

KHÍ THỰC

1. Phương trình trạng thái khí thực
2. Hiệu ứng Joule - Thompson

1. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI

Khí lý tưởng

- ☞ Các phân tử khí có kích thước không đáng kể (chất điểm-point mass).
- ☞ Không có tương tác (lực hút hay đẩy) giữa các phân tử khí ngoài sự va chạm (đàn hồi)
- ♦ Thể tích khối khí = thể tích dành cho CĐ nhiệt tự do của các phân tử khí.
- ♦ Áp suất trong khối khí = áp suất gây ra bởi tổng hợp lực va chạm của các phân tử khí lên thành bình
- ♦ PT trạng thái về mối quan hệ giữa P, V và T chỉ đúng ở điều kiện thông thường (1 at & 300 K)

$$pV = \frac{m}{\mu} RT = nRT$$

Khí thực

- ☞ Các phân tử khí có kích thước xác định ($\sim 3 \cdot 10^{-8}$ cm, chiếm thể tích $\sim 1,4 \cdot 10^{-23}$ cm³).
- ♦ Tổng thể tích riêng = 1/1000 thể tích khối khí.
- ♦ Khi bị nén (áp suất tăng) \Rightarrow các phân tử nằm gần nhau \Rightarrow chiếm thể tích đáng kể \Rightarrow giảm thể tích CĐ nhiệt.
- ☞ Các phân tử khí luôn tương tác với nhau
- ♦ Phân tử khí hút nhau \Rightarrow giảm lực tác dụng lên thành bình \Rightarrow giảm áp suất

1. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI

Thiết lập phương trình

☞ Xét 1 mol khí thực (thể tích V), có b là tổng thể tích riêng của các phân tử khí

♦ Phần thể tích thực dành cho CĐ nhiệt tự do của các phân tử khí trong khối khí = $V - b$

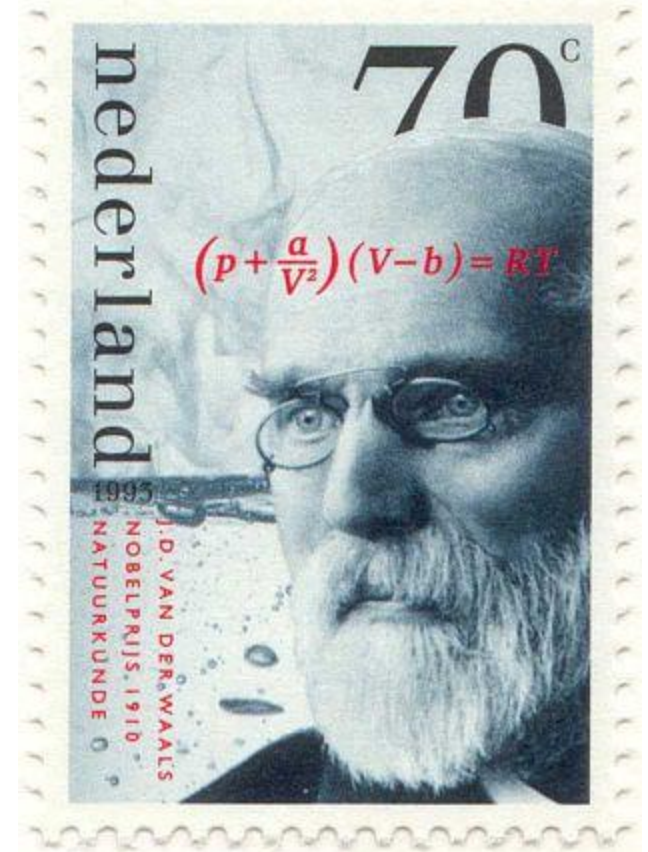
$$b = 4.N_A \left(\frac{1}{6} \pi d^3 \right) \quad (b = \text{cộng tích, m}^3/\text{mol})$$

♦ Phương trình trạng thái khí lý tưởng:

$$pV = RT$$

$$\Rightarrow \text{Có: } p(V - b) = RT$$

$$\text{Hay: } p = \frac{RT}{V - b}$$



Johannes Diderik van der Waals
(1837 - 1923)
(Giải Nobel Vật lý 1910)

1. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI

Thiết lập phương trình

☞ Do tương tác hút nhau \Rightarrow sinh ra áp suất phụ p_i nén vào trong khối khí \Rightarrow áp suất thực giảm 1 lượng p_i (nội áp, m^3/mol), khi đó:

$$p = \frac{RT}{V-b} - p_i$$

♦ $p_i \sim$ mật độ phân tử n_0^2

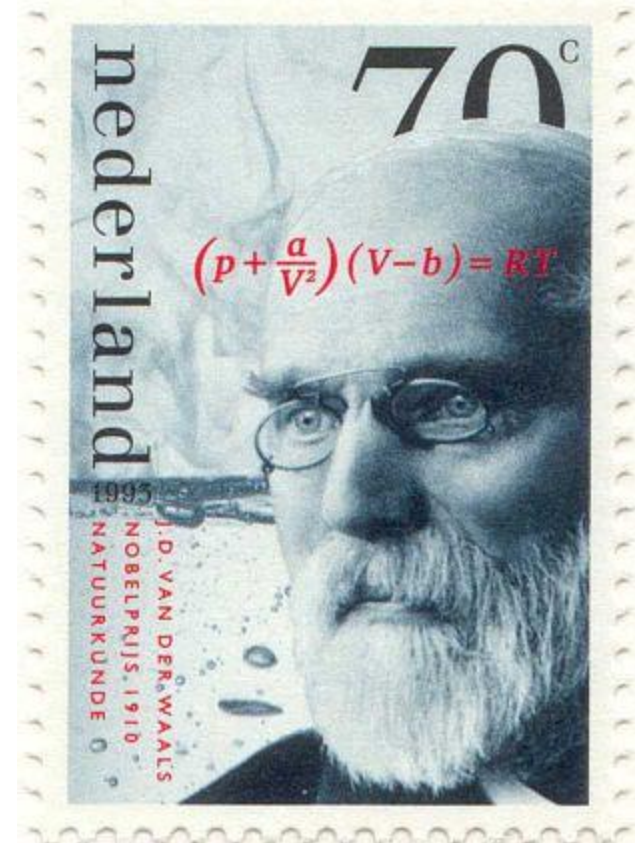
♦ vì: $n_0 = \frac{N_A}{V} \Rightarrow p_i \sim \frac{N_A^2}{V^2}$ Hay: $p_i = \frac{a}{V^2}$

☞ Phương trình trạng thái của 1 mol khí thực:

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

☞ Phương trình trạng thái của khối khí thực có khối lượng m (kg):

$$\left(p + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{v^2} \right) \left(v - \frac{m}{\mu} b \right) = \frac{m}{\mu} RT$$



Johannes Diderik van der Waals

(1837 - 1923)

(Giải Nobel Vật lý 1910)

1. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI

Trạng thái tới hạn

☞ Từ Phtr: $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

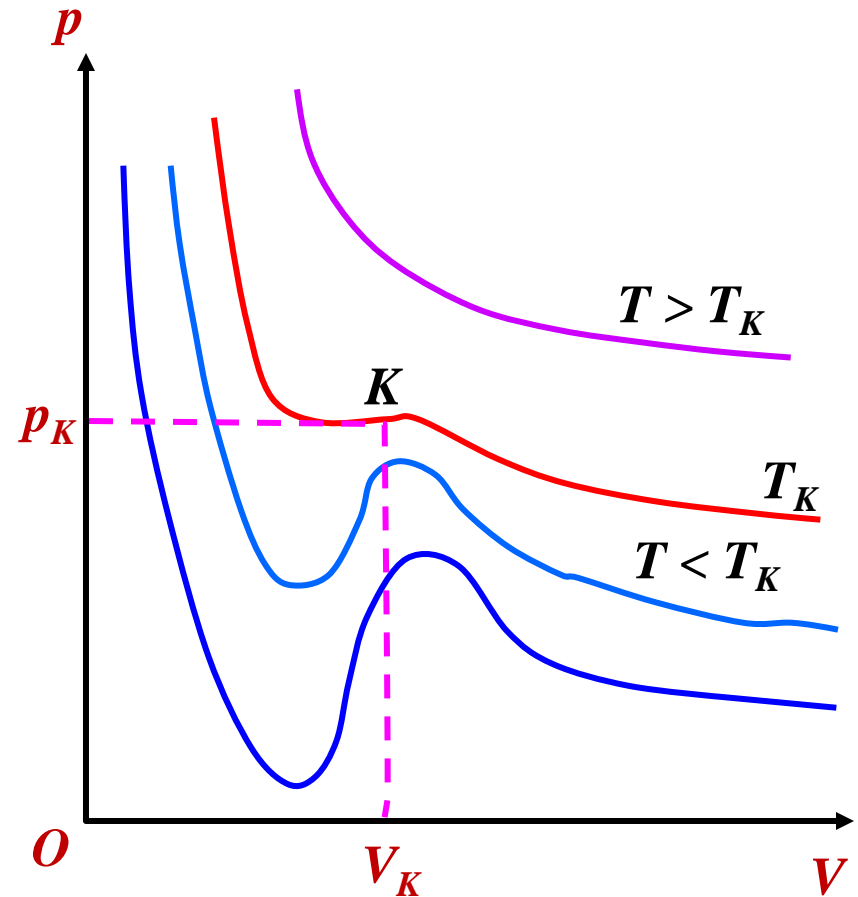
$$\Rightarrow p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

☞ Đồ thị OpV tương ứng những nhiệt độ $T = \text{const}$ khác nhau \Rightarrow *đường đẳng nhiệt Van der Waals*:

♦ $T < T_K$: Đường cong có 2 điểm uốn liên tiếp ngược chiều nhau.

♦ $T = T_K$: 2 điểm uốn chập vào nhau tạo ra một đoạn thẳng song song trục V .

♦ $T > T_K$: Đường cong có dạng gần giống đường đẳng nhiệt lý tưởng.



1. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI

Trạng thái tới hạn

☞ Tọa độ tương ứng giá trị p_K , V_K ở nhiệt độ T_K gọi là điểm – trạng thái tới hạn

☞ Xác định từ:

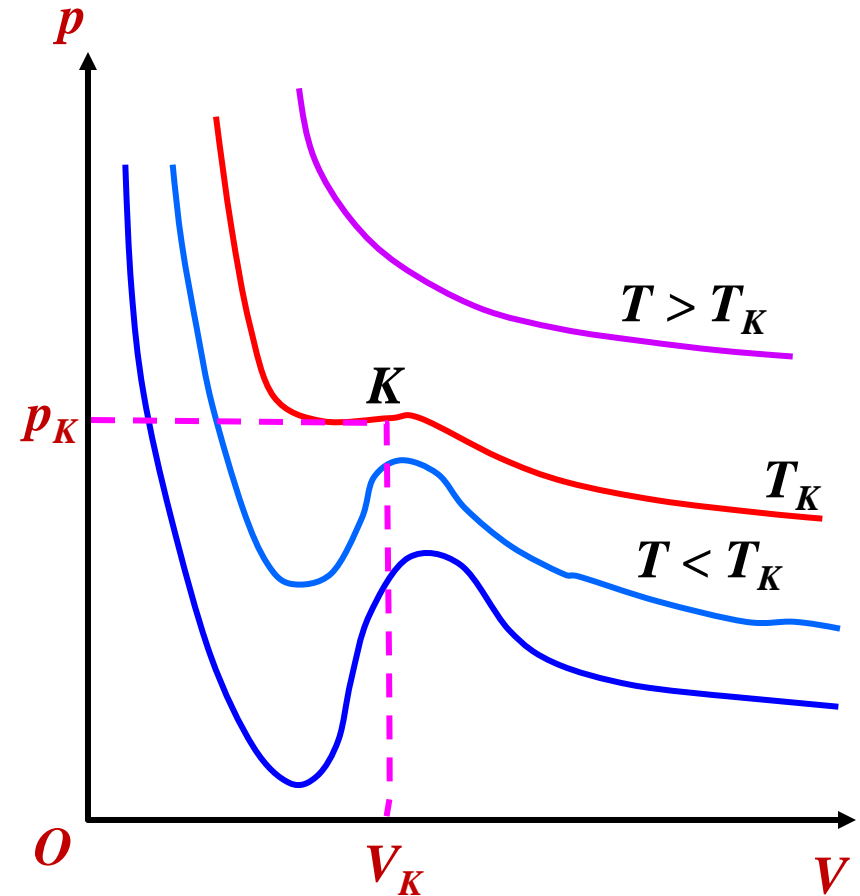
◆ Phương trình tiếp tuyến,

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

◆ Phương trình điểm uốn,

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

◆ $V_K = 3.b$, $p_K = \frac{a}{27.b^2}$, $T_K = \frac{8.a}{27.b.R}$



1. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI

Trạng thái tới hạn

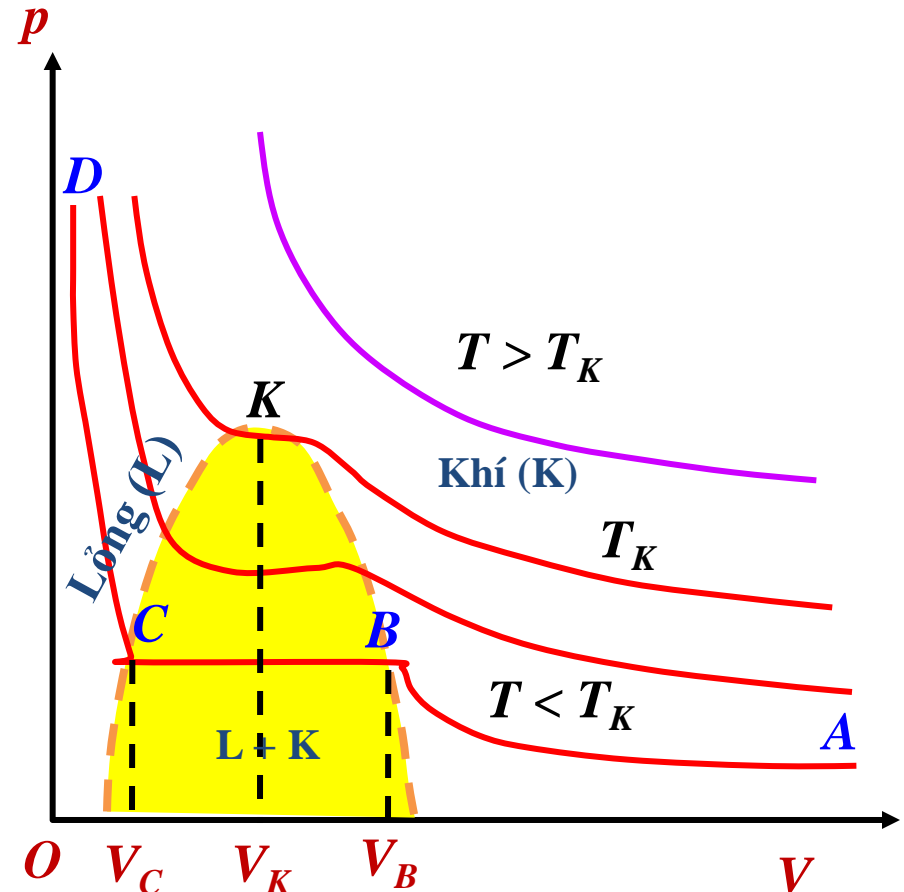
☞ Thực tế: Đặc điểm nổi bật của khí thực là trạng thái khí không còn được duy trì khi thể tích giảm và áp suất tăng ở nhiệt độ thấp:

♦ Khi chất khí bị nén từ $A \rightarrow B$, áp suất tăng theo định luật Boyle.

♦ Tiếp tục nén trong đoạn BC áp suất không tăng và trở nên không đổi. Trạng thái khí biến mất dần và được thay thế bởi trạng thái lỏng. Cả 2 trạng thái này sẽ cùng tồn tại trong một vùng thể tích nhất định.

♦ Ở C khi thể tích còn rất nhỏ, chỉ có trạng thái lỏng.

♦ Từ $C \rightarrow D$: Đường đẳng nhiệt gần như dựng thẳng lên trên thể hiện tính không bị nén của chất lỏng.



1. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI

Trạng thái tới hạn (khí CO_2)

✎ Ở T_K : có sự cùng tồn tại của 2 trạng thái (lỏng và khí).

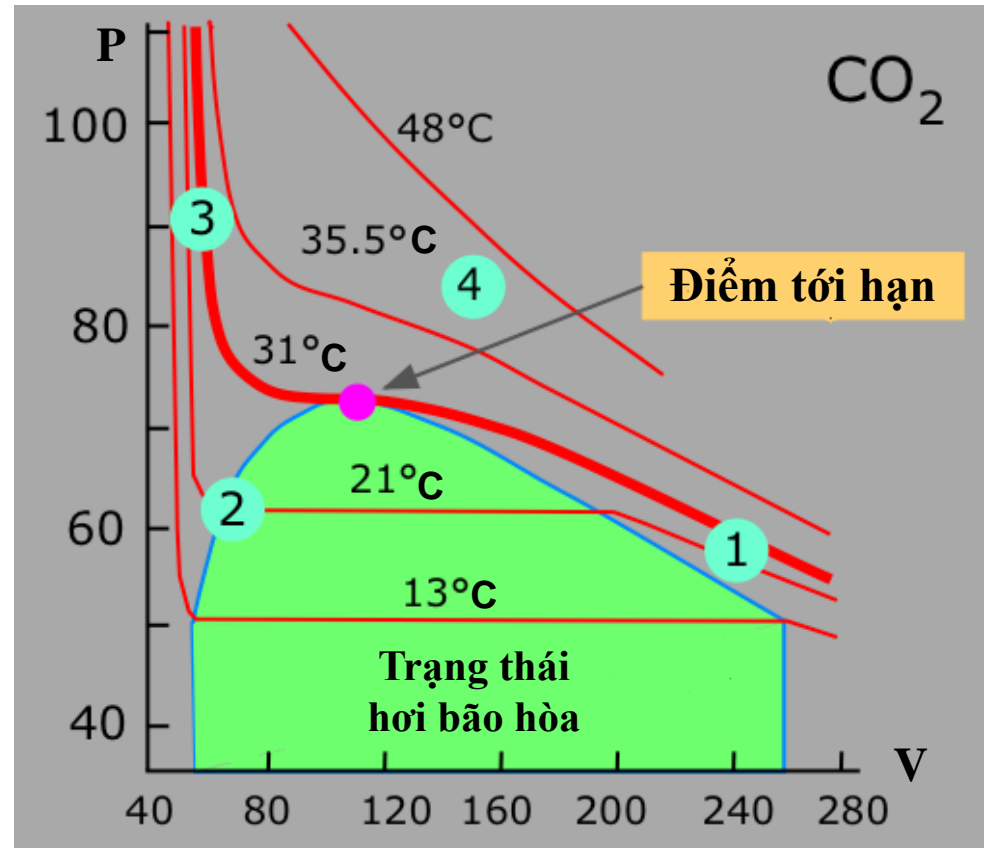
♦ Trên 31°C (nhiệt độ tới hạn), CO_2 giống khí lý tưởng ở áp suất bình thường (1).

♦ Dưới 31°C trạng thái hơi bão hòa xuất hiện khi bị nén.

♦ Ở 21°C , khi áp suất $\sim 62 \text{ atm}$, thể tích có thể giảm từ $200 \text{ cm}^3 \rightarrow 55 \text{ cm}^3 \Rightarrow$ áp suất vẫn giữ nguyên, bắt đầu xuất hiện pha lỏng và hoàn toàn biến mất ở (2).

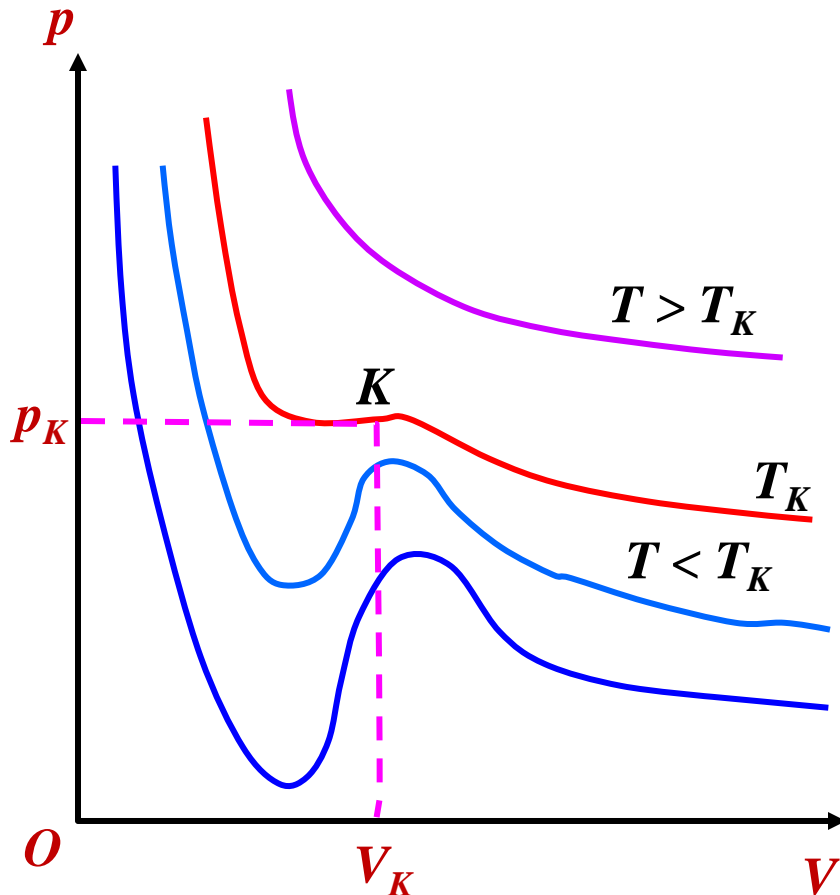
♦ Áp suất tiếp tục tăng nhanh do chỉ có chất lỏng không nén. Nếu đường đẳng nhiệt (3) đi qua điểm tới hạn \Rightarrow đường đẳng nhiệt tới hạn.

♦ Ở vùng (4) phía trên đường này, CO_2 chỉ tồn tại ở pha lỏng siêu tới hạn (*supercritical*).

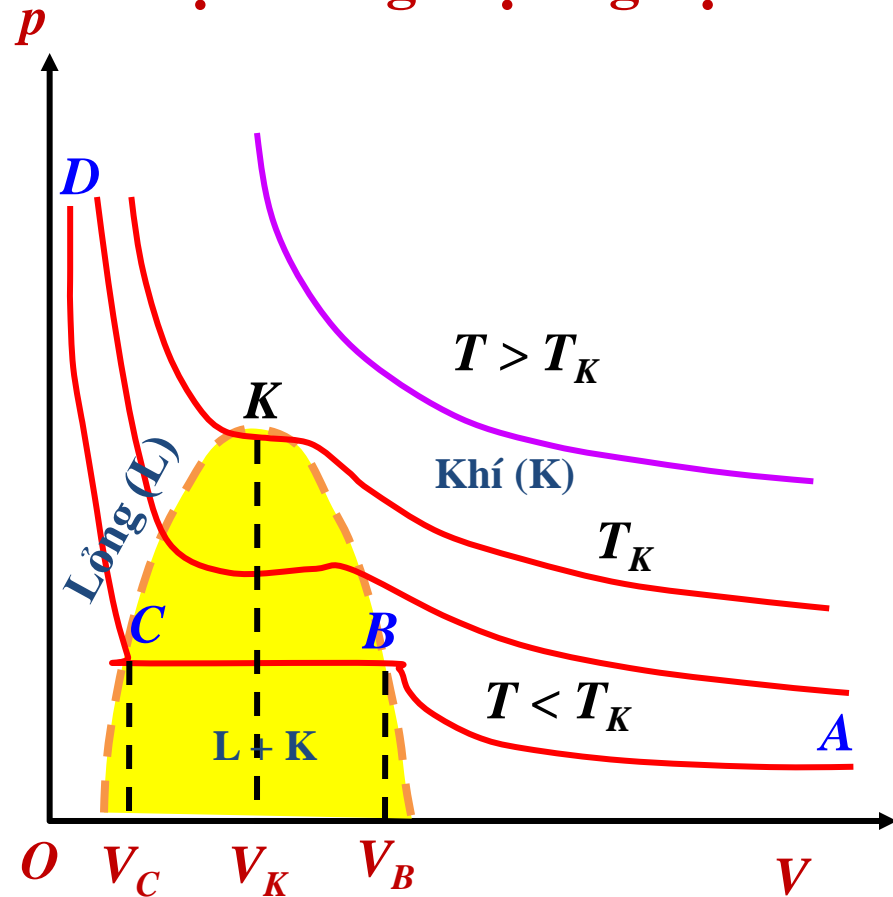


1. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI

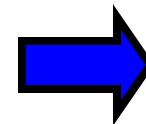
Đặc trưng lý thuyết



Đặc trưng thực nghiệm



✎ Ở $T < T_K$: khác nhau giữa đường cong lý thuyết và thực nghiệm \Rightarrow hạn chế của phương trình Van der Waals



2. HIỆU ỨNG JOULE-THOMPSON

Nội năng của khí thực

☞ Các phân tử khí thực tương tác với nhau \Rightarrow nội năng khí thực bao gồm tổng động năng CĐ nhiệt (W_d) và thế năng tương tác (W_t) của các phân tử

$$U = W_d + W_t = \sum_{i=1}^n W_{id} + \sum_{i=1}^n W_{it}$$

◆ Tổng động năng = nội năng khí lý tưởng: $U = \sum_{i=1}^n W_{id} = \frac{m}{\mu} \frac{iRT}{2}$

◆ Thế năng tương tác giữa các phân tử khí \in khoảng cách giữa các phân tử \Rightarrow tổng thế năng \in thể tích của khối khí \Rightarrow thể tích tăng \rightarrow thế năng giảm \Rightarrow độ giảm thế năng tương tác = công của nội lực tương tác (gây ra nội áp p_i) giữa các phân tử khi thể tích khối khí tăng từ V đến ∞ :

$$W_t - W_\infty = \int_V^\infty \delta A_i = \int_V^\infty \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V}$$

☞ Nội năng khí thực: $U = \frac{m}{\mu} \frac{iRT}{2} - \frac{a}{V}$

2. HIỆU ỨNG JOULE-THOMPSON

Thí nghiệm

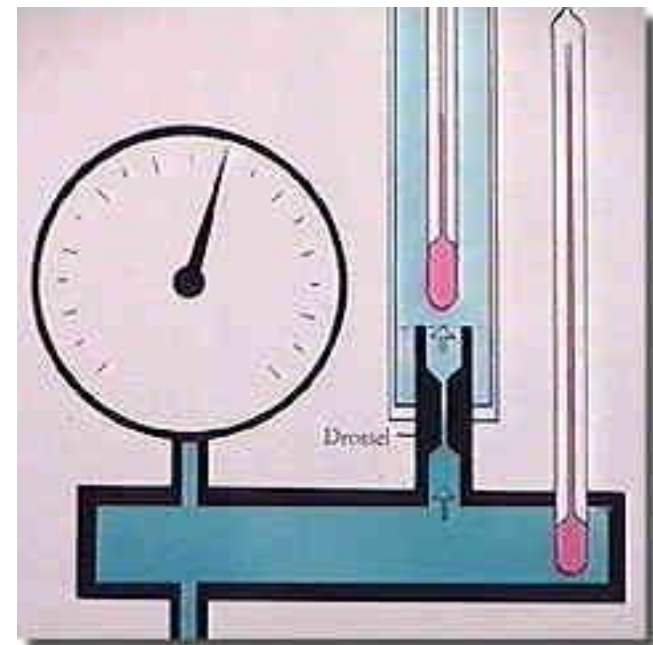
☞ Định luật Joule: Nội năng của một khối khí cho trước không phụ thuộc thể tích và áp suất mà chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

☞ Định luật Boyle: Với một khối khí cho trước có nhiệt độ không đổi, áp suất tỉ lệ nghịch với thể tích

☞ Khi một khối khí dẫn nở chậm qua một vách xốp từ phía áp suất cao sang bên áp suất thấp \Rightarrow nhiệt độ của nó giảm (lạnh đi) do khí thực hiện một công nội để thắng lực hút lẫn nhau của các phân tử khí.



James Prescott Joule
(1818 - 1889)



2. HIỆU ỨNG JOULE-THOMPSON

Thí nghiệm

☞ Ban đầu, $p_1 > p_2$

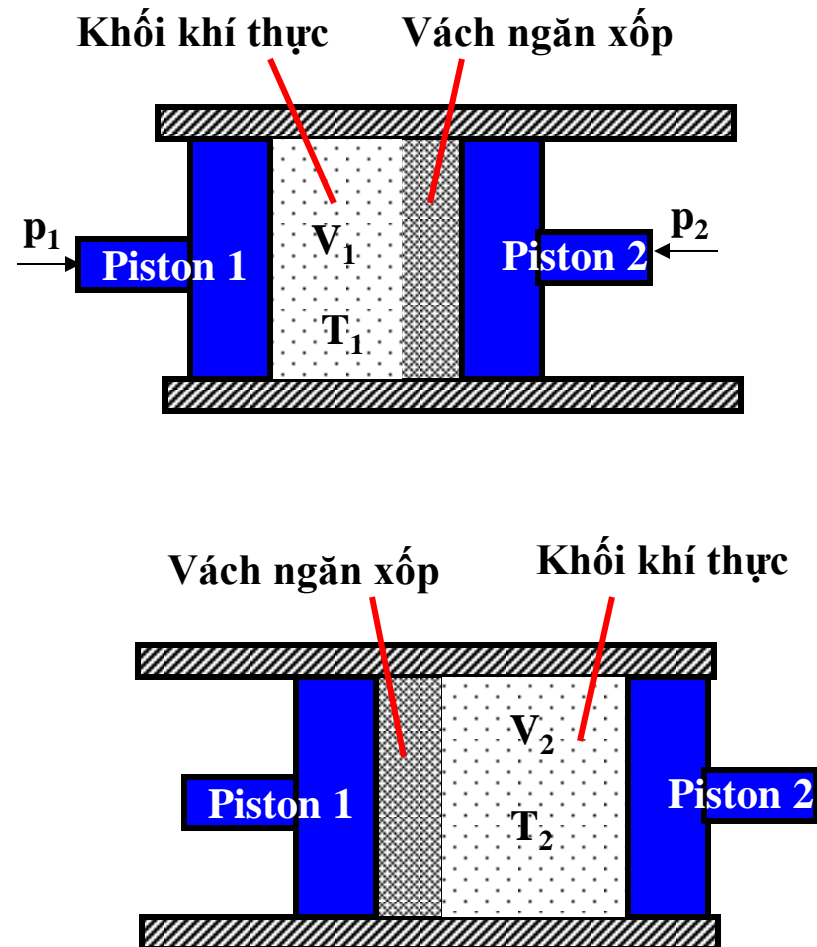
☞ Cho piston 1 và 2 dịch chuyển chậm từ trái sang phải (quá trình dẫn nở đoạn nhiệt) sao cho luôn có p_1 và $p_2 = \text{const}$

♦ Bên trái vách ngăn, V_1 được nén xuống 0 ở áp suất $p_1 = \text{const} \Rightarrow$ khối khí nhận công A_1 :

$$A_1 = -p_1(0 - V_1) = p_1 V_1$$

♦ Sau khi đi qua vách ngăn xấp, khí dẫn nở từ thể tích 0 lên V_2 ở áp suất $p_2 = \text{const}$ với $V_2 > V_1 \Rightarrow$ khối khí thực hiện công A_2 :

$$A_2 = -p_2(V_2 - 0) = -p_2 V_2$$



2. HIỆU ỨNG JOULE-THOMPSON

Thí nghiệm

☞ Khối khí dẫn nở đoạn nhiệt ($Q = 0$),
từ nguyên lý 1: $\Delta U = A + Q \Rightarrow$ có:

$$\Delta U = A + Q = A_1 + A_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

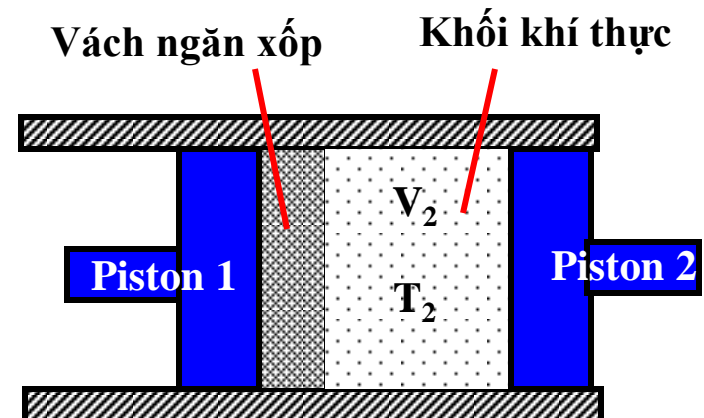
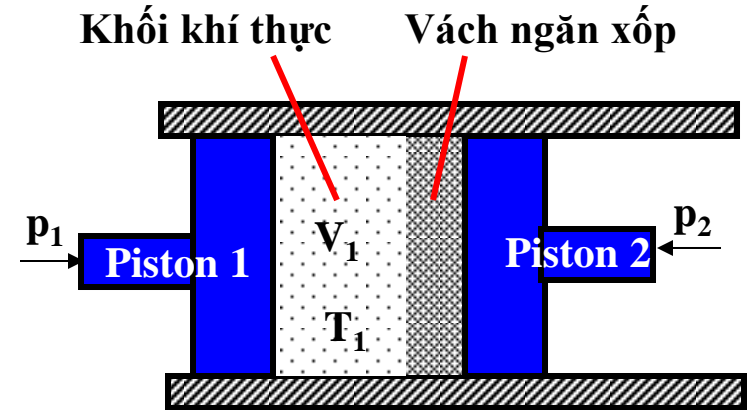
♦ Nếu khí ko trao đổi công với bên ngoài
thì $A = 0$ và $\Delta U = 0 \Rightarrow U = \text{const.}$

☞ Xét:
$$U = \frac{m}{\mu} \frac{iRT}{2} - \frac{a}{V}$$

♦ Biến thiên nội năng $\Delta U \in \Delta T$ và ΔV .

♦ Khi $\Delta U = 0$ mà $\Delta V \neq 0 \Rightarrow \Delta T \neq 0$
 $\Leftrightarrow T_2 \neq T_1$.

☞ Hiệu ứng xảy ra với nhiều chất khí \Rightarrow
Ứng dụng để sản xuất các khí hóa lỏng
(Nitrogen - N_2 , Helium - He ,...)



2. HIỆU ỨNG JOULE-THOMPSON

Thí nghiệm



Những nội dung cần lưu ý

- 1. Phân biệt khí lý tưởng và khí thực.**
- 2. Cách thiết lập phương trình Van der Waals đối với khí thực trên cơ sở khái niệm nội tích, nội áp.**
- 3. Trạng thái tới hạn và nội năng khí thực.**

