

# **Chương 10**

## **KHÍ THỰC**

- 1. Phương trình trạng thái khí thực Van der Waals**
- 2. Nghiên cứu khí thực bằng thực nghiệm. Trạng thái tới hạn**
- 3. Hiệu ứng Joule-Thomson**

# Chương 10. KHÍ THỰC

## 10.1. Phương trình trạng thái khí thực VanderWaals

### 1. Phân biệt khí thực và khí lý tưởng

\* *Khí lý tưởng*

- + Có kích thước phân tử đáng nhỏ không đáng kể,  $V_{\text{khối khí}} = V_{\text{chuyển động nhiệt tự do của pt}}$
- + Không tương tác với nhau (trừ lúc va chạm, xét va chạm đàn hồi)
- + Phương trình trạng thái:  $PV = \frac{m}{\mu} RT \quad (1)$
- + *Bỏ qua tương tác hút đẩy nên áp suất bằng tổng hợp lực va chạm lên thành bình*

# Chương 10. KHÍ THỰC

## 10.1. Phương trình trạng thái khí thực VanderWaals

### 1. Phân biệt khí thực và khí lý tưởng

*\*Khí thực*

- + Có kích thước xác định ( đường kính hữu dụng  $\sim 3.10^{-9} m$ ), thể tích riêng của các pt cũng chiếm phần đáng kể, **không bỏ qua được**
- + **Nén hoặc hạ nhiệt độ thể tích khối khí giảm**
- + Các phân tử **luôn tương tác** với nhau:
  - $\left\{ \begin{array}{l} \text{lực đẩy khi ở gần ( } r < r_0 \sim 3.10^{-10} m) \\ \text{lực hút khi ở xa ( } r > r_0 \sim 3.10^{-10} m) \end{array} \right.$
- + **Áp suất của khí thực bị giảm do tương tác tĩnh điện ( giảm lực tác dụng của phân tử lên thành bình)**

## 10.1. Phương trình trạng thái khí thực VanderWaals

### 2. Thiết lập Phương trình VanderWaals- Đường đẳng nhiệt VanderWaals

#### 1. Thiết lập phương trình VanderWaals ( PT trạng thái với khí thực)

##### a. Hiệu chỉnh về thể tích – Cộng tích

+ Khí lý tưởng: Thể tích là thể tích mà các phân tử khí chuyển động tự do:

$$V_{lt} = V_{cđ\ tự\ do} \quad (2)$$

+ Khí thực: Thể tích dành cho chuyển động tự do của các phân tử khí:

$$V_{cđ\ tự\ do} = V_t - b \quad (3)$$

\* Trong đó:  $V_t$  : thể tích 1 mol khí thực.

$b = 4N_A \left( \frac{1}{6} \pi d^3 \right) = 4N_A \frac{4}{3} \pi r^3 \quad ( \text{m}^3/\text{mol} )$ : Số hạng hiệu chỉnh về thể tích (cộng tích)

## 10.1. Phương trình trạng thái khí thực VanderWaals

### 2. Thiết lập Phương trình VanderWaals- Đường đẳng nhiệt VanderWaals

#### 1. Thiết lập phương trình VanderWaals

##### *b. Hiệu chỉnh về áp suất – Nội áp*

+ Khí lý tưởng: Áp suất  $P_{lt}$  do phân tử va chạm vào thành bình

+ Khí thực:  $P_{lt} = P_t + P_i$  (4)

Nguyên nhân: khí thực có tương tác, do đó khi các phân tử tới va chạm vào thành bình thì chúng bị các phân tử trong khối khí (gần nó) kéo lại  $\rightarrow$  áp suất khí sẽ nhỏ hơn trường hợp lý tưởng

\* Trong đó:  $P_{lt}$  áp suất khí lý tưởng;  $P_t$  áp suất khí thực;  $P_i$  nội áp

Với 1 mol khí thực:  $P_i = \frac{a}{V_t^2}$  (5); a phụ thuộc vào từng loại khí  $\rightarrow \frac{\text{N.m}^4}{\text{mol}^2}$   
( J.m<sup>3</sup>/mol<sup>2</sup>)

### c) Phương trình VanderWaals

\* Với 1 mol khí lý tưởng: + PT trạng thái:  $PV = RT$

Áp dụng cho khí thực:  $\left(P_t + \frac{a}{V_t^2}\right) (V_t - b) = RT$

+ PT Vandevan cho 1 mol khí thực

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (6)$$

\* Khối khí có khối lượng m

Cộng tích:  $\frac{m}{\mu} b$  ; Nội áp:  $\frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}$

**Phương trình Vandecvan:**

$$\left(P + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{m}{\mu} b\right) = \frac{m}{\mu} RT \quad (7)$$

### 3. Đường đẳng nhiệt VanderWaals ( đường lý thuyết)

\* Từ PT Vandevan với 1 mol khí thực:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (6)$$

Khi  $T = \text{const}$ , đường cong biểu diễn sự phụ thuộc

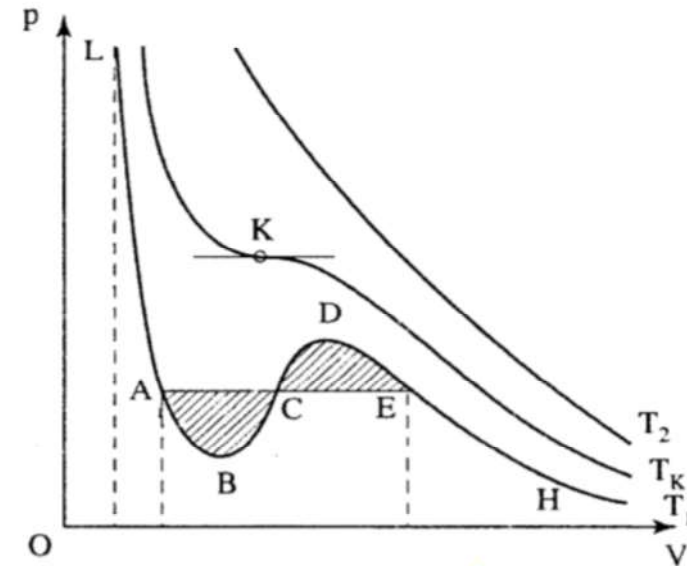
của  $P$  theo  $V$  trong hệ OPV là đường đẳng nhiệt Vandevan

\* Nhận xét : +  $T = T_k$  có một điểm uốn K ( trạng thái tới hạn)

+  $T > T_k$  đường đẳng nhiệt Vanderwaals giống

đường đẳng nhiệt khí lý tưởng

+  $T < T_k$  đường đẳng nhiệt Vanderwaals khác đường đẳng  
nhiệt khí lý tưởng



Họ các đường đẳng nhiệt

# Chương 10. KHÍ THỰC

## 10.2. Nghiên cứu khí thực bằng thực nghiệm. Trạng thái tới hạn

### 1. Nghiên cứu khí thực bằng thực nghiệm

#### a. Đường đẳng nhiệt thực nghiệm Angdriu

Miền 1: Pha lỏng

Miền 2: Pha lỏng và hơi bão hòa

Miền 3: Miền hơi chưa bão hòa

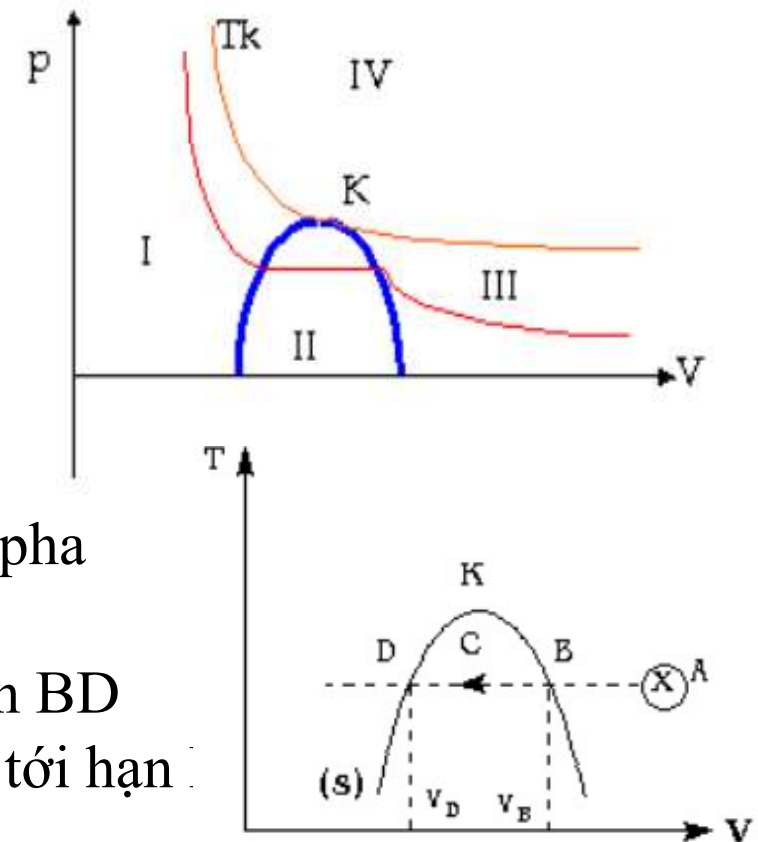
Miền 4: Pha khí (Hình vẽ)

+ Nén  $V_B$ , hơi ngưng tụ

+ Nén tiếp tục. Hơi hóa lỏng, nén đến  $V_D$  toàn bộ là pha lỏng

+ Nén đẳng nhiệt, ứng với các  $T$  khác nhau; các đoạn BD song song. Nói ta được đường cong S có đỉnh điểm tới hạn

**( $V_K$ ;  $P_K$ ,  $T_K$ )**





# Chương 10. KHÍ THỰC

## 10.2. Nghiên cứu khí thực bằng thực nghiệm. Trạng thái tới hạn

### 1. Nghiên cứu khí thực bằng thực nghiệm

#### b. Trạng thái tới hạn.

**Định nghĩa:** Trạng thái tới hạn là trạng thái vừa có thể là lỏng vừa có thể coi là hơi bão hòa ( là trạng thái mà mọi sự khác nhau về chất lỏng và hơi bão hòa không còn)

- Các thông số tới hạn: + Xét 1 mol khí:  $P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$

Do K là điểm uốn nên:  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_K = 0$  ;  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_K = 0$

Nên có:  $V_k = 3b$ ;  $P_k = \frac{a}{27b^2}$ ;  $T_k = \frac{8a}{27bR}$  (8)

Với:  $a = \frac{27R^2 T_K^2}{64P_k}$ ;  $b = \frac{RT_K}{8P_k}$  (9)

# Chương 10. KHÍ THỰC

## 10.3. Hiệu ứng Joule-Thomson

### 1. Nội năng khí thực

$$U_{\text{kt}} = W = \sum_i W_{\text{đi}} + \sum_i W_{\text{ti}}$$

$$\underline{1 \text{ mol:}} \quad + W_{\text{đi}} = W_{\text{đ}} = U_{\text{kt}} = \frac{i}{2} RT = C_v T$$

$$+ W_{\text{t}} = -\frac{a}{V}$$

Suy ra: 
$$U_{\text{kt}} = C_v T - \frac{a}{V}$$

**Do vậy: Nội năng khí lí tưởng phụ thuộc vào thể tích khối khí**

# Chương 10. KHÍ THỰC

## 10.3. Hiệu ứng Joule-Thomson

### 1. Nội năng khí thực

$$U_{kt} = W = \sum_i W_{đi} + \sum_i W_{ti}$$

*Khối khí có khối lượng  $m$*

$$U_{kt} = \frac{m}{\mu} C_v T - \left( \frac{m}{\mu} \right)^2 \frac{a}{V}$$

# Chương 10. KHÍ THỰC

## 2. Hiệu ứng Jun-Thomson

- + Là hiện tượng đặc thù của khí thực chứng tỏ thế năng tương tác phụ thuộc thể tích khối khí.
- + Hiện tượng **nhiệt độ khối khí thay đổi khi thể tích của nó thay đổi trong điều kiện nó không trao đổi nhiệt với bên ngoài** gọi là hiệu ứng Joule - Thomson ( $\Delta T \neq 0$ )

## Chương 10. KHÍ THỰC

### 2. Hiệu ứng Jun-Thomson

\* Hệ không trao đổi công và nhiệt với bên ngoài:  $\Delta U = A + Q = 0$

$$\Delta U = \left( C_v T_2 - \frac{a}{V_2} \right) - \left( C_v T_1 - \frac{a}{V_1} \right) = 0$$

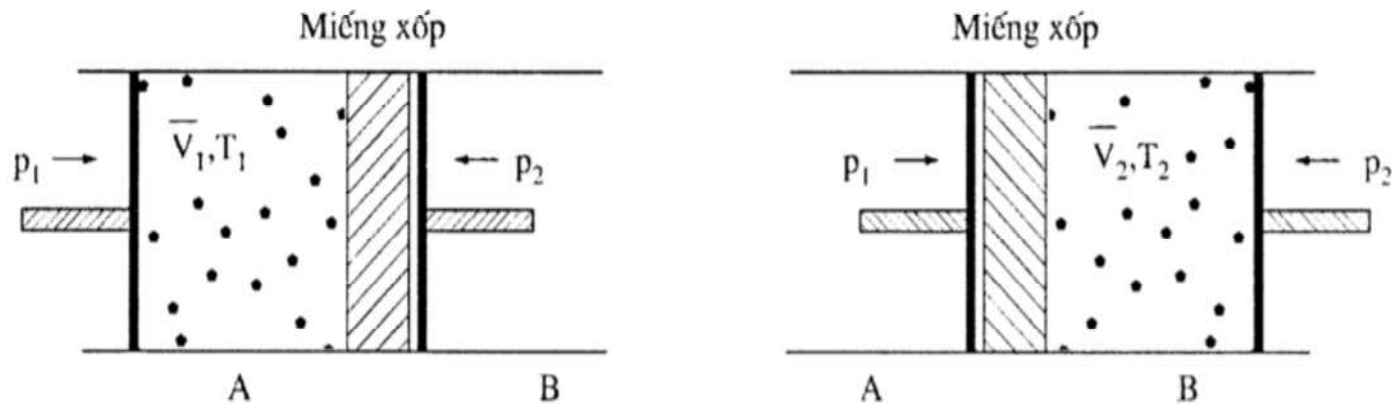
$$C_v \Delta T = \left( \frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1} \right) \rightarrow \Delta T \neq 0$$

Nhiệt độ khối khí thay đổi khi thể tích của nó thay đổi trong điều kiện nó không trao đổi công, nhiệt với bên ngoài

# Chương 10. KHÍ THỰC

## 2. Hiệu ứng Jun-Thomson

\* Hệ có biến đổi công của ngoại lực  $\rightarrow \Delta T \neq 0$



$$(C_V + R)\Delta T = (p_1 - p_2)b - 2a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) + ab\left(\frac{1}{V_1^2} - \frac{1}{V_2^2}\right)$$

## Chương 10. KHÍ THỰC

### 2. Hiệu ứng Jun-Thomson

\*  $\Delta T > 0$ : Hiệu ứng Joule - Thomson âm

\*  $\Delta T < 0$ : Hiệu ứng Joule - Thomson dương.

(Được quyết định bởi vai trò của hệ số hiệu chỉnh  $a, b$ )

+ Lực tương tác phân tử yếu ( $a$  nhỏ), kích thước phân tử lớn ( $b$  lớn):  $\Delta T > 0$ : Hiệu ứng Joule - Thomson âm

+ Kích thước của các phân tử không đáng kể ( $b$  nhỏ), lực tương tác phân tử lớn ( $a$  lớn):  $\Delta T < 0$  Hiệu ứng Joule - Thomson dương.