

Chương 10

Khí thực

§1. Khí thực và Phương trình trạng thái của khí thực

I. Khí thực và khí lý tưởng

- Khí lý tưởng (LT) là khí mà các phân tử không tương tác (trừ lúc va chạm) và kích thước các phân tử không đáng kể. Khí LT tuân theo phương trình trạng thái (viết cho 1 kmol).

$$PV = RT \quad (1)$$

- Ở điều kiện bình thường, đối với khí thực, lực tương tác ~ 0 , thể tích riêng của các phân tử chiếm khoảng 1/1000 thể tích khối khí \rightarrow (1) áp dụng được
- Khi nén hoặc hạ nhiệt độ, các phân tử lại gần nhau:
 - ✓ Không thể bỏ qua lực tương tác giữa các phân tử;
 - ✓ Không thể bỏ qua thể tích riêng của các phân tử
 \rightarrow (1) không áp dụng được

II. Phương trình Vanđecvan

1. Cộng tích và nội áp

a. Cộng tích

$$PV = RT \quad (1)$$

- Đối với khí lý tưởng: các phân tử coi như chất điểm → chúng có thể ở bất kỳ chỗ nào trong thể tích của khối khí → thể tích khí lý tưởng (V trong (1)) chính là thể tích mà các phân tử chuyển động tự do trong đó.
- Đối với khí thực: Các phân tử có kích thước. Vì vậy nếu gọi
 - ✓ V_t là thể tích của 1kmol khí thực →
 - ✓ Thể tích dành cho chuyển động tự do của các phân tử sẽ $< V_t$ và bằng V

$$V = V_t - b \quad (2)$$

b : số hạng bổ chính về thể tích được gọi là cộng tích
Đơn vị của b : $m^3/kmol$

$$b = 4N \left(\frac{1}{6} \pi d^3 \right)$$

N : Số Avôgadrô

d : đường kính phân tử

b bằng 4 lần thể tích riêng của các phân tử

b) Nội áp

$$PV = RT \quad (1)$$

- Đối với khí lý tưởng, các phân tử không tương tác nên trong (1), P là áp suất của khí lúc các phân tử không hút nhau
- Với khí thực: Do hút nhau nên lúc các phân tử tới va chạm vào thành bình, chúng bị các phân tử bên trong kéo lại
 - So với trường hợp khí lý tưởng, lực do các phân tử khí thực tác dụng vào thành bình sẽ nhỏ hơn
 - Áp suất khí thực sẽ nhỏ hơn áp suất khí lý tưởng
- Nếu gọi P_t là áp suất khí thực thì

$$P = P_t + P_i \quad (3)$$

P_i : số hạng bổ chính về áp suất được gọi là nội áp

Tính nội áp P_i

▪ P_i phụ thuộc vào lực hút tác dụng lên các phân tử ở gần thành bình. Lực hút này càng lớn nếu số phân tử trong 1 đơn vị thể tích gần thành bình càng lớn

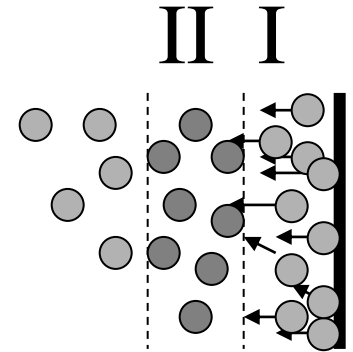
$f \sim n_0$ mật độ hạt tại lớp I

▪ f cũng càng lớn nếu số phân tử làm nhiệm vụ kéo về càng lớn $\rightarrow f \sim n_0$ mật độ hạt tại lớp II

\rightarrow $f \sim n_0 n_0 \quad (4)$

Lực hút ứng với 1 đơn vị diện tích chính là nội áp P_i

$$P_i \sim n_0^2 \quad (5)$$



$$P_i \sim n_0^2 \quad (5)$$

$$P = P_t + P_i \quad (3)$$

$$\text{Vĩ} \quad n_o \sim \frac{1}{V} \rightarrow P_i = \frac{a}{V_t^2}$$

$$\rightarrow P = P_t + \frac{a}{V_t^2} \quad (6)$$

a là hệ số tỷ lệ phụ thuộc vào loại khí

Đơn vị a : $\text{Nm}^4/\text{kmol}^2 = \text{Jm}^3/\text{kmol}^2$

a, b còn gọi là các hằng số Vanđecvan

2. Phương trình Vanđecvan

$$PV = RT \quad (1)$$

Phương trình (1) hoàn toàn đúng khi V là thể tích tự do và P là áp suất không kể lực hút phân tử.

Thay V và P

$$V = V_t - b \quad (2)$$

$$P = P_t + \frac{a}{V_t^2} \quad (6)$$

vào (1)

$$\left(P_t + \frac{a}{V_t^2} \right) (V_t - b) = RT \quad (7)$$

Bỏ các chỉ số t nhưng hiểu rằng P, V là áp suất và thể tích của khí thực, ta được phương trình trạng thái

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

*Phương trình Vanđecvan
cho 1kmol khí thực*

Đối với 1 khối khí bất kỳ (khối lượng M , thể tích v , có:

$$V = \frac{\mu}{M} v \quad \rightarrow$$

$$\left(P + \frac{M^2}{\mu^2} \frac{a}{v^2}\right)\left(v - \frac{M}{\mu} b\right) = \frac{M}{\mu} RT \quad (8)$$

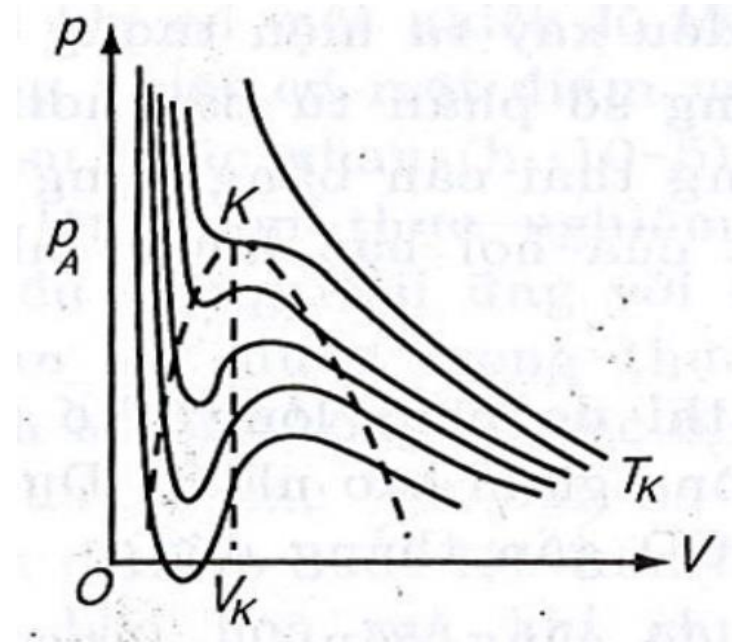
(8) Phương trình Vanđecvan cho M kg khí thực

3. Đường đẳng nhiệt lý thuyết Vanđecvan

Từ phương trình Vanđecvan cho 1kmol khí

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

$$\rightarrow P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (9)$$



Cho $T = \text{const}$, vẽ được $P = P(V)$: Có đường đẳng nhiệt Vanđecvan

- ✓ $T = T_K$ đường đẳng nhiệt có 1 điểm uốn K; Tiếp tuyến với đường đẳng nhiệt tại K song song với trục hoành
- ✓ $T > T_K$ đường đẳng nhiệt gần giống đường đẳng nhiệt khí LT
- ✓ $T < T_K$ có một đoạn lồi, lõm

4. Nghiên cứu khí thực bằng thực nghiệm. Đường đẳng nhiệt Ăngđriu

Nén đẳng nhiệt 1 kmol khí CO_2 tại T khác nhau

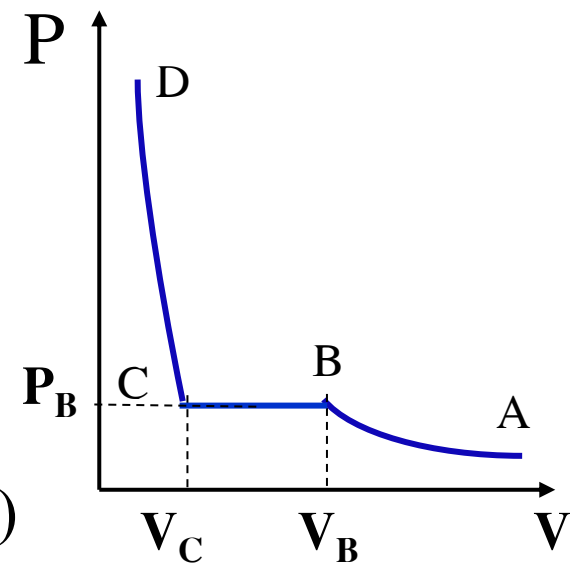
▪ **$T < T_K = 304\text{K}$:**

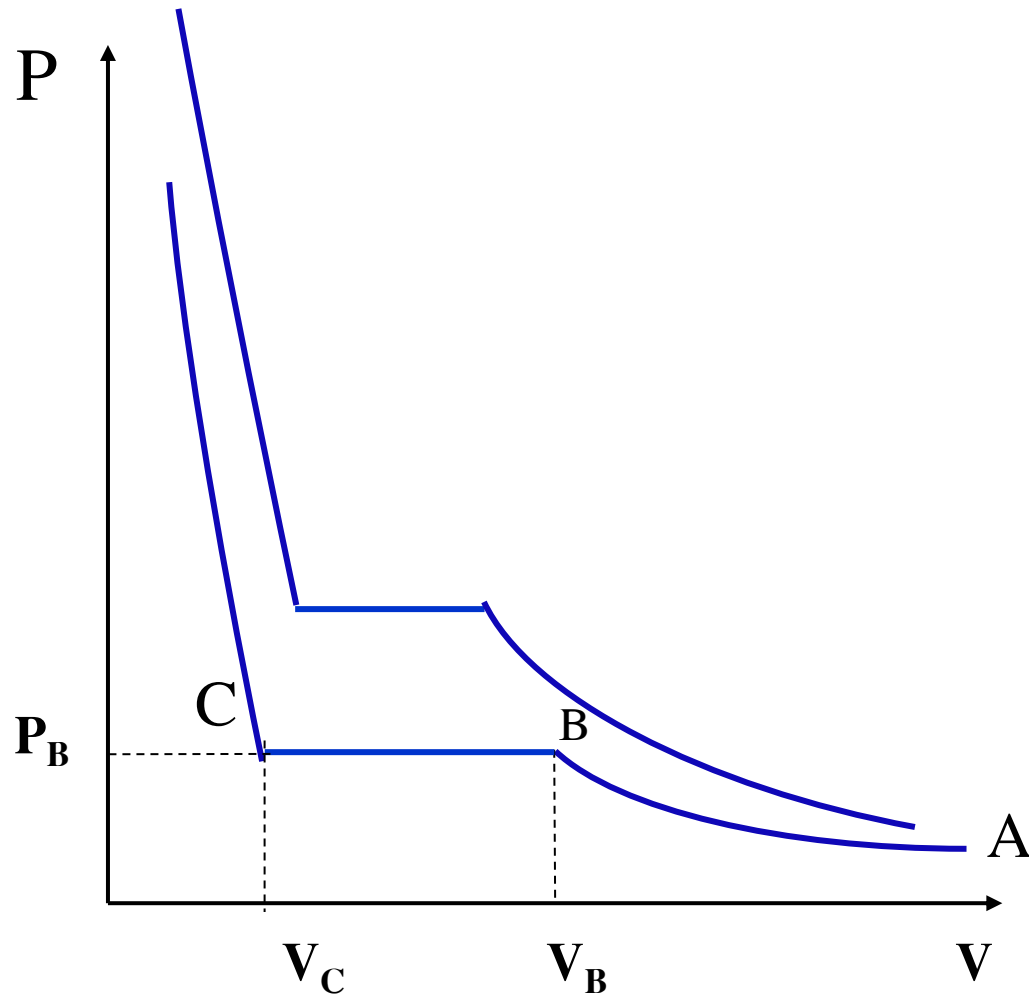
- ✓ Lúc đầu nén khí, P tăng, V giảm (đoạn AB)
- ✓ Đến P_B xác định (ứng với V_B), tiếp tục nén, P giữ nguyên, quá trình hóa lỏng bắt đầu
- ✓ Khi $V = V_C$ toàn bộ CO_2 đã hóa lỏng

Quá trình BC: CO_2 tồn tại cả ở thể lỏng và ở thể hơi (hơi bão hòa). Ở mỗi trạng thái hỗn hợp đều xảy ra hiện tượng cân bằng động: Số phân tử hóa lỏng bằng số phân tử bay hơi.

P_B : áp suất hơi bão hòa ở nhiệt độ đã cho.

- ✓ Lúc toàn bộ CO_2 đã hóa lỏng, tiếp tục nén, thể tích không giảm mấy

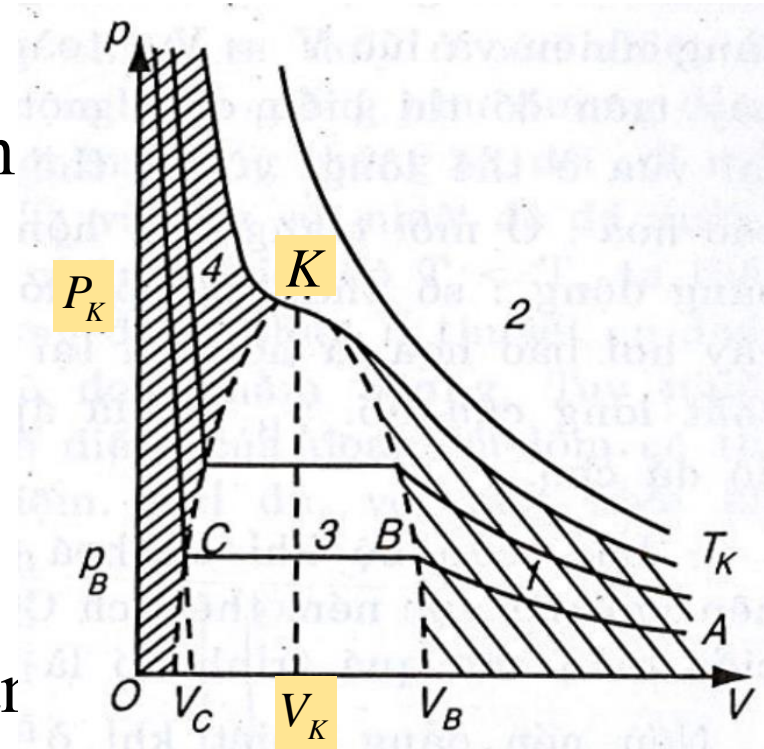




- ✓ Nếu nén đẳng nhiệt khí ở nhiệt độ gần T_K áp suất hơi bão hòa càng tăng và đoạn nằm ngang ngắn lại

■ **$T = T_K = 304K$:**

- ✓ Đoạn nằm ngang thu về điểm uốn K
- ✓ Điểm K ứng với một trạng thái đặc biệt gọi là trạng thái tới hạn
 - Nhiệt độ T_K gọi là nhiệt độ tới hạn
 - Áp suất P_K gọi là áp suất tới hạn
 - Thể tích V_K gọi là thể tích tới hạn



■ **$T > T_K$:**

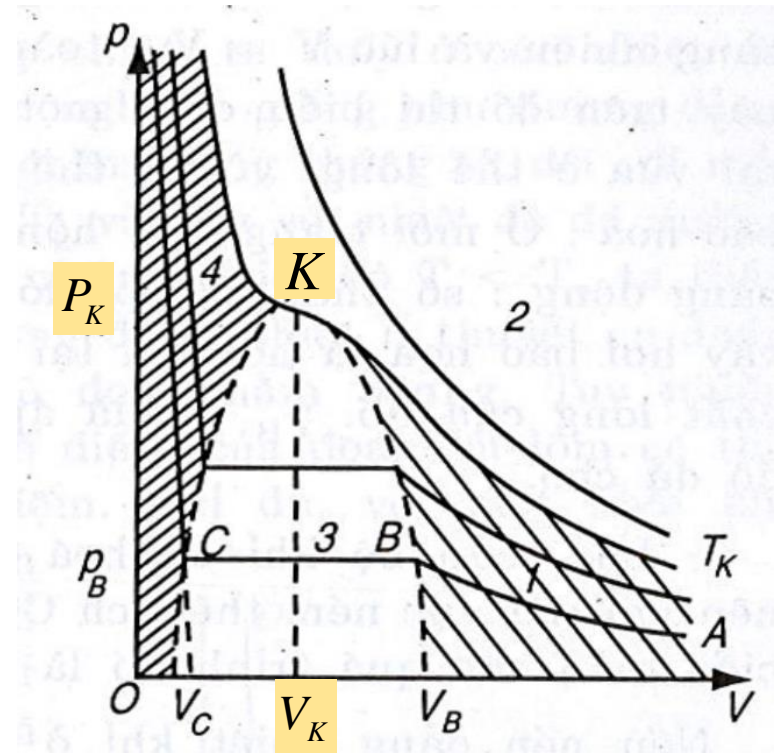
Khi nén đẳng nhiệt CO_2 không hóa lỏng được. Đường đẳng nhiệt có dạng gần giống đường hypecbol

Nối đầu của các đoạn nằm ngang ta được 1 đường cong có dạng hình chuông.

Miền 1 và 2: ứng với trạng thái khí

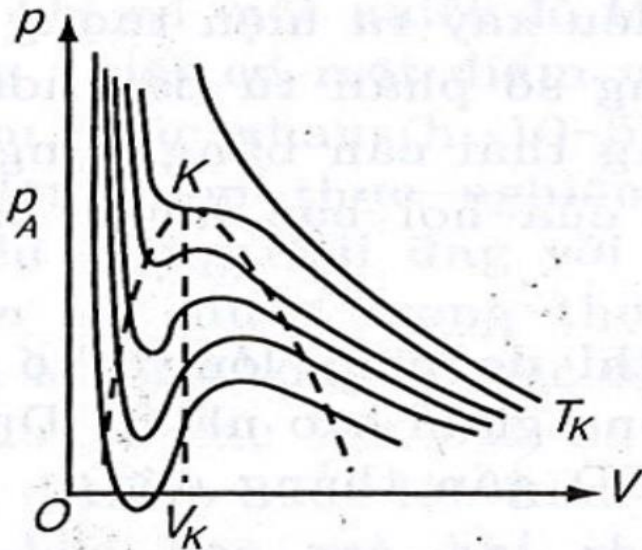
Miền 3: Vừa lỏng vừa hơi bão hòa

Miền 4: Lỏng

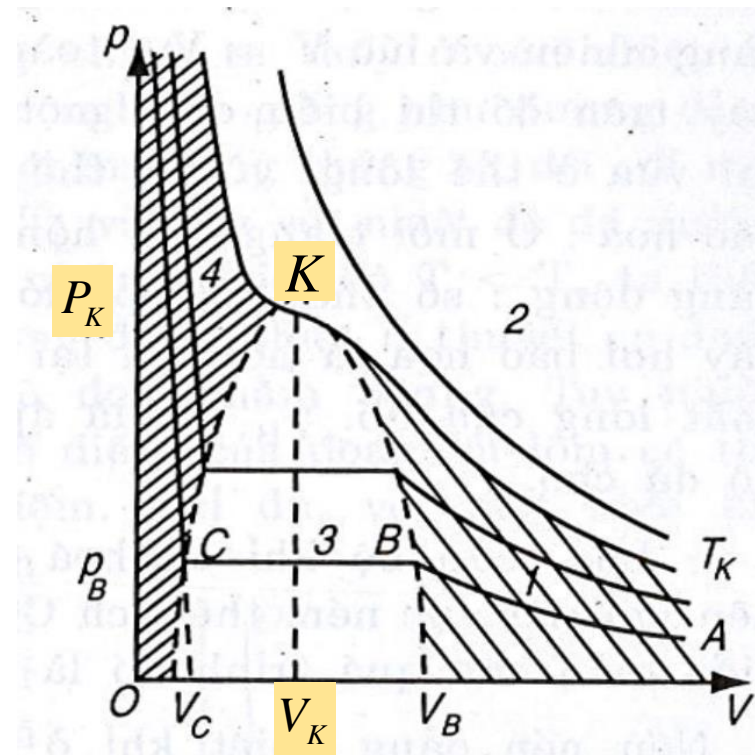


5. So sánh đường đẳng nhiệt Ăngđriu và Vanđecvan

- $T > T_K$ giống nhau;
- T_K giống nhau: Cùng có điểm tới hạn K với tiếp tuyến song song với OV
- $T < T_K$ Khác nhau



Đường đẳng nhiệt lý thuyết
Vanđecvan



Đường đẳng nhiệt
Ăngđriu

b. Các thông số tới hạn

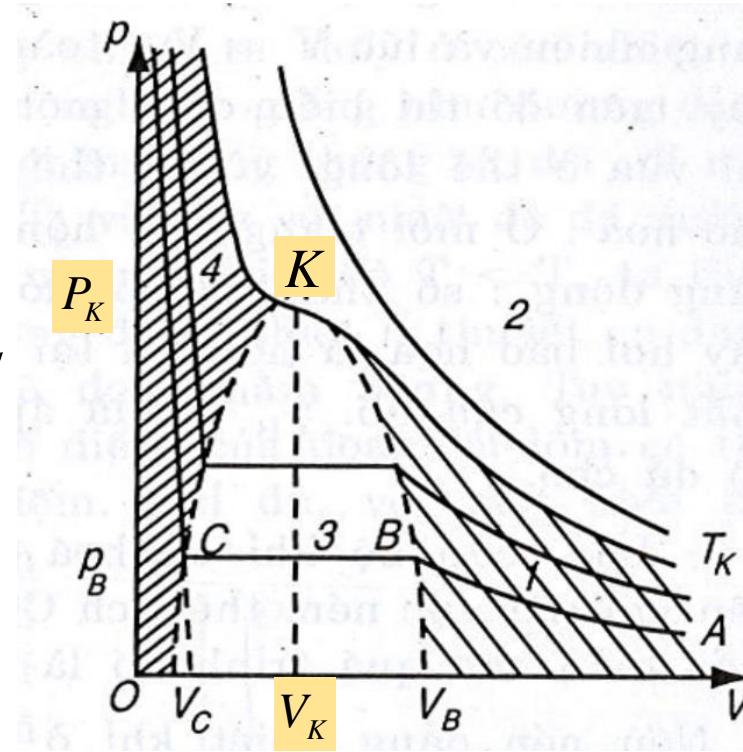
- ✓ K nằm trên đường đẳng nhiệt nên các thông số tới hạn phải thỏa mãn phương trình Vanđecvan

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

- ✓ Tại K tiếp tuyến với đường đẳng nhiệt //
- ✓ với trục hoành
- ✓ Tại K có điểm uốn

các thông số tới hạn phải thỏa mãn phương trình

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V_K - b)^2} + \frac{2a}{V_K^3} = 0$$



$$\frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V_K - b)^3} - \frac{6a}{V_K^4} = 0$$

Giải 3 phương trình thu được các thông số tới hạn

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (10)$$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V_K - b)^2} + \frac{2a}{V_K^3} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V_K - b)^3} - \frac{6a}{V_K^4} = 0 \quad (12)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} V_{0K} = 3b & (13) \\ P_K = \frac{a}{27b^2} & (14) \\ T_K = \frac{8a}{27bR} & (15) \end{cases}$$

Chú ý:

Trong (13) $V_{0K}=3b$ là thể tích tới hạn của 1 kmol khí thực.

Với M kg khí thực thì thể tích tới hạn là $V_K = \frac{M}{\mu} 3b$

$$P_K = \frac{a}{27b^2} \quad (14)$$

$$T_K = \frac{8a}{27bR} \quad (15)$$

Giải (14), (15) ta thu được các hằng số Vanđecvan thông qua các đại lượng P_K và T_K

$$a = \frac{27R^2T_K^2}{64P_K}; \quad b = \frac{RT_K}{8P_K}$$

§2. Nội năng của khí thực. Hiệu ứng Joule-Thompson

I. Nội năng của khí thực

Nội năng của khí thực bằng tổng động năng chuyển động nhiệt của các phân tử và tổng thế năng tương tác giữa các phân tử.

Đối với 1kmol khí ta có:

$$U = W_d + W_t = \frac{i}{2} RT + W_t$$

Thế năng phụ thuộc vào khoảng cách giữa các phân tử →

Thế năng phụ thuộc vào thể tích khối khí $U=U(T,V)$

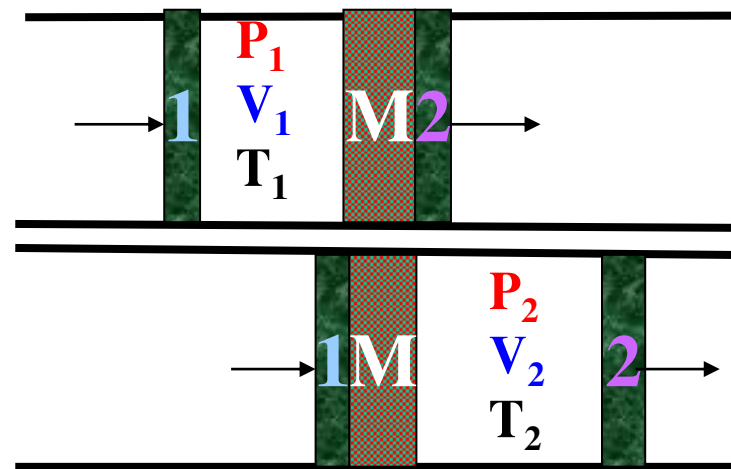
II. Hiệu ứng Joule-Thompson

1. Hiện tượng

-Khối khí đặt trong xilanh có vỏ cách nhiệt với :

+2 pittông

+1 màng xốp M ngăn sao cho khí chỉ thấm qua chậm và giữ cho áp suất 2 bên màng luôn khác nhau



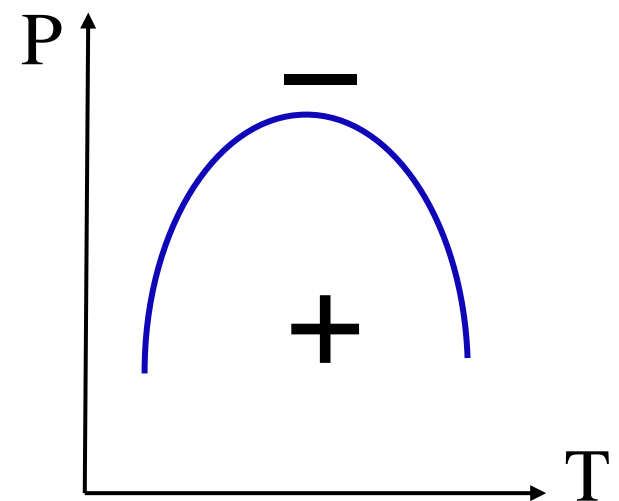
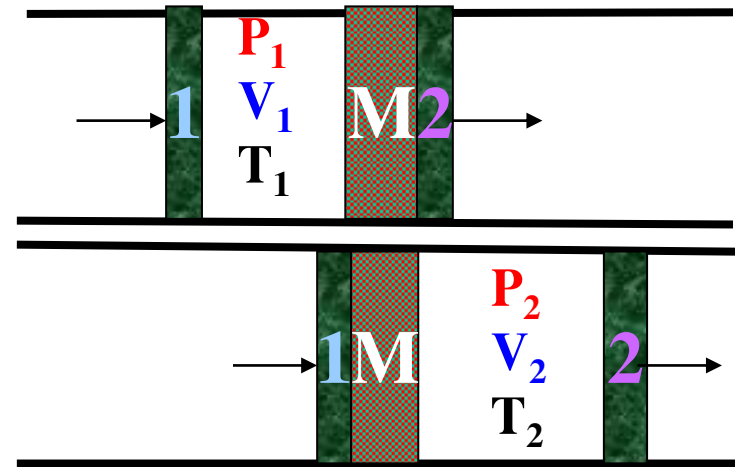
-Cho các pittông dịch chuyển chậm từ trái qua phải sao cho quá trình có thể coi là cân bằng và giữ sao cho áp suất

$P_1 = \text{const}$, $P_2 = \text{const}$

- Trong quá trình giãn khí đó ta thấy nhiệt độ khối khí bên phải màng T_2 khác nhiệt độ T_1 bên trái màng

Hiện tượng nhiệt độ của một khối khí thay đổi khi khối khí giãn đoạn nhiệt vô cùng chậm gọi là hiệu ứng Joule-Thompson

- Nếu $T_2 < T_1$ có hiệu ứng dương
- Nếu $T_2 > T_1$ có hiệu ứng âm
- Tùy theo nhiệt độ và V ban đầu và tùy theo chất khí nào, có thể có hiệu ứng Joule-Thompson dương hoặc âm.
- Trạng thái ứng với $\Delta T = 0$ (khi không có hiệu ứng) gọi là điểm đảo. Tập hợp các điểm đảo tạo thành đường cong đảo. Các trạng thái ứng với các điểm ở dưới đường cong đảo cho ta hiệu ứng dương. Các điểm trên đường cong: hiệu ứng âm



2. Giải thích hiệu ứng Joule-Thompson

Quá trình là đoạn nhiệt $\Delta U = A$

$$\begin{cases} A_1 = P_1(V_1 - 0) = P_1V_1 \\ A_2 = P_2(0 - V_2) = -P_2V_2 \end{cases}$$

$$A = A_1 + A_2 = P_1V_1 - P_2V_2$$

Nếu là khí lý
tưởng ta có

$$\Delta U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R\Delta T$$

$$A = P_1V_1 - P_2V_2 = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT_1 - \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT_2 = -\frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R\Delta T$$

$$\Delta U = A \Rightarrow \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R\Delta T = -\frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R\Delta T \Rightarrow \Delta T = 0$$

Vậy đối với khí lý tưởng không có hiệu ứng Joule-Thompson

Đối với khí thực:

Do có tương tác giữa các phân tử và kích thước phân tử không thể bỏ qua, nội năng của khí thực do đó phụ thuộc vào thể tích. $\rightarrow \Delta U$ không chỉ phụ thuộc vào ΔT mà còn phụ thuộc vào ΔV

$$\rightarrow \Delta T \in \Delta V$$

$$\text{Khi } \Delta V \neq 0 \rightarrow \Delta T \neq 0$$

Hiệu ứng âm-dương

Với giá trị P_1 , V_1 xác định, hiệu ứng phụ thuộc vào các đại lượng a và b

$$P_i = \frac{a}{V_t^2}$$

■ Khi a không đáng kể

- ✓ Có thể bỏ qua nội áp P_i , nghĩa là bỏ qua lực hút phân tử W_t chỉ quyết định bởi lực đẩy.
- ✓ Vì vậy khi giãn khí, các phân tử càng xa nhau, lực đẩy giảm $\rightarrow W_t$ giảm.
- ✓ Phần W_t giảm đi biến thành năng lượng chuyển động nhiệt $\rightarrow W_d$ tăng $\rightarrow T$ tăng, có hiệu ứng âm

$$b = 4N \cdot \frac{\pi d^3}{6}$$

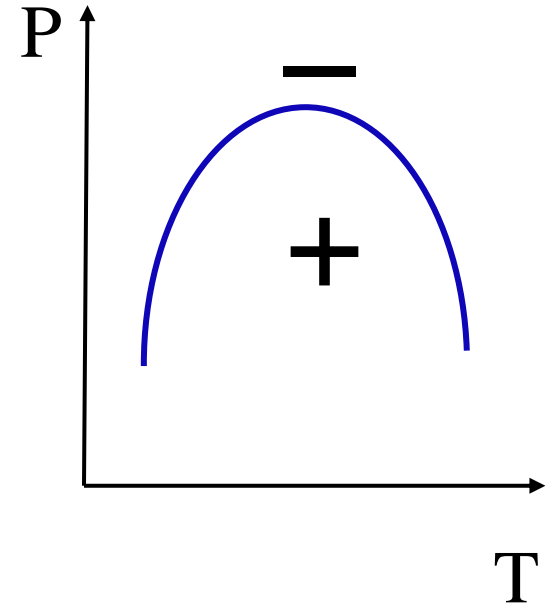
■ Khi b không đáng kể

- ✓ b nhỏ (kích thước phân tử không đáng kể). Điều này xảy ra khi khoảng cách giữa các phân tử khá lớn \rightarrow lực đẩy không đáng kể. W_t chỉ quyết định bởi lực hút
- ✓ Vì vậy khi giãn khí, các phân tử càng xa nhau, lực hút tăng $\rightarrow W_t$ tăng $\rightarrow W_d$ giảm $\rightarrow T$ giảm, có hiệu ứng dương

3. Ứng dụng của Hiệu ứng Joule-Thomson

Làm lạnh và hóa lỏng khí

- ✓ Dùng hiệu ứng Joule-Thomson để giảm nhiệt độ của khí và sau đó hóa lỏng
- ✓ Các khí có hiệu ứng âm: phải làm lạnh sơ bộ để trạng thái của khí ứng với các điểm ở dưới đường cong đảo, sau đó mới làm lạnh và hóa lỏng khí



CHUẨN BỊ TỐT CHO BÀI KIỂM TRA GIỮA KỲ VÀ THI CUỐI KỲ

I. Kiểm tra giữa kỳ: Thời gian làm bài 45 phút

- Nội dung Phần cơ học (trừ chương dao động và sóng cơ)
- Mỗi đề 20 câu trắc nghiệm
 - ✓ Mỗi câu trả lời đúng: được 0,5 đ
 - ✓ Mỗi câu trả lời sai: trừ 0,15 đ
 - ✓ Không trả lời: không được điểm, không bị trừ điểm
- Dùng bút chì tô đậm phương án lựa chọn
- Chú ý:
 - ✓ Ghi đúng mã đề thi+ họ và tên+ MSSV+số thứ tự theo danh sách phòng thi vào trang phiếu trả lời trắc nghiệm;
 - ✓ Ghi cả họ tên và MSSV vào trang đầu của đề thi và nộp lại cùng vào trang phiếu trả lời trắc nghiệm;
 - ✓ Tuyệt đối không được mang theo điện thoại và tài liệu vào phòng thi

I. Thi cuối kỳ: Thời gian làm bài 90 phút

- Nội dung: Toàn bộ chương trình (Phần cơ và nhiệt)
- Mỗi đề thi gồm phần thi trắc nghiệm và phần thi tự luận.
- **Phần trắc nghiệm: 5 điểm**, gồm 15 câu trắc nghiệm
 - ✓ Mỗi câu trả lời đúng: được 1/3 đ
 - ✓ Mỗi câu trả lời sai: trừ 0,11 đ
 - ✓ Không trả lời: không được điểm, không bị trừ điểm
 - ✓ Dùng bút chì tô đậm phương án lựa chọn
- **Phần tự luận: 5 điểm**
 - ✓ 2 câu lý thuyết: 2,0-2,25 đ
 - ✓ 3 câu bài tập: 2,75-3,0 đ