

## CHƯƠNG 4. KHÍ THỰC

### 1. Phương trình trạng thái của khí thực:

- Đối với 1 mol khí:  $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ , trong đó  $p$ ,  $V$ ,  $T$  lần lượt là áp suất, thể tích và nhiệt độ tuyệt đối của khí thực.

\*  $\frac{a}{V^2}$ : gọi là nội áp, vì áp suất thực tế lên thành bình nhỏ hơn nên để viết phương trình trạng thái (được suy ra từ phương trình trạng thái khí lý tưởng) phải cộng thêm nội áp (thì mới bằng với áp suất khí lý tưởng)

\*  $b$ : là cộng tích vì thể tích cho chuyển động tự do thực chất nhỏ hơn thể tích khí thực (trong phương trình trạng thái khí lý tưởng  $V$  là thể tích vùng không gian mà phân tử chuyển động tự do, nên ở đây ta phải trừ đi 1 lượng gọi là *cộng tích* – là thể tích mà các phân tử chiếm chỗ).

\*  $a$ ,  $b$  là các hằng số Van der Waals.

- Đối với 1 lượng khí bất kỳ:  $\left(p + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}\right)\left(V - \frac{m}{\mu} b\right) = \frac{m}{\mu} RT$

### 2. Trạng thái tới hạn của các chất khí:

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

Tìm điểm uốn:

$$\begin{cases} \frac{dp}{dV} = \frac{-RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \\ \frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT}{(V - b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \frac{RT}{(V - b)^2} = \frac{2a}{V^3} & (1) \\ \frac{2RT}{(V - b)^3} = \frac{6a}{V^4} & (2) \end{cases}$$

Chia hai vế của phương trình (1) cho phương trình (2) ta thu được:

$$\frac{(V - b)}{2} = \frac{2a}{V^3} \frac{V^4}{6a} = \frac{V}{3} \rightarrow V = 3b \rightarrow V_k = 3b$$

$$\text{Thay giá trị này vào (1) ta được: } \frac{RT}{(3b - b)^2} = \frac{2a}{(3b)^3} \rightarrow \frac{RT}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3} \rightarrow T_k = \frac{8a}{27bR}$$

$$\text{Thay vào phương trình trạng thái khí thực: } p_k = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} = \frac{R \frac{8a}{27bR}}{3b - b} - \frac{a}{(3b)^2} = \frac{a}{27b^2}$$

Tóm lại, các giá trị tới hạn của chất khí là:

$$V_k = 3b, T_k = \frac{8a}{27bR}, p_k = \frac{a}{27b^2}$$

$$\text{Chú ý đối với 1 lượng khí bất kỳ: } V_k = \frac{m}{\mu} 3b, T_k = \frac{8a}{27bR}, p_k = \frac{a}{27b^2}$$

Ngược lại nếu biết các giá trị tới hạn, có thể tính được các hằng số Van der Waals:

$$T_k = \frac{8a}{27bR} \rightarrow T_k^2 = \frac{64a^2}{27^2 b^2 R^2}; p_k = \frac{a}{27b^2} \rightarrow \frac{T_k^2}{p_k} = \frac{64a^2}{27^2 b^2 R^2} \frac{27b^2}{a} = \frac{64a}{27R^2} \rightarrow a = \frac{27R^2 T_k^2}{64p_k}$$

$$T_k = \frac{8a}{27bR}, p_k = \frac{a}{27b^2} \rightarrow \frac{T_k}{p_k} = \frac{8a}{27bR} \frac{27b^2}{a} = \frac{8b}{R} \rightarrow b = \frac{RT_k}{8p_k}$$

**Bài 10-3.** Tìm áp suất của khí carbonic ở nhiệt độ  $3^{\circ}\text{C}$  nếu biết khối lượng riêng của nó ở nhiệt độ ấy là  $550 \text{ kg/m}^3$

**Tóm tắt:**

$$\text{CO}_2, t = 3^{\circ}\text{C} \rightarrow T = 276\text{K}$$

$$\mu = 44 \cdot 10^{-3} (\text{kg} / \text{mol}), \rho = 550 (\text{kg} / \text{m}^3)$$

$$p = ?$$

$$\text{Đối với khí CO}_2 \text{ ta có: } a = 0,364 (\text{Nm}^4 / \text{mol}^2), b = 4,3 \cdot 10^{-5} (\text{m}^3 / \text{mol})$$

$$\text{Phương trình trạng thái khí thực: } \left( p + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2} \right) \left( V - \frac{m}{\mu} b \right) = \frac{m}{\mu} RT$$

Chia cả 2 vế cho V, ta thu được:

$$\begin{aligned} \left( p + \frac{\rho^2}{\mu^2} a \right) \left( 1 - \frac{\rho}{\mu} b \right) &= \frac{\rho}{\mu} RT \rightarrow p = \frac{\rho}{\mu} \frac{RT}{\left( 1 - \frac{\rho}{\mu} b \right)} - \frac{\rho^2}{\mu^2} a = \frac{RT}{\left( \frac{\mu}{\rho} - b \right)} - \frac{\rho^2}{\mu^2} a = \\ &= \frac{8,31 \cdot 276}{\left( \frac{44 \cdot 10^{-3}}{550} - 4,3 \cdot 10^{-5} \right)} - \frac{550^2}{(44 \cdot 10^{-3})^2} 0,364 = 5,1 \cdot 10^6 (\text{N} / \text{m}^2) \end{aligned}$$

**Bài 10-4.** Thể tích của 4 g khí ôxy tăng từ 1 đến  $5 \text{ dm}^3$ . Xem khí ôxy là khí thực. Tìm công của nội lực trong quá trình giãn nở đó?

**Tóm tắt:**

$$\text{O}_2, m = 4 (\text{g}), V_1 = 1 (\text{dm}^3) \rightarrow V_2 = 5 (\text{dm}^3)$$

$$A'_i = ?$$

$$\text{Đối với khí O}_2, \text{ ta có: } a = 0,137 (\text{Nm}^4 / \text{mol}^2), b = 3 \cdot 10^{-5} (\text{m}^3 / \text{mol})$$

Công của nội lực sinh ra trong quá trình giãn nở:

$$A'_i = \int_{V_1}^{V_2} p_i dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2} dV = \frac{m^2}{\mu^2} a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = \frac{4^2}{32^2} 0,137 \left( \frac{1}{10^{-3}} - \frac{1}{5 \cdot 10^{-3}} \right) = 1,7125 (\text{J})$$

**Bài 10-8.** Đối với khí carbonic:  $a = 3,64 \cdot 10^5 \text{ Jm}^3/\text{kmol}^2$ ,  $b = 0,043 \text{ m}^3/\text{kmol}$ . Hỏi:

a) 1 g carbonic lỏng có thể tích lớn nhất là bao nhiêu?

b) Áp suất hơi bão hòa lớn nhất là bao nhiêu?

c)  $\text{CO}_2$  lỏng có thể có nhiệt độ cao nhất là bao nhiêu?

d) Cần phải nén khí  $\text{CO}_2$  với áp suất bằng bao nhiêu để thành  $\text{CO}_2$  lỏng ở nhiệt độ  $31^{\circ}\text{C}$  và  $50^{\circ}\text{C}$ .

**Tóm tắt:**

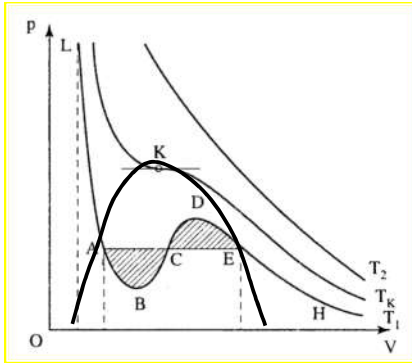
$$\text{CO}_2, a = 0,364 (\text{Nm}^4 / \text{mol}^2), b = 4,3 \cdot 10^{-5} (\text{m}^3 / \text{mol})$$

$$\text{a) } m = 1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}, V_{\text{max}} (\text{lỏng}) = ?$$

$$\text{b) } p_{\text{max}} (\text{hơi bão hòa}) = ?$$

$$\text{c) } T_{\text{max}} (\text{CO}_2 \text{ lỏng}) = ?$$

$$\text{d) } T_1 = 304\text{K}, T_2 = 323\text{K}, p_{\text{lỏng}} = ?$$



a) Thể tích  $\text{CO}_2$  lỏng lớn nhất là thể tích ở trạng thái tới hạn. (suy ra từ hình vẽ):

$$V_k = \frac{m}{\mu} 3b = \frac{1}{44} \cdot 3.4,3 \cdot 10^{-5} = 2,93 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3\text{)}$$

b) Áp suất hơi bão hòa cũng chính là áp suất ứng với trạng thái tới hạn (suy ra từ hình vẽ):

$$p_k = \frac{a}{27b^2} = \frac{0,364}{27 \cdot (4,3 \cdot 10^{-5})^2} = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ (N/m}^2\text{)}$$

c) Nhiệt độ cao nhất mà Nitơ còn ở thể lỏng là:

$$T_k = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8 \cdot 0,364}{27 \cdot 8,31 \cdot 4,3 \cdot 10^{-5}} = 302\text{K} \approx 304\text{K} = 31^\circ\text{C}$$

d) Như ta thấy trên đồ thị, đường đẳng nhiệt Van der Waals. Để khí  $\text{CO}_2$  hóa lỏng ở nhiệt độ  $31^\circ\text{C}$  (tức là nhiệt độ tới hạn) thì áp suất phải đạt được chính là  $p_k = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ (N/m}^2\text{)}$ .

Còn ở nhiệt độ  $50^\circ\text{C}$  (ví dụ  $T_2$ ) trên hình vẽ, thì khí không thể hóa lỏng được, dù áp suất có cao đến đâu đi chăng nữa.