thuận nghịch, nhiệt lượng từ nguồn nóng ngoài việc sinh công và truyền cho nguồn lạnh, còn phải mất năng lượng do truyền nhiệt với môi trường, với những vật khác và do ma sát. Do đó, công sinh ra của động cơ không thuận nghịch bé hơn động cơ thuận nghịch  $A_{km} < A_m$ .

Từ đó, ta có  $\eta_{km} < \eta_m$ , tức là hiệu suất của chu trình Carnot không thuận nghịch luôn nhỏ hơn động cơ thuận nghịch.

Tổng quát, đối với chu trình Carnot bất kỳ, ta luôn có  $\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$ , dấu = ứng với chu trình thuận nghịch.

### 1.2.5 Bất đẳng thức Clausius – Entropy và nguyên lý tăng Entropy:

Bất đẳng thức Clausius:

Giả sử ta có một hệ thống bất kỳ A nào đó, hấp thụ nhiệt từ một động cơ Carnot thuận nghịch  $\delta Q$  tại nhiệt độ  $T$ , và hệ thống này nhận công  $\delta A$ . Động cơ Carnot nhận nhiệt  $\delta Q_0$  từ một nguồn nhiệt có nhiệt độ  $T_0$  ổn định, và nhận công  $\delta A_0$ .

$$\text{Đối với động cơ Carnot: } \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_0}{T_0} \Rightarrow \delta Q_0 = T_0 \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow Q_0 = T_0 \oint \frac{\delta Q}{T}.$$

Từ nguyên lý một của nhiệt động lực học, sau một chu trình thì động cơ Carnot không thay đổi nội năng, do đó:

$$Q_0 = \Delta U - A_0 - A = -(A_0 + A)$$

Vế phải  $-(A_0 + A)$  là công tổng cộng do hệ (động cơ Carnot + hệ thống A) sinh ra. Theo Thomson, hệ trên không thể nhận nhiệt từ một nguồn để sinh công, do đó  $-(A_0 + A) \leq 0$ .

Từ đó suy ra:  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ . Bất đẳng thức trên được gọi là **bất đẳng thức Clausius**. Đây là biểu thức định lượng của nguyên lý hai của nhiệt động lực học.

Đối với hệ thống A chạy theo một chu trình thuận nghịch thì ta có thể cho hệ (động cơ Carnot + hệ thống A) chạy ngược, khi đó ta có:  $\oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0$ .

Kết hợp với bất đẳng thức Clausius, ta có:  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ . ( $\frac{\delta Q}{T}$  còn gọi là **nhiệt lượng rút gọn**).

Tóm lại, mọi chu trình nhiệt động, ta luôn có bất đẳng thức Clausius  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ , dấu = tương ứng với chu trình thuận nghịch, dấu < tương ứng với chu trình không thuận nghịch.

### **Entropy – nguyên lý tăng Entropy:**

- **Khái niệm entropy:**

Ta xét một chu trình thuận nghịch gồm hai quá trình thuận nghịch 1a2 và 2b1. Từ bất đẳng thức Clausius, ta có:

$$\oint_{1a2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Leftrightarrow \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Leftrightarrow \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}.$$

Đối với các quá trình thuận nghịch từ 1→2, tích phân  $\int \frac{\delta Q}{T}$  không phụ thuộc vào quá trình mà chỉ phụ thuộc vào các trạng thái đầu (1) và cuối (2). Điều đó cũng có nghĩa là  $\int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T}$  theo một quá trình thuận nghịch là hiệu của một hàm trạng thái S nào đó ứng với các trạng thái đầu (1) và cuối (2).

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T}.$$

S được gọi là hàm entropy của hệ. Vi phân của hàm entropy là  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ .

- **Tính chất của Entropy:**

- S là một hàm trạng thái, mỗi trạng thái của hệ thì S có một giá trị xác định, không phụ thuộc vào quá trình hệ đi từ trạng thái này sang trạng thái khác.
- S là đại lượng có tính cộng được, tức là entropy của một hệ cân bằng bằng tổng entropy của từng thành phần riêng biệt.
- $S = S_0 + \int \frac{\delta Q}{T}$  với quy ước  $S_0 = 0$  khi  $T_0 = 0K$ , khi đó entropy là một hàm đơn trị. *Thực ra, đây là nội dung của “nguyên lý thứ ba của nhiệt động lực học”, còn gọi là định lý Nernst. Tuy nhiên do bản chất của nó đã được chứng minh là từ nguyên lý hai nên tên gọi nguyên lý thứ ba đã đi vào lịch sử.*
- Thứ nguyên của S là  $[S] = \frac{[E]}{[T]} = \frac{\text{energy}}{\text{temperature}}$ , đơn vị của S trong hệ SI là J/K.

Ta xét một chu trình không thuận nghịch 1a2b1 bất kỳ, trong đó bao gồm quá trình không thuận nghịch 1a2 và quá trình thuận nghịch 2b1. Từ bất đẳng thức Clausius, ta có:

$$\oint_{1a2b1} \frac{\delta Q}{T} < 0 \Leftrightarrow \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Quá trình 2b1 thuận nghịch nên ta mới có  $\int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}$

Từ đó suy ra:  $\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} < \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} < \Delta S_{21}$ . Như vậy với một quá trình không thuận nghịch

bất kỳ từ (1) sang (2) thì  $\int_{ktn} \frac{\delta Q}{T} < \Delta S_{21}$ .

Từ hai trường hợp: quá trình thuận nghịch và quá trình không thuận nghịch, ta có kết quả:

Với mọi quá trình, ta có:  $\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$ , dấu = ứng với quá trình thuận nghịch, dấu > ứng với quá trình không thuận nghịch. Dạng vi phân của biểu thức trên:  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

Ta thấy bất đẳng thức trên tương đương với bất đẳng thức Clausius, tức là bất đẳng thức trên tương đương với nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học. Đây là một biểu thức định lượng khác của nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học.

- Nguyên lý tăng Entropy:

Đối với một hệ nhiệt động cô lập, ta có:  $\delta Q = 0$ . Khi đó,  $dS \geq 0$ , tức là entropy của hệ nhiệt động lúc này hoặc không thay đổi ( ứng với dấu = ) hoặc tăng lên ( ứng với dấu > ). Từ kết quả này, ta đưa ra nguyên lý tăng entropy của một hệ cô lập:

*“Với quá trình nhiệt động thực tế xảy ra trong một hệ cô lập, entropy của hệ luôn luôn tăng.”*  
Hay *“Một hệ nhiệt động cô lập không thể 2 lần đi qua cùng một trạng thái”*. Từ đây, ta có thể nói: *“Một hệ ở trạng thái cân bằng khi entropy của nó đạt cực đại”*.

- Ứng dụng của Entropy:

Chúng ta thử khảo sát sự thay đổi entropy của các quá trình thuận nghịch cơ bản của *khí lí tưởng*: đoạn nhiệt thuận nghịch, đẳng tích, đẳng áp và đẳng nhiệt.

- Quá trình đoạn nhiệt thuận nghịch, ta có:  $\delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow S = const$ , entropy của khí lí tưởng là không thay đổi, quá trình này còn gọi là *đẳng entropy*.
- Quá trình đẳng nhiệt,  $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{p_1}{p_2}$
- Quá trình đẳng tích,  $\delta Q = \nu C_v dT \Rightarrow \Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \nu C_v \int \frac{dT}{T}$ .

Suy ra:  $\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{p_2}{p_1}$

- Quá trình đẳng tích,  $\delta Q = \nu C_p dT \Rightarrow \Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \nu C_p \int \frac{dT}{T}$ .

Suy ra:  $\Delta S = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$

- Một quá trình thuận nghịch bất kỳ:  $\delta Q = dU - \delta A = \nu C_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV$

Suy ra:  $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

Viết dưới dạng p, V là:  $\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

Việc khảo sát độ biến thiên của entropy giúp ta biết quá trình nhiệt động diễn biến theo chiều nào. Ngoài ra, dựa vào bất đẳng thức Clausius, ta có thể nói *entropy là thước đo độ thuận nghịch của các quá trình nhiệt động*.

### 1.2.6 Giản đồ nhiệt độ – entropy ( T – S ):

Để khảo sát sự biến đổi trạng thái trong một quá trình nhiệt động, chúng ta thường dùng giản đồ áp suất – thể tích (p – V). Giản đồ áp suất – thể tích giúp chúng ta biết được áp suất, thể tích, công khí nhận được trong một quá trình, cũng như nhiệt độ, v.v.v. Tuy nhiên, để khảo sát sự thay đổi nhiệt độ, nhiệt lượng hệ nhận hay tỏa ra là bao nhiêu, entropy của hệ tăng hay giảm, trao đổi nhiệt diễn ra theo chiều nào, v.v.v, chúng ta dùng một công cụ mới là “giản đồ nhiệt độ - entropy (T – S)”.

Giản đồ nhiệt độ - entropy gồm gốc 0 (chỉ nhiệt độ T = 0K ứng với S<sub>0</sub> = 0 J/K), hai trục tọa độ OS – chỉ entropy của hệ nhiệt động và OT – chỉ nhiệt độ tương ứng.

Trong giản đồ T – S, đường đẳng nhiệt là đường thẳng song song với trục hoành, đường đẳng entropy ( tức là đoạn nhiệt trong quá trình thuận nghịch) là đường thẳng song song với trục tung.

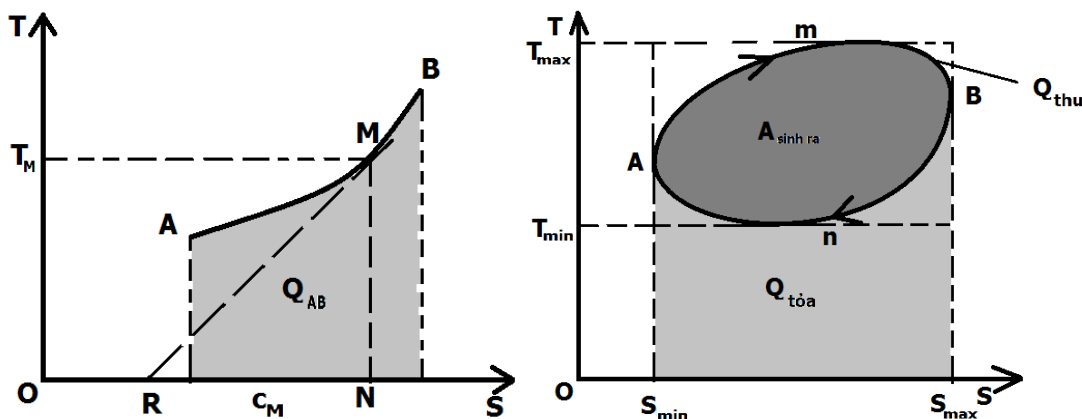
#### • Giản đồ T – S cho quá trình (chu trình) thuận nghịch:

Giả sử đường cong AB biểu diễn cho một quá trình thuận nghịch nào đó. Phương trình của đường cong AB là S = S(T). Gọi nhiệt dung tại nhiệt độ T của quá trình là c. Khi đó, ta có:

$$\delta Q = c dT = T dS \Rightarrow c = \frac{T dS}{dT} \text{ và } Q_{AB} = \int_A^B T dS.$$

Nhiệt lượng hệ nhận được trong quá trình AB chính là diện tích phần mặt phẳng giới hạn bởi đường cong S = S(T), hai đường thẳng S = S<sub>A</sub>, S = S<sub>B</sub> và trục OS.

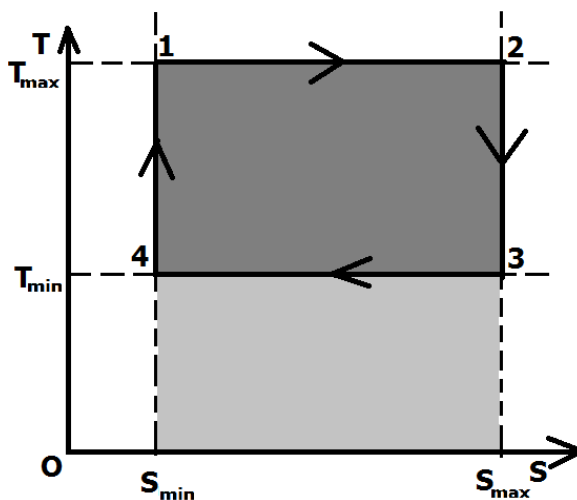
Tại điểm M trên đường cong, ta kẻ tiếp tuyến Mr cắt OS tại R còn hình chiếu của M lên trục OS là N. Khi đó đoạn thẳng MN biểu diễn giá trị nhiệt dung c tại M của quá trình.



Hình 5. Giản đồ T - S cho quá trình và chu trình

Ta xét một chu trình thuận nghịch kín  $AmBnA$  được biểu diễn lên giản đồ T - S.

Khi đó, diện tích phần hình phẳng giới hạn bởi đường cong  $AmB$ , hai đường thẳng  $S = S_A$ ,  $S = S_B$  và trục OS biểu thị nhiệt nhận từ nguồn nóng. Diện tích hình phẳng giới hạn bởi đường cong  $BnA$ , hai đường thẳng  $S = S_A$ ,  $S = S_B$  và trục OS biểu thị nhiệt tỏa ra cho nguồn lạnh. Do đó, phần diện tích giới hạn bởi đường cong kín  $AmBnA$  biểu thị phần nhiệt lượng chuyển thành công sinh ra từ chu trình. Từ đó, ta có thể biểu diễn hiệu suất của chu trình thông qua các diện tích giới hạn bởi các đường cong.



Hình 6. Giản đồ T - S cho chu trình Carnot

Lấy một ví dụ đơn giản, ta xét chu trình Carnot thuận nghịch đã đề cập ở phần 1.2.5. Dựa vào giản đồ T - S, ta dễ dàng tính ra hiệu suất của chu trình này là  $\eta = \frac{A}{Q} = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}}$ .

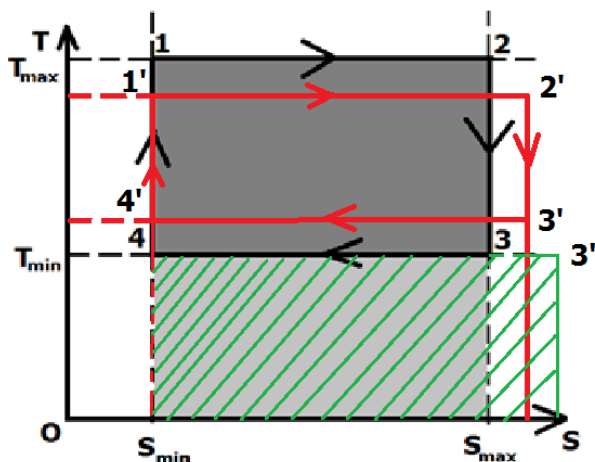
Dựa vào giản đồ T - S của một chu trình thuận nghịch, ta dễ dàng thấy một nguyên tắc trong chế tạo các động cơ nhiệt động: các chu trình có chênh lệch nhiệt độ giữa nguồn nóng và nguồn lạnh càng cao và chu trình càng gần dạng của chu trình Carnot càng tốt, chu trình càng gần thuận nghịch càng tốt.



- Giản đồ T – S cho quá trình (chu trình) không thuận nghịch:

Như ta đã biết, đối với quá trình (chu trình) không thuận nghịch, nhiệt lượng hệ nhận được còn bị tiêu tán do ma sát, do trao đổi nhiệt với môi trường, v.v.v

Để đơn giản, ta xét một piston chạy theo chu trình Carnot không thuận nghịch. Khi đó, giản đồ T – S sẽ trở thành:



Hình 7. Giản đồ T – S cho chu trình Carnot không thuận nghịch

Ta thấy, do nhiệt hấp thụ ở các thành piston nên nhiệt độ lớn nhất và nhỏ nhất trong chu trình không đúng bằng nhiệt độ ở nguồn nóng và nguồn lạnh. Giả sử nhiệt lượng cung cấp cho khối khí là không thay đổi, khi đó nhiệt lượng mà khối khí tỏa ra là diện tích giới hạn bởi đường 4'3'. Diện tích này cũng bằng diện tích miền gạch sọc trên hình. Từ hình vẽ, ta thấy, nhiệt tỏa ra lớn hơn. Do đó, hiệu suất của chu trình không thuận nghịch nhỏ hơn chu trình thuận nghịch tương ứng.

### 1.3 Những nỗ lực ban đầu nhằm giải thích Nguyên lý thứ hai:

Như phần trước đã đề cập, ta thấy rằng: nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học là một nguyên lý vô cùng quan trọng. Nó cho chúng ta biết được chiều truyền nhiệt tự nhiên, và rộng hơn, nó cho chúng ta biết được chiều tiến hóa tự nhiên của các dạng năng lượng.

Nếu như nguyên lý một được giải quyết bằng việc đưa ra định luật bảo toàn năng lượng thì nguyên lý hai vẫn chưa có lời giải thích thỏa đáng. Nguyên lý hai đúng với kinh nghiệm thực tế, là điều mà ai cũng có thể quan sát được. Tuy nhiên, để tìm hiểu bản chất của nguyên lý hai, các nhà vật lý đã gặp vô vàn trở ngại.

Chúng ta sẽ điểm qua những bước đi đầu tiên trên con đường chinh phục nguyên lý hai của nhiệt động lực học.

#### 1.3.1 Thuyết động học phân tử - con đường mới để giải quyết vấn đề:

Từ giữa thế kỷ 19, vật lý học đã công nhận rằng nhiệt là chuyển động, chứ không phải là một chất đặc biệt. Việc nghiên cứu những đặc điểm của chuyển động nhiệt đã dẫn đến Thuyết động học phân tử. Về sau, thuyết này phát triển lên thành một ngành vật lý mới – vật lý thống kê.

Chúng ta sẽ điểm lại các kết quả của thuyết động học phân tử:

- Đầu thế kỷ 19, nhà hóa học Danton đã dùng giả thuyết nguyên tử để giải thích *định luật áp suất riêng phần* mà ông phát minh năm 1801 – *định luật Danton*.
- Năm 1808, Gay Lussac phát minh một định luật mang tên ông: *các chất khí kết hợp với nhau theo một tỉ lệ thể tích đơn giản*. Vd: một thể tích  $\text{Cl}_2$  kết hợp với một thể tích  $\text{H}_2$  để tạo thành 2 thể tích  $\text{HCl}$ .
- Năm 1811, Avogadro đã đưa ra một giả thuyết mới: có hai loại vi hạt là nguyên tử và phân tử. Và ông đưa ra *định luật Avogadro*: *các thể tích khí như nhau thì có các lượng phân tử như nhau*. Năm 1814, độc lập với Avogadro, Ampere cũng đưa ra một giả thuyết tương tự. Giả thuyết này đã giải thích được định luật mà Gay Lussac đưa ra trước đó, đồng thời giải thích được nhiều hiện tượng khác.
- Năm 1856, Kronig coi chất khí như một tập hợp những nguyên tử đàn hồi chuyển động hỗn loạn trong không gian trống rỗng, từ đó rút ra phương trình áp suất phụ thuộc vào vận tốc khí (dù chưa thật chính xác). Từ đó ông rút ra: *động năng của phân tử khí là nhiệt độ tuyệt đối của chất khí*. Năm 1857, Clausius công bố một công trình trong đó có nêu ra một mô hình động học cho chất khí lí tưởng. Từ những giả thuyết của mình, ông đưa ra được kết quả: *động năng chuyển động tịnh tiến của phân tử khí tỉ lệ với nhiệt độ tuyệt đối*. Sau này, ông đưa ra một mô hình phức tạp hơn, từ đó tính được quãng đường tự do trung bình – tuy nhiên kết quả này vẫn còn sai khác ở các hằng số.
- Năm 1860, công trình “*Thuyết minh thêm về thuyết động học chất khí*” của Maxwell là một bước tiến mới trong sự phát triển thuyết động học chất khí. Dựa vào các giả thuyết của mình, Maxwell đã đưa ra *phép phân bố Maxwell*. Từ đó, ông đưa ra giá trị chính xác hơn của *quãng đường tự do trung bình* và tính ra được *hệ số nội ma sát* của chất khí.
- Cùng trong khoảng thời gian trên, Boltzmann xét trường hợp chất khí trong trọng lực, từ đó đưa ra *phép phân bố Maxwell – Boltzmann* tổng quát hơn.

### 1.3.2 Tiến đánh thành trì Nguyên lý hai:

Sau những kết quả thành công, Thuyết động học phân tử đang đứng trước một vấn đề chưa giải quyết được – một thành trì thực sự: xây dựng cơ sở lí thuyết cho nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học. Cũng từ quá trình giải quyết vấn đề này, vật lý thống kê đã ra đời.

Năm 1866, Boltzmann công bố một công trình nhằm nêu lên ý nghĩa cơ học của nguyên lý thứ hai. Ông cho rằng nguyên lý thứ nhất là định luật bảo toàn năng lượng (bấy giờ gọi là hoạt lực) thì tương tự, nguyên lý thứ hai cũng có cơ sở là một luận điểm tổng quát nào đó trong cơ học. Luận điểm tổng quát đây có thể là nguyên lý tác dụng cực tiểu (tham khảo thêm trong cơ học giải tích).

Boltzmann coi các nguyên tử trong một vật là một hệ chất điểm, mỗi chất điểm chuyển động theo một quỹ đạo khép kín. Nếu ở trạng thái cân bằng nhiệt độ thì chu kì chuyển động của các nguyên tử là như nhau. Từ đó, ông rút ra được hệ thức:  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ .

Ông cho rằng như vậy là đã tìm ra cơ sở cơ học của nguyên lý thứ hai đối với các quá trình thuận nghịch, và có khả năng lập luận tương tự đối với các quá trình không thuận nghịch. Tuy nhiên, trong lập luận của Boltzmann, có một giả thuyết khó tin: “các nguyên tử chuyển động trong quỹ đạo khép kín”.

Năm 1871, Clausius cũng đi theo con đường tương tự, nhưng ông đưa ra một giả thuyết có phần đỡ giả tạo hơn: *các thành phần vận tốc của các nguyên tử cứ sau một chu kì nào đó lại đổi dấu, chu kì đổi dấu của các nguyên tử không nhất thiết như nhau nhưng có những nhóm nguyên tử có chu kì này như nhau.*

Sau đó, các nhà vật lý đã đưa ra các giả thuyết khác, tư tưởng xác suất càng lúc càng thấm nhuần vào trong các lập luận đó. Tuy nhiên, mọi ý đồ vận dụng chung có các quá trình không thuận nghịch đều không thành công.

Từ những năm 80 của thế kỉ 19, đã bắt đầu xuất hiện ý kiến cho rằng không thể xây dựng cơ sở cơ học cho nguyên lý thứ hai, và phải vận dụng lý thuyết xác suất mới có thể thành công. Sự thành công này đã mở ra một trang mới cho lịch sử vật lý...

## 1.4 Định luật thống kê Maxwell – Boltzmann và nguyên lý Boltzmann:

### 1.4.1 Định luật phân bố Maxwell – Boltzmann:

Năm 1859, Maxwell đã dựa trên lý thuyết xác suất và mẫu cơ học của khí lý tưởng để tính bằng lý thuyết hàm phân bố phân tử theo vận tốc. Giả thuyết của Maxwell bao gồm:

- Các phân tử chuyển động độc lập với nhau, nghĩa là tương tác giữa chúng không đáng kể.
- Không gian là đẳng hướng, không có phương ưu tiên, nghĩa là trong không gian không tồn tại một trường lực nào.
- Phân tử có thể nhận bất cứ giá trị nào của vận tốc bao hàm từ 0 đến  $\infty$ , vận tốc biến đổi liên tục.
- Động năng trung bình của phân tử ở nhiệt độ xác định T cho trước là  $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$  (chỉ xét chuyển động tịnh tiến, vì ta xem phân tử như chất điểm).



Hình 8. James Clerk Maxwell

Maxwell sử dụng hàm phân phối chuẩn trong xác suất thống kê, và ông chỉ ra hàm phân bố phân tử theo vận tốc trên một phương x nào đó là:  $f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-mv_x^2/2kT}$

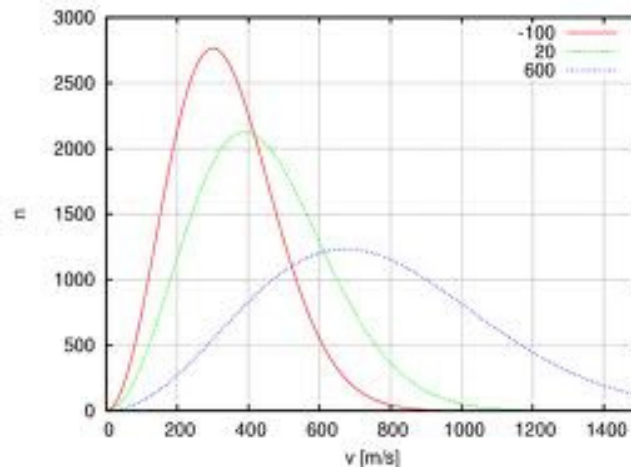
Từ đó, ta có hàm phân bố phân tử theo vận tốc trên 3 phương là:

$$F_M = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-(mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2)/2kT}$$

Từ đó, ta có phân bố phân tử theo vận tốc là  $\frac{dN_v}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-(mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z$ .

Viết dưới dạng của Maxwell là:  $\frac{dN_v}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$  (đưa về dạng tọa độ cầu, trong đó phân bố không phụ thuộc vào các góc khối).

Chúng ta có đồ thị của hàm phân bố như sau:



Hình 9. Phân bố phân tử theo vận tốc

Trong phân bố Maxwell, không gian là đẳng hướng, tức là bỏ qua ảnh hưởng của trường lực. Tuy nhiên, Boltzmann đã bổ sung vào phân bố Maxwell một hàm phân bố mới, cho phép tính được phân bố phân tử trong trường hợp có ảnh hưởng của trọng lực. Hàm phân bố được Boltzmann đưa vào là hàm phân bố Boltzmann.

Kết hợp hai hàm phân bố, chúng ta có một hàm phân bố hoàn chỉnh:

$$F_{MB} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-(\epsilon_K + \epsilon_U)/kT} \text{ với } \epsilon_K \text{ và } \epsilon_U \text{ lần lượt là động năng và thế năng của phân tử khí.}$$

Từ đó ta có phân bố Maxwell – Boltzmann tổng quát như sau:

$$dn = n_{00} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-(\epsilon_K + \epsilon_U)/kT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z. \text{ Trong đó, } n_{00} \text{ là mật độ phân tử khí tại mức thế năng bằng 0.}$$

#### 1.4.2 Định lý H:

Năm 1872, Boltzmann đã đưa ra một định lý được mang tên: định lý H. Tinh thần cơ bản của định lý H này là: giả sử ta có hàm phân bố  $f$  của hệ các phân tử khí, khi đó ta có một hàm  $H$  là hàm của hàm phân bố này  $H = H(f)$ . Ta cần chứng minh hàm  $H$  này đạt cực trị tương đương với hệ tiến đến trạng thái cân bằng nhiệt, và phân bố ở cực trị đó chính là phân bố Maxwell – Boltzmann.



Hình 10. Ludwig Boltzmann

Mô hình mà Boltzmann dùng để tìm ra định lý H: một lượng khí chứa  $N$  phân tử hình cầu, cứng cùng loại, được chứa trong một bình có thành bình hoàn toàn đàn hồi. Khí này được pha loãng đến mức chỉ xét ảnh hưởng của các va chạm của một cặp phân tử trong quá trình chuyển động. Giả sử hàm phân bố phân tử có dạng  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ , phụ thuộc vào thời gian.

Dạng hàm của hàm phân bố  $H = H(f)$  được Boltzmann đưa ra như sau:

$$H[f] = \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) \ln f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v d^3r$$

Boltzmann đưa ra một phương trình vi phân, gọi là phương trình Boltzmann, mô tả hàm phân bố  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  phụ thuộc vào thời gian như thế nào:

$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{F}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{va chạm}}$ , trong đó  $\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{va chạm}}$  là biến thiên của hàm  $f$  theo thời gian do va chạm giữa các phân tử gây ra.

$$\text{Ta có: } \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{va chạm}} = \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2)$$

với  $\sigma(\Omega)$  là tiết diện va chạm  $(\vec{v}_1; \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}'_1; \vec{v}'_2)$ .

Từ phương trình Boltzmann và hàm  $H$  đã đưa ra, Boltzmann chứng minh được:  $\frac{dH}{dt} \leq 0$ .

Điều này có nghĩa là: **hàm  $H$  của hệ nhiệt động luôn giảm theo thời gian**. Đây là nội dung của định lý H mà Boltzmann nêu ra năm 1872.

**Tính chất của hàm  $H$ :** hàm  $H$  có giá trị lớn với các phân bố hẹp (các phân tử tập trung nhiều ở một vùng nhỏ) và có giá trị bé với các phân bố rộng (các phân tử tập trung ở một vùng rộng lớn hơn). Theo thời gian, phân bố của phân tử sẽ có xu hướng dần đều ra các miền không gian, vận tốc. Điều này giải thích vì sao hàm  $H$  có giá trị giảm dần.

Ta thấy rằng, hệ đạt đến trạng thái cân bằng (phân bố Maxwell – Boltzmann) thì  $H$  đạt giá trị cực tiểu. Điều này có vẻ gì đó ngược với Entropy (đạt giá trị cực đại khi cân bằng nhiệt động). Điều đó cho thấy có một mối liên hệ nào đó giữa hàm  $H$  và Entropy  $S$ .

Boltzmann đưa ra mối quan hệ giữa hàm H và Entropy S như sau:  $S = -kH + S_0$ . Tuy nhiên, định lý H vẫn vấp phải những điều chưa giải thích được (nghịch lý Loschmidt), do đó, mãi đến khi Boltzmann đưa ra nguyên lý mang tên ông thì nguyên lý hai mới được giải thích một cách đầy đủ.

### 1.4.3 Nguyên lý Boltzmann:

Từ các công trình trong giai đoạn 1871 – 1872, Boltzmann đã đi đến đỉnh cao nhất trong khám phá của ông vào năm 1877 – khi ông nêu ra **nguyên lý Boltzmann**.

Boltzmann đã xét một hệ N phân tử, giả sử năng lượng của các phân tử được phân ra làm các mức  $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots, p\varepsilon$ . Mỗi trạng thái của hệ được đặc trưng bởi số lượng phân tử ở các mức tương ứng  $n_0, n_1, n_2, \dots, n_p$  và được kí hiệu là  $(n_0, n_1, n_2, \dots, n_p)$ . Bộ số này phải thỏa mãn hai phương trình:

$$\begin{cases} n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_p = N \\ n_0 \cdot 0\varepsilon + n_1 \cdot 1\varepsilon + n_2 \cdot 2\varepsilon + \dots + n_p \cdot p\varepsilon = E \end{cases} \text{ với } N \text{ và } E \text{ là hằng số.}$$

Ở mỗi trạng thái  $(n_0, n_1, n_2, \dots, n_p)$ , mỗi sự phân bố tương ứng với mỗi phân tử mang một giá trị động năng nhất định gọi là phức hợp tử (Complexion trong tiếng Anh). Boltzmann chứng minh được có  $n_0! n_1! n_2! \dots n_p!$  phức hợp tử trong một trạng thái.

**Xác suất nhiệt động** (khác với xác suất trong định nghĩa toán học) của hệ ở trạng thái  $(n_0, n_1, n_2, \dots, n_p)$  là W tương ứng với số phức hợp tử ở trạng thái đó:  $n_0! n_1! n_2! \dots n_p!$ . Ta có:

$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots n_p!} . \quad (\text{Ta dễ dàng thấy, nếu số phân tử trở nên rất lớn thì phân bố xác suất rời rạc}$$

thời thành liên tục, tức là đưa về dạng chứa hàm  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ ). W chính là số trạng thái vi mô  $(n_0, n_1, n_2, \dots, n_p)$  có trong một trạng thái vĩ mô nào đó (các thông số vĩ mô xác định). Chữ cái W lấy từ trong từ *Wahrscheinlichkeit* trong tiếng Đức có nghĩa là “xác suất”.

Từ đây, Boltzmann chứng minh được nguyên lý Boltzmann (dạng toán học do Max Plack đưa ra năm 1901) là:

$$S = k \ln W .$$

Đây là công thức nổi tiếng mà Boltzmann đã thu được, sau này hậu thế đã khắc công thức này lên mộ của ông. Công thức này cho thấy vai trò rất lớn của hằng số Boltzmann – k: là chiếc cầu nối giữa thế giới vi mô và thế giới vĩ mô.

Ta dễ dàng thấy: W có bản chất thống kê, do đó, **Entropy S có bản chất thống kê** – điều mà các nhà vật lý chưa nhận ra mãi đến năm 1877. Và theo đó, nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học là một nguyên lý có bản chất thống kê. Theo đó, hệ có xu hướng tiến về trạng thái có xác suất lớn nhất – trạng thái cân bằng, tương ứng với Entropy của hệ tiến lên cực đại.

Dựa trên định nghĩa của Boltzmann, ta thấy rằng: Entropy cho ta thấy **mức độ hỗn loạn** của hệ nhiệt động. Ví dụ: giả sử ta có N = 6 phân tử khí và có 3 mức năng lượng khác nhau. Ở trạng thái (0;6;0), cả 6 phân tử đều cùng ở một mức năng lượng, ta xác định được năng lượng của cả 6 phân tử. Ở trạng thái (2;2;2), khi đó mỗi mức năng lượng có 2 phân tử, chúng ta không thể biết



được rõ ràng rằng phân tử nào ở mức năng lượng nào. Do đó, ta nói rằng: trạng thái (2;2;2) hỗn độn hơn trạng thái (0;6;0). Và dựa theo định nghĩa của Boltzmann, Entropy của trạng thái (2;2;2) là  $k \ln 90 \approx 4,5k$  còn của trạng thái (0;6;0) là  $k \ln 1 = 0$ . Tức là: **Entropy ở trạng thái nào càng lớn thì mức độ hỗn độn càng cao**. Ở trạng thái cân bằng, Entropy là cực đại, tức là ở trạng thái hỗn độn nhất. Khi đó, phân bố của các phân tử có tính ngẫu nhiên là cao nhất.

Boltzmann đã chứng minh nguyên lý này cho trường hợp các chất khí, ngày này, các nhà vật lý đã chứng minh được nguyên lý này cho các trường hợp khác. Dựa vào nguyên lý Boltzmann, các nghịch lý đưa ra như nghịch lý Loschmidt, thuyết chết nhiệt, v.v.v đều được giải quyết dựa vào bản chất thống kê của nguyên lý hai.

### 1.5 Ý nghĩa thống kê của nguyên lý thứ hai:

Nguyên lý thứ hai được công nhận là một nguyên lý thống kê. Trong quan điểm của các nhà vật lý thế kỷ 19, việc công nhận nguyên lý thứ hai là một nguyên lý thống kê là một điều không thể. Họ không chấp nhận sự may rủi trong vật lý. Nguyên lý thứ hai từ một nguyên lý nói “điều gì sẽ xảy ra” trở thành một nguyên lý nói “điều gì có khả năng xảy ra với xác suất cao”, đây giống như là một sự hạ cấp của nguyên lý thứ hai vậy. Nói đây là một sự hạ cấp, bởi vì từ thời cơ học Newton đến cơ học giải tích, các nhà vật lý đã quen với việc: *chỉ ra những điều sẽ xảy ra*. Laplace đã từng nói: “*Hãy cho tôi tất cả các  $x_0$  và  $v_0$  (tức là tọa độ và vận tốc ban đầu) thì tôi sẽ tiên đoán được tương lai của thế giới*”. Câu nói đây cho thấy ảnh hưởng sâu sắc của quan niệm “tính tất yếu” trong vật lý, một quan niệm hình thành do những thành tựu rực rỡ của cơ học Newton.

Trong vật lý, bạn nói “100% điều đó xảy ra” và “99,99999999...% điều đó xảy ra” là hai cách nói hoàn toàn khác biệt. Sự khác biệt ở 0,0000000...1% còn lại. Lấy một ví dụ: bạn đun nước lạnh bằng một bếp lò, nhiệt truyền từ bếp sang ấm làm cho nước nóng lên và sôi. Gibbs đã tính được rằng: có xác suất  $1/10^{1000}$  có thể xảy ra hiện tượng nước lạnh đi do truyền nhiệt cho bếp. Một điều nghe có vẻ vô lý! Và để kiểm chứng tính toán của Gibbs có đúng với thực tế này hay không, chúng ta làm thí nghiệm. Và để có thể họa may có 1 lần nhìn thấy hiện tượng kỳ lạ này, con người phải thí nghiệm trong vòng  $10^{1000}$  giây. Loài người xuất hiện trên trái đất trong vòng 2 triệu năm – tức là  $10^{12}$  giây. Điều này có thể khẳng định, “trong thực tế” hiện tượng nước truyền nhiệt cho bếp “không thể xảy ra”. Điều này cũng suy ra rằng, “trong thực tế đời sống”, nguyên lý hai không bị vi phạm. Đây chính là tinh thần thống kê của nguyên lý hai.

Dù rằng có nhiều lần sóng phản đối, không công nhận tính thống kê của nguyên lý hai, nhưng lần lượt các nhà vật lý Maxwell, Boltzmann, Clausius, Gibbs và sau này là Einstein đã từng bước xây dựng và hoàn chỉnh vật lý thống kê.

Từ đây, ta có thể kết luận: *việc khẳng định nguyên lý thứ hai là một nguyên lý thống kê chính là một bước đi dài trong lịch sử vật lý học, là nền tảng khai sinh ra một ngành vật lý mới – vật lý thống kê*. Nguyên lý hai của nhiệt động lực học, hay còn gọi là nguyên lý tăng Entropy nhiệt động lực học, sau này mở rộng là trong vật lý thống kê, là **nguyên lý tăng Entropy**. Đây là một nguyên lý cơ bản của các quá trình được mô tả bởi vật lý thống kê.

### 1.6 Phạm vi của nguyên lý thứ hai:

Nguyên lý hai được xây dựng dựa trên tính thống kê các chuyển động hỗn loạn của một hệ gồm rất nhiều chất điểm. Do đó, không thể có nguyên lý hai đối với các hệ gồm ít hạt.

Ví dụ đơn giản nhất chính là chuyển động Brown. Chuyển động Brown của hạt phấn hoa bởi va chạm với các phân tử chất lỏng, tức là hạt Brown tự động nhận lấy nội năng của chất lỏng mà sinh công, và không kéo theo một quá trình khác; ta có thể xem chuyển động Brown là một *động cơ vĩnh cửu loại hai*. Như vậy, chuyển động Brown đã vi phạm nguyên lý hai của nhiệt động lực học.

Đối với việc mở rộng nguyên lý hai ra toàn bộ vũ trụ, việc này dẫn đến sự ra đời của *thuyết chết nhiệt*. Nội dung và các vấn đề xung quanh thuyết chết nhiệt sẽ được đề cập ở phần 2. Tuy nhiên, chúng ta có thể hiểu: trong một hệ nhiệt động ở trạng thái cân bằng nhiệt động thì vẫn tồn tại các *thăng giáng*, thông thường ở một hệ tương đối lớn thì thăng giáng này không đáng kể. Nhưng với toàn bộ vũ trụ thì thăng giáng đó đủ để làm thay đổi trạng thái cân bằng nhiệt động của vũ trụ. Do đó, không có trạng thái cân bằng nhiệt động trên toàn vũ trụ như lập luận của Clausius và Thomson.

### 1.7 Ứng dụng và thực tế:

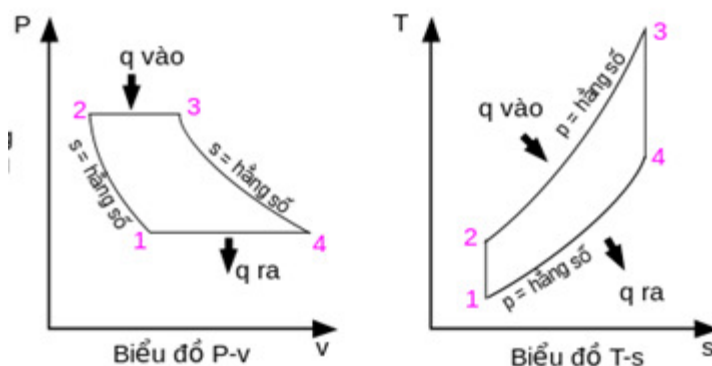
Như đã trình bày ở phần Entropy, nguyên lý thứ hai áp dụng vào việc khảo sát các quá trình, chu trình nhiệt động giúp ta biết được chiều diễn tiến của quá trình, chu trình đó có theo tự nhiên hay không. Giảm độ Entropy là một công cụ vô cùng hữu ích cho việc khảo sát các quá trình, chu trình thuận nghịch của các động cơ, các máy nhiệt, v.v.v.

Người ta ứng dụng nguyên lý thứ hai để nâng cao hiệu suất của động cơ, càng cao càng tốt. Một trong những ứng dụng cụ thể cho lĩnh vực này chính là việc: nâng cao nhiệt độ nguồn nóng là giảm mạnh nhiệt độ nguồn lạnh. Việc tạo ra chênh lệch nhiệt độ lớn giúp cho hiệu suất cực đại mà động cơ có thể đạt tới lớn nhất có thể.

Ngoài ra, người ta có ứng dụng để thiết kế ra các chu trình gần như thuận nghịch nhất, và gần với chu trình Carnot nhất. Bởi vì, chu trình Carnot thuận nghịch trong thực tế là không thể làm được. Bởi vì, chúng ta không thể cách nhiệt hoàn toàn trong hai quá trình đoạn nhiệt hay khó có thể duy trì nhiệt độ của khí ở một giá trị xác định trong hai quá trình đẳng nhiệt. Do đó, người ta thiết kế những chu trình gần sát với chu trình Carnot nhất, để đạt hiệu suất cao nhất có thể.

Một số ví dụ như:

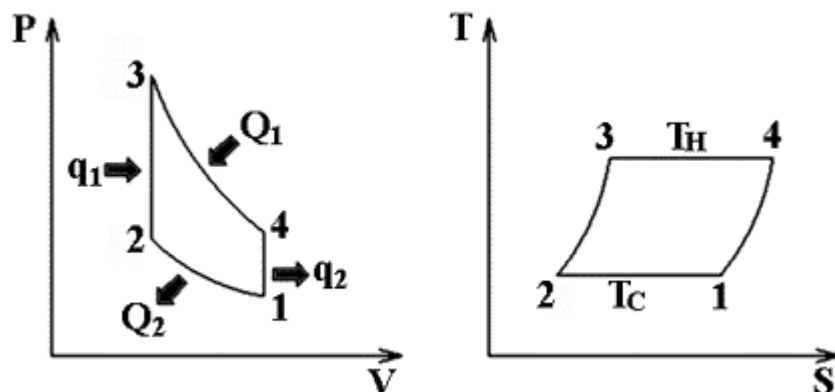
Chu trình Brayton, gồm hai quá trình đẳng áp và hai quá trình đoạn nhiệt xen kẽ nhau.



Hình 11. Giản đồ p-V và T-S của chu trình Brayton

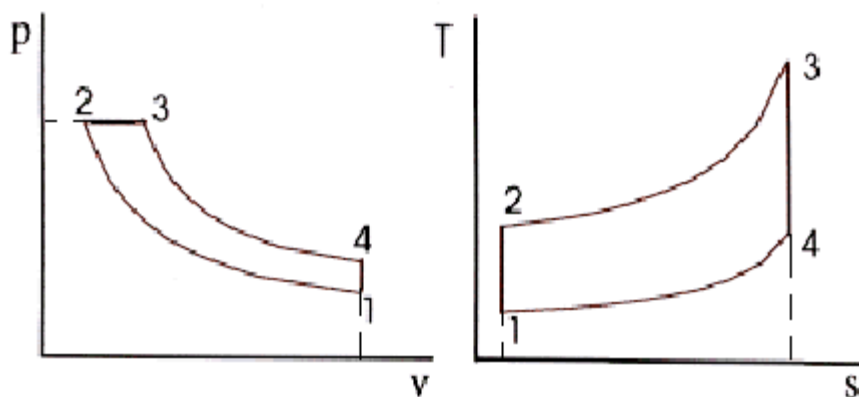


Chu trình Stirling, gồm hai quá trình đẳng tích và hai quá trình đẳng nhiệt xen kẽ nhau.



Hình 12. Biểu đồ p-V và T-S của chu trình Stirling

Chu trình Diesel, gồm hai quá trình đẳng entropy được xen kẽ bởi các quá trình đẳng áp và đẳng tích.



Hình 13. Biểu đồ p-V và T-S của chu trình Diesel

Ngoài ra còn có các chu trình Lenoir, Otto, Miller, v.v.v

Trong thực tế cuộc sống, chúng ta đều nhìn thấy được và đã ứng dụng nguyên lý thứ hai một cách tự nhiên. Ví dụ như: chúng ta hẳn đều từng nhìn thấy cục đá đang tan – đó chính là một quá trình làm tăng Entropy dễ thấy nhất. Bởi, khi đó, nhiệt độ của cục đá đang tan là không đổi, và nó được nhận một lượng nhiệt để làm tan chảy. Do đó, Entropy của nó tăng lên. Hay như: các bạn đã từng làm nguội một vật gì đó bằng cách cho nó tiếp xúc với một vật khác lạnh hơn, đó cũng chính là các bạn đã áp dụng nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học. Qua những ví dụ đơn giản trên, chúng ta thấy được tầm quan trọng và tính phổ biến của nguyên lý thứ hai.

## 2 Những tranh cãi và các vấn đề mở rộng:

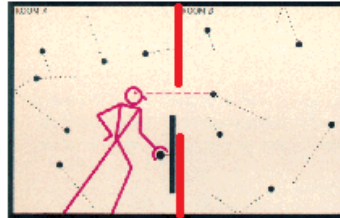
### 2.1 Con quỷ Maxwell:

#### 2.1.1 Thí nghiệm tưởng tượng của Maxwell:

Năm 1870, Maxwell đã nêu ra một thí nghiệm tưởng tượng rất tinh vi nhằm bác bỏ thuyết chết nhiệt (đề cập ở phần sau). Ông cho rằng nguyên lý thứ hai chỉ có một phạm vi ứng dụng hữu hạn. Theo ông, nguyên lý hai chỉ đúng với một hệ mà ở đó ta không thể phân biệt từng phân tử

trong hệ đó. Và ông đã nêu ra thí nghiệm sau: *giả sử một bình kín được chia làm hai phần: A và B, và vách ngăn hai phần có một cửa sổ nhỏ. Giả sử có một sinh vật có khả năng phân biệt các phân tử với nhau đứng ở cửa sổ đó. Sinh vật này đóng và mở cửa sổ sao cho các phân tử nhanh đi từ A đến B và phân tử chậm đi từ B về A. Như vậy, trái với nguyên lý hai, bình A nóng lên và bình B lạnh đi, nhiệt truyền từ ngăn lạnh sang ngăn nóng mà không sinh công.*

Sinh vật kỳ diệu trong trí tưởng tượng của Maxwell gọi là con quỷ Maxwell.



Hình 14. Con quỷ Maxwell điều khiển cửa sổ

Hình vẽ trên minh họa việc con quỷ Maxwell quan sát từng phân tử và mở cửa sổ giữa hai ngăn.

### 2.1.2 Khảo sát sự biến thiên Entropy do con quỷ Maxwell:

Để xem thử con quỷ Maxwell có vi phạm nguyên lý hai hay không, ta khảo sát sự biến thiên Entropy trong thí nghiệm tưởng tượng trên. Giả sử hai ngăn A và B đều có N phân tử khí, các thông số trạng thái vĩ mô p, V, T là như nhau. Khi đó, phân bố phân tử theo vận tốc của các phân tử khí trong hai ngăn A và B là:

$$\frac{dN_v}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$$

Dựa vào phương pháp số, nếu dùng phần mềm Mathematica, ta xác định được: có một nửa số phân tử (cỡ 0,50002 số phân tử) trong mỗi bình có vận tốc nhỏ hơn giá trị:  $v_0 \approx 1,087655 \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ .

Giả sử con quỷ Maxwell sau khi đóng – mở cửa sổ nhiều lần, nó đã chuyển các phân tử có vận tốc lớn hơn  $v_0$  từ bình A sang bình B và ngược lại, các phân tử vận tốc nhỏ hơn  $v_0$  từ bình B qua bình A. Khi đó, cả hai bình đều có số phân tử khí là N. Lúc này các thông số trạng thái vĩ mô p và T ở bình A và bình B thay đổi. Ta xét cụ thể hai bình:

#### a) Bình A:

Tổng động năng của các hạt nằm trong bình A là  $E_A = 0,610415.NkT$ .

Đó cũng chính là nội năng của khối khí nằm trong bình A. Sau khi đạt đến trạng thái cân bằng nhiệt động, phần khí trong bình A có nhiệt độ  $T_A$  thỏa mãn:  $E_A = \frac{3}{2}.NkT_A$ .

Từ đây ta tính ra được nhiệt độ của phần khí trong bình là  $T_A = 0,406943.T$

Phần nhiệt lượng mà con quỷ Maxwell đã “chuyển” từ bình A sang bình B là:

$$\Delta Q = |E_A - E| = \frac{3}{2}.Nk|T_A - T| = 0,889585.NkT$$

b) Bình B:

Tổng động năng của các hạt nằm trong bình B là  $E_B = 2,389585.NkT$ .

Đó cũng chính là nội năng của khối khí nằm trong bình B. Sau khi đạt đến trạng thái cân bằng nhiệt động, phần khí trong bình B có nhiệt độ  $T_B$  thỏa mãn:  $E_B = \frac{3}{2}.NkT_B$ .

Từ đây ta tính ra được nhiệt độ của phần khí trong bình là  $T_B = 1,593057.T$

Phần nhiệt lượng mà con quỷ Maxwell đã “chuyển” từ bình A sang bình B là:

$$\Delta Q = |E_B - E| = \frac{3}{2}.Nk|T_B - T| = 0,889585.NkT$$

Từ các số liệu ở ví dụ này, ta thấy có một lượng nhiệt lượng tương đối lớn được con quỷ Maxwell chuyển từ bình A sang bình B.

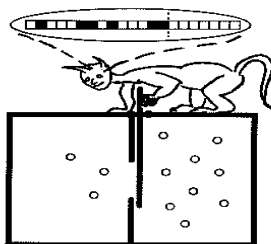
Dựa vào cách tính entropy của khí lí tưởng đơn nguyên tử: khi cân bằng nhiệt động, độ biến thiên entropy của 2 ngăn A và B là:

$$\Delta S_A = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{p_A}{p} + \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{V_A}{V} = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_A}{T} \text{ và } \Delta S_B = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_B}{T}.$$

Độ biến thiên entropy của cả hệ hai ngăn là:  $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T_B T_A}{T^2} = -0,650141.Nk < 0$

Con quỷ Maxwell đã làm cho nhiệt từ động truyền từ từ A sang B, và entropy của hệ nhiệt động tự động giảm. Điều này vi phạm nguyên lý hai của nhiệt động lực học.

### 2.1.3 Cách giải thích hiện đại – Entropy thông tin:



Hình 15. Mô hình con quỷ Maxwell nhận thông tin

Các nhà vật lí cố gắng chứng tỏ rằng, con quỷ Maxwell không vi phạm nguyên lý tăng Entropy. Và hướng đi của các nhà vật lí là: khảo sát một hệ không chỉ gồm 2 khối khí ở 2 bình mà còn cả của con quỷ Maxwell.

Những bước đầu, các nhà vật lí đã tìm ra được: nhiệt lượng chuyển từ bình A sang bình B thực chất là do con quỷ Maxwell cũng có sinh công. Công này là công đóng mở cửa sổ và dùng để xác định vận tốc của các phân tử khí.

Vấn đề còn lại là vấn đề về Entropy của hệ này. Entropy nhiệt động của hai bình thì đã xác định một cách cụ thể. Vậy, chỉ còn Entropy nào đó của con quỷ Maxwell. Và các nhà vật lí đã cầu cạnh đến một khái niệm rất hiện đại: **Entropy thông tin** – một khái niệm trong lý thuyết thông tin.

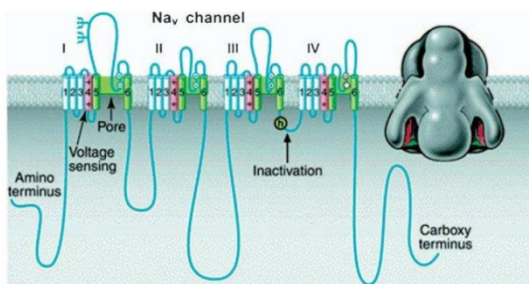
Chúng ta có thể hiểu đơn giản như sau: thông tin có thể được biểu diễn dưới dạng nhị phân, gồm các bit 0 và 1. Tổ hợp của các bit này tạo thành các tín hiệu thông tin. Tương tự như Entropy nhiệt động, Entropy thông tin đo mức độ hỗn loạn của tín hiệu thông tin nhận được.

Để đưa khái niệm Entropy thông tin vào trong vấn đề của con quỷ Maxwell, ta xem xét quá trình con quỷ mở và đóng cửa sổ ra sao. Đầu tiên, con quỷ Maxwell đo vận tốc một phân tử khí ở A. Nếu phân tử này có vận tốc lớn hơn giá trị đã tính ở phần trên thì con quỷ mở cửa sổ cho phân tử đó qua bình B. Sau đó, con quỷ xóa toàn bộ thông tin về phân tử trước, và cũng đo vận tốc của phân tử ở bình B. Nếu phân tử ở bình B bé hơn thì con quỷ mở cửa sổ cho phân tử đó qua. Rồi con quỷ lại xóa toàn bộ thông tin về phân tử trước. Người ta chứng minh được rằng, Entropy thông tin tăng lên khi xóa toàn bộ thông tin đã thu thập được. Từ các công trình của Léo Szilard, Leon Brillouin năm 1929, Landauer năm 1960 và Bennet năm 1982; dù tiếp cận theo các hướng khác nhau nhưng đều tụ chung lại: entropy thông tin của con quỷ Maxwell tăng.

Người ta chứng tỏ được rằng: Entropy thông tin tăng lên do các lần xóa bỏ thông tin của hệ. bù qua phần biến thiên Entropy do con quỷ gây ra. Và hệ kín gồm 2 khối khí và con quỷ Maxwell không vi phạm nguyên lý tăng Entropy.

#### 2.1.4 Ứng dụng:

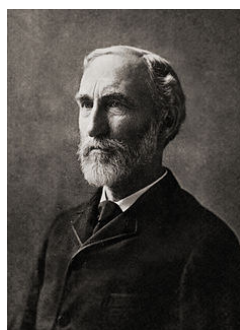
Trong tự nhiên, các mô hình gần giống với con quỷ Maxwell xuất hiện rất nhiều. Tất cả các mô hình đều dựa trên nguyên tắc, Entropy của cả hệ tăng nhưng một phần tăng là do Entropy thông tin. Điều này giúp phá vỡ các trạng thái cân bằng thống kê. Ví dụ như: các kênh ion trong các tế bào; các bẫy đơn nguyên tử; ...



Hình 16. Kênh ion Na<sup>+</sup>

## 2.2 Nghịch lý Gibbs:

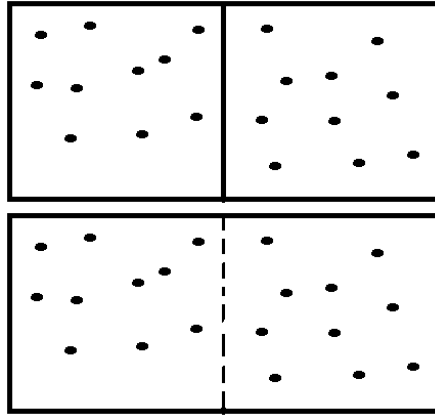
### 2.2.1 Nghịch lý Gibbs:



Hình 17. Josiah Willard Gibbs

J.W.Gibbs đã đưa ra thí nghiệm tưởng tượng của mình như sau: *giả sử có một bình chứa được chia làm hai ngăn, mỗi ngăn có thể tích  $V$ . Trong mỗi ngăn có  $N$  phân tử khí lí tưởng. Hai ngăn ở cùng điều kiện nhiệt độ, áp suất và thể tích. Lấy vách ngăn giữa hai ngăn ra, lúc này các thông số vĩ mô như áp suất, nhiệt độ, thể tích, mật độ phân tử khí đều không thay đổi. Nhưng có một thứ đã thay đổi: Entropy của cả hệ.* Gibbs cho rằng, đáng lý hai khối khí lí tưởng có cùng trạng thái vĩ mô, khi trộn vào thì vẫn ở trạng thái cân bằng nhiệt động, do đó đáng ra Entropy của cả hệ phải không thay đổi. Từ đó, dẫn tới một nghịch lý: nghịch lý Gibbs.

### 2.2.2 Khảo sát sự thay đổi Entropy của hệ:



Hình 18. Hệ hạt trước và sau khi lấy vách ngăn

Độ biến thiên Entropy sau khi ta mở vách ngăn là:

$$\Delta S = 2 \left[ \frac{m}{\mu} C_v \ln \frac{p'}{p} + \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{V'}{V} \right] = 2 \frac{m}{\mu} (C_p - C_v) \ln 2 = 2 \frac{m}{\mu} R \ln 2 = 2Nk \ln 2 > 0.$$

Bởi vì, mỗi phần khí trong bình có thể tích sau khi mở ngăn là  $2V$ , áp suất là  $0,5p$ . Nếu như ta làm ngược lại, ban đầu có một bình thể tích  $2V$  chứa  $2N$  phân tử khí, sau đó ta ngăn ra thì Entropy của hệ tự động giảm xuống. Tức là ta có thể làm giảm Entropy của một hệ kín bằng cách ngăn nó thành hai hệ con. Điều này cho thấy có một sự vô lí trong cách lập luận của Gibbs.

### 2.2.3 Giải quyết nghịch lý của Gibbs:

Mấu chốt của nghịch lý Gibbs chính là: Gibbs sử dụng định nghĩa cổ điển của Entropy của khí lí tưởng. Định nghĩa cổ điển về Entropy cho ta kết quả:

$$S(E, N, V) = kN \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + X \right] \quad (kNX = S_0)$$

Ở đây, ta thử khảo sát lại trường hợp của Gibbs nếu sử dụng định nghĩa mới về Entropy của Boltzmann. Khi đó, Boltzmann chứng minh được trong công thức trên đã thiếu mất một số hạng. Và công thức tính Entropy của Boltzmann (sau khi lấy xấp xỉ Stirling  $\ln N! \approx N \ln N - N$ ) là:

$$S_B(E, N, V) = kN \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + X + 1 \right] \quad (kNX = S_0)$$

Độ biến thiên Entropy của hệ khi đó là:

$$\Delta S_B = S_B(2E, 2N, 2V) - 2S_B(E, N, V) = k2N \left[ \ln \frac{2V}{2N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2E}{2N} + X + 1 \right] - 2kN \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + X + 1 \right] = 0$$

Như vậy, ta thấy rằng Entropy của hệ không đổi khi ta lấy vách ngăn ra. Điều đó cũng có nghĩa là dù có hay không có vách ngăn vẫn không ảnh hưởng đến Entropy của hệ.

Phức tạp hơn, chúng ta khảo sát trường hợp: cái bình  $2V$  có  $2N$  phân tử được ngăn thành hai bình thể tích  $V_1$  và  $V_2$ , có chứa  $N_1$  và  $N_2$  phân tử, năng lượng lúc này là  $E_1$  và  $E_2$ , 2 ngăn này cân bằng nhiệt động so với nhau. Khi đó ta có kết quả sau:

$$\begin{aligned} \Delta S_B &= S_B(E_1, N_1, V_1) + S_B(E_2, N_2, V_2) - S_B(2E, 2N, 2V) \\ &= kN_1 \left[ \ln \frac{V_1}{N_1} + \frac{3}{2} \ln \frac{E_1}{N_1} + X + 1 \right] + kN_2 \left[ \ln \frac{V_2}{N_2} + \frac{3}{2} \ln \frac{E_2}{N_2} + X + 1 \right] - 2kN \left[ \ln \frac{2V}{2N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2E}{2N} + X + 1 \right] \\ &= kN_1 \left[ \ln \frac{V_1}{N_1} + \frac{3}{2} \ln \frac{E_1}{N_1} \right] + kN_2 \left[ \ln \frac{V_2}{N_2} + \frac{3}{2} \ln \frac{E_2}{N_2} \right] - k(N_1 + N_2) \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} \right] \\ &= kN_1 \left[ \ln \frac{V_1}{V} + \frac{3}{2} \ln \frac{E_1}{E} - \frac{5}{2} \ln \frac{N_1}{N} \right] + kN_2 \left[ \ln \frac{V_2}{V} + \frac{3}{2} \ln \frac{E_2}{E} - \frac{5}{2} \ln \frac{N_2}{N} \right] \end{aligned}$$

Mà 2 ngăn này cân bằng nên ta có:  $\frac{E_1}{N_1} = \frac{E_2}{N_2} = \frac{E}{N} = kT$  và  $\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N} = \frac{kT}{p} \left( = \frac{1}{n} \right)$ . Do đó mà

ta có các hệ thức liên hệ sau:  $\begin{cases} E_1/E = V_1/V = N_1/N \\ E_2/E = V_2/V = N_2/N \end{cases}$ . Thay vào ta vẫn có:  $\Delta S_B = 0$ . Như vậy với

một bình có các phân tử khí ở trạng thái cân bằng nhiệt động thì việc ngăn hay không ngăn sẽ không làm ảnh hưởng đến Entropy của hệ.

Từ nghịch lý Gibbs, ta thấy rằng việc Gibbs sử dụng định nghĩa Entropy cổ điển của khí lí tưởng trong trường hợp này dẫn đến việc làm mất đi một số hạng ở trong biểu thức tính Entropy. Việc sử dụng định nghĩa của Boltzmann thông qua xác suất nhiệt động  $W$  giúp ta tính đến số hạng bị mất đi này. Việc giải thích được nghịch lý Gibbs một lần nữa chứng tỏ vai trò to lớn của việc khám phá ra nguyên lý Boltzmann.

## 2.3 Nghịch lý Loschmidt:

### 2.3.1 Lập luận của Loschmidt:



Hình 19. Johann Josep Loschmidt

“ Các quá trình thuận tủy cơ học ( mô tả bởi các phương trình của định luật hai Newton ) là các quá trình thuận nghịch. Các hiện tượng nhiệt, theo nguyên lý thứ hai, lại là các quá trình



không thuận nghịch. Do đó, không thể mô tả các quá trình không thuận nghịch bởi các quá trình thuận nghịch.” Điều này cũng tương đương với phát biểu: các quá trình cơ học nói chung là không thay đổi khi ta “đổi dấu” thời gian; tuy nhiên, đối với các hiện tượng nhiệt, theo nguyên lý hai, chúng ta không thể thực hiện việc “đổi dấu” thời gian (vì chúng không thuận nghịch); từ đó ta có thể kết luận rằng thời gian có một hướng xác định.

Lập luận của Loschmidt vô cùng hợp lí, chính sự hợp lí này làm lung lay lý thuyết mà Boltzmann xây dựng. Nghịch lý này ra đời nhằm phản bác lại định lý H của Boltzmann và cả nguyên lý hai mà Boltzmann cố gắng giải thích. Các nhà vật lý thời bấy giờ không thể vạch ra lỗi sai của Loschmidt và Boltzmann, do đó, nghịch lý này trở nên vô cùng nổi tiếng. Tuy nhiên, như đã đề cập ở các phần trên, khi Boltzmann tìm ra nguyên lý Boltzmann, ông đã giải quyết một cách nhanh chóng nghịch lý của Loschmidt.

### 2.3.2 Cách giải thích của Boltzmann:

Chìa khóa của vấn đề nằm ở: bản chất thống kê của nguyên lý hai. Kể từ khi Boltzmann tìm ra nguyên lý Boltzmann, ông đã tìm ra được bản chất thống kê của nguyên lý thứ hai. Nguyên lý thứ hai là một nguyên lý thống kê, không phải là một định luật xác định như các định luật cơ học của Newton. Bản thân Entropy của một hệ không phải đại lượng đặc trưng cho toàn bộ hệ, mà chỉ mô tả xác suất của hệ, mức độ hỗn loạn của hệ đó. Chuyển động của các phân tử trong hệ được mô tả bởi một định luật thống kê – thống kê các chuyển động cơ học chi phối bởi các định luật Newton. Hay nói cách khác, cái “không thuận nghịch” ở đây chỉ là do tính thống kê của hệ, chứ không phải là tổ hợp của những cái “thuận nghịch”. Do đó, việc mô tả cái “không thuận nghịch” bằng cách thống kê lại các cái “thuận nghịch” là hợp lí.

Để giải thích một cách định lượng, ta lấy mô hình thống kê được đề xuất bởi Paul và Tatyana Ehrenfest. Mô hình này dựa trên bài toán “bước đi ngẫu nhiên” trong trường hợp rời rạc. Giả sử ta có một cái bình, gồm 2 ngăn, có tổng cộng  $2N$  phân tử. Giả sử ở ngăn thứ nhất có  $N+n$  phân tử, ngăn thứ hai có  $N-n$  phân tử. Khi đó, xác suất để giá trị  $n$  tăng lên 1 chính là xác suất để lấy ra được một phân tử mà phân tử đó ở trong ngăn thứ hai:  $p = \frac{N-n}{2N}$ , đây chính là mỗi “bước”. Xác suất để giá trị  $n$  giảm 1 là  $q = 1 - p = \frac{N+n}{2N}$ . Từ đó suy ra:  $p - q = \frac{-n}{N}$ .

Dựa vào một mô hình bài toán “bước đi thiên vị Bernoulli” (dịch từ cụm từ biased Bernoulli walk), ta có kết quả sau: sau  $m$  “bước”, giá trị  $n$  nằm ở vị trí  $\langle n \rangle = n_0 \left( 1 - \frac{1}{N} \right)^m$ .

Trong giới hạn của nhiệt động lực học, ta sẽ có được kết quả:  $\langle n \rangle \rightarrow n_0 e^{-\frac{m}{N}}$ . Tức là xu hướng của hệ là tiến dần về trạng thái cân bằng. Và kết quả này là do bản chất hỗn loạn của hệ, chứ không phải do các cái “thuận nghịch” – phương trình định luật 2 Newton – gây ra cho hệ.

## 2.4 Thuyết chất nhiệt:

### 2.4.1 Sự mở rộng nguyên lý hai cho toàn vũ trụ của Clausius:

Sau khi khám phá ra nguyên lý tăng Entropy, Clausius và Thomson đã mở rộng nguyên lý tăng Entropy này ra cho toàn bộ vũ trụ. Theo đó, vũ trụ là một hệ kín nên Entropy của toàn vũ trụ sẽ tăng đến khi vũ trụ đạt được trạng thái cân bằng nhiệt động – mọi nơi trên vũ trụ đều có cùng

*một nhiệt độ*. Khi đó, vũ trụ trở thành một khối đồng nhất và không còn sự trao đổi nhiệt lượng, cũng như trao đổi năng lượng. Vũ trụ rơi vào trạng thái **chết nhiệt**.

Sở dĩ nói khi đó vũ trụ rơi vào trạng thái chết nhiệt là bởi vì: mặc dù từ nguyên lý một, năng lượng của toàn bộ vũ trụ là bảo toàn, nhưng do nhiệt độ mọi nơi đều như nhau nên năng lượng ấy chỉ bảo toàn một cách hình thức. Bởi vì theo nguyên lý hai, năng lượng ấy đã mất đi khả năng sinh công, và về thực chất nó không còn là năng lượng nữa.

#### 2.4.2 Sự ủng hộ của tôn giáo:

Mặc dù các nhà vật lý chỉ trích Clausius và Thomson về việc mở rộng nguyên lý hai ra toàn bộ vũ trụ nhưng lập luận của họ lại phù hợp với những gì mà các tôn giáo đề cập đến. Trong đó, các tôn giáo đề cập đến đấng Sáng thế, đến sự ra đời của vũ trụ và tiên đoán về một ngày tận thế nào đó. Việc đưa ra thuyết chết nhiệt đã được các tôn giáo ủng hộ mạnh mẽ. Nhưng đối với các nhà vật lý, vật lý không phải là kinh thánh, do đó các nhà vật lý duy vật không thể chấp nhận được điều này.

#### 2.4.3 Phản bác của Boltzmann:

Năm 1895, Boltzmann sử dụng nguyên lý Boltzmann của mình để phản bác việc mở rộng nguyên lý hai ra toàn bộ vũ trụ của Clausius. Theo ông, giả sử vũ trụ ở trạng thái chết nhiệt, và sẽ tiếp tục ở trạng thái đó mãi mãi. Khi đó, ở một vũ trụ rộng lớn đến nỗi chúng ta chỉ là một bộ phận hết sức nhỏ trong đó, thì xác suất xuất hiện các “**thăng giáng**” là tương đối lớn. Các “thăng giáng” này là do hệ các phân tử trong vũ trụ tạo thành một hệ thống kê, khi đó sẽ xuất hiện các thăng giáng xung quanh các giá trị trung bình của nó. Bình thường, các thăng giáng này rất bé. Nhưng do vũ trụ rộng lớn, nên vẫn có xuất hiện “thăng giáng” ở một nơi nào đó. Chính sự thăng giáng này làm phá vỡ trạng thái chết nhiệt của vũ trụ.



Hình 20. Vũ trụ siêu tân tinh nhìn từ kính Hubble ngày 3/2/2006 (Ảnh: NASA)

Quan sát thực tế ở vũ trụ, ta thấy ở vũ trụ, có những nơi hoạt động rất mạnh. Do đó, giả thuyết thăng giáng của Boltzmann có vẻ hợp lý. Ý tưởng về các thăng giáng sau này đã được ứng dụng rất lớn trong cơ học lượng tử - các “thăng giáng lượng tử”.

### 3 Kết luận:

Nguyên lý thứ hai của nhiệt động lực học là một nguyên lý quan trọng của tự nhiên. Nó giúp chúng ta xác định được chiều diễn tiến tự nhiên cũng như quá trình chuyển hóa các dạng năng lượng một cách tự nhiên. Việc khám phá ra bản chất thống kê của nguyên lý thứ hai đã đánh dấu cho sự ra đời của Vật lý thống kê. Ngoài ra, khái niệm Entropy và nguyên lý tăng Entropy được mở rộng với các đối tượng có tính chất thống kê giống như hệ nhiệt động, trở thành một trong những nguyên lý cơ bản của tự nhiên.



## Tài liệu tham khảo

---

- [1] Lương Duyên Bình, *Vật lý đại cương (tập 1)*, NXB Giáo dục, 2007
- [2] Charles W. Berry, *The Temperature - Entropy Diagram*, London: Chapman & Hall, 1911
- [3] Harvey R. Brown - Wayne Myrvold, *Boltzmann's H-theorem, its limitations, and the birth of (fully) statistical mechanics*, 2005
- [4] Đàm Trung Đôn – Nguyễn Trọng Phú, *Vật lý phân tử*, NXB Giáo dục, 1993
- [5] Đỗ Xuân Hội, *Vật lý thống kê & Nhiệt động lực thống kê*, NXB Đại học Sư phạm TP.Hồ Chí Minh, 2009
- [6] Ihnatovych V. M., *The logic bases of Gibbs' paradox in classical thermodynamics*, Group «ATOPOL», 2010
- [7] Đặng Mộng Lân, *Câu chuyện các hằng số vật lý cơ bản*, NXB Tri Thức, 2012
- [8] Yung-Kuo Lim, *Bài tập Nhiệt động lực học và Vật lý thống kê (đã dịch)*, NXB Giáo dục, 2008
- [9] Vũ Thanh Khiết, *Nhiệt độ và sự vận động của vật chất*, NXB Giáo dục, 2008
- [10] Đào Văn Phúc, *Lịch sử vật lý học*, NXB Giáo dục, 2007
- [11] A. M. Steane, *Maxwell Demon and Quantum computing*, 1997
- [12] Robert H. Swendsen, bài giảng *Gibbs' Paradox and the Definiton of Entropy*, Carnegie Mellon University USA, 2008
- [13] Nguyễn Thị Thép, *Lịch sử vật lý*, NXB Đại học Sư phạm TP.Hồ Chí Minh, 2004
- [14] Kirill Titievsky, bài giảng *Applications in Statistical Mechanics*, Massachusetts Institute of Technology USA, 2005
- [15] Lê Văn, *Vật lý phân tử & nhiệt học*, NXB Giáo dục, 1977