

Chương 17

Khí thực và chuyển pha

Bài giảng Vật lý đại cương

Tác giả: PGS. TS Đỗ Ngọc Uẩn

Viện Vật lý kỹ thuật

Trường ĐH Bách khoa Hà nội

§1. Phương trình trạng thái của khí thực

- Phương trình trạng thái Clapayron-Medeleev đối với 1 mol khí lý tưởng: $pV=RT$ (Các phân tử không kích thước, không tương tác)

- Thực tế phân tử khí có kích thước $\sim 3 \cdot 10^{-8} \text{cm}$ chiếm thể tích $\sim 1,4 \cdot 10^{-23} \text{cm}^3$ chiếm 1/1000 thể tích khối khí

- thay V bằng $V-b$; b -cộng tích m^3/mol để ý đến thể tích do các phân tử chiếm

Ç $p(V-b)=RT$

- Thực tế có tương tác giữa các phân tử

Ç nội áp p_i bổ chính vào áp suất:

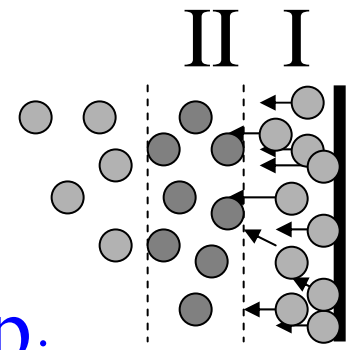
$p_i \sim n_0$ mật độ hạt lớp I và $p_i \sim n_0$ lớp II

$$\rightarrow p_i \sim n_0^2 \Rightarrow p_i \sim \left(\frac{N}{V}\right)^2 \Rightarrow \frac{a}{V^2}$$

$a - N \cdot m^4 / \text{mol}^2$ (phụ thuộc

bản chất chất khí)

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



p_i làm

p giảm

“ Một mol khí thực: $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$

m kg khí

thực:

$$v = \frac{m}{\mu} V$$

$\frac{m}{\mu}$ là số mol và $V = \frac{\mu}{m} v$

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

a, b là các hằng số phụ thuộc vào chất khí (tra bảng Trang 192 sách bài tập)

Áp suất càng cao thì ảnh hưởng của nội áp và cộng tích càng rõ.

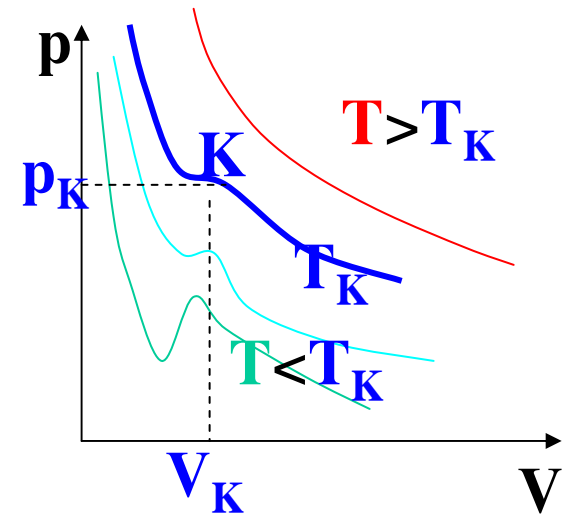
§2. Đường đẳng nhiệt lý thuyết Van-der-Waals và đường đẳng nhiệt thực nghiệm Andrews

1. ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT LÝ THUYẾT

- Khi $T=T_K$ đường có điểm uốn **K** (tới hạn) tại p_K, V_K - tiếp tuyến song song với trục hoành.

- Khi $T>T_K$ đường đẳng nhiệt giống của khí lý tưởng (hyperbol).

- Khi $T<T_K$ đường đẳng nhiệt có đoạn lồi lõm khác với của khí lý tưởng



• Tính các giá trị tới hạn

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

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

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

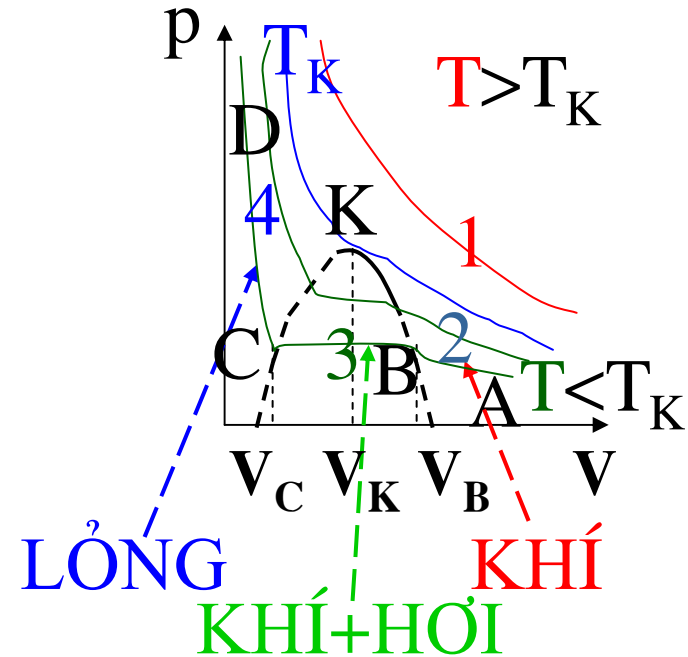
$$V_{0K} = 3b; \quad p_K = \frac{a}{27b^2}; \quad T_K = \frac{8a}{27bR}$$

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

2. ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT THỰC NGHIỆM ANDREWS

Nén đẳng nhiệt **khí CO₂** tại T khác nhau

- $T > T_K$ không thể hoá lỏng \rightarrow giống hypecbol như khí LT
- $T \rightarrow T_K$ thì **BC \rightarrow K**. $T_K = 304K$,
 $p_K = 73at$ $V_K = 9,6 \cdot 10^{-5} m^3/mol$



$T < T_K$: **AB-Khí**; **BC-Khí & Hơi (hạt lỏng)** = trạng thái bão hoà; Bắt đầu từ C- hoá lỏng hoàn toàn.

Chuông BKC & T_K tạo thành 4 vùng: **1- $T > T_K$ không thể hoá lỏng**; **2- $T < T_K$ khí có thể hoá lỏng**; **3- Hơi bão hoà**; **4- Khí hoá lỏng**;

3. SO SÁNH ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT LÝ THUYẾT VAN-DER-WAALS VÀ ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT THỰC NGHIÊM ANDREWS:

Phương trình Van-der-Waals cho đường đẳng nhiệt của khí thực trừ trạng thái hơi bão hoà:

- $T > T_K$ giống nhau;
- T_K giống nhau: Cùng có điểm tới hạn K với tiếp tuyến song song với OV
- $T < T_K$ Khác nhau chỗ lồi lõm và vùng hơi bão hoà, nhưng nếu khí sạch trên đường thực nghiệm có *đoạn chậm hoá lỏng và chậm bay hơi* giống một đoạn của lý thuyết
- Ứng dụng: Hoá lỏng khí ở $T < T_K$ và p cao

§3. Nội năng của khí thực, hiệu ứng Joule-Thompson

1. NỘI NĂNG CỦA KHÍ THỰC:

$$U = W_{dn} + W_{tn} = \sum_j W_{dnj} + \sum_j W_{tnj}$$

Động năng:
$$\sum_j W_{dnj} = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT$$

δA_i - công do nội áp p_i của phân tử gây ra dV :

$$\delta A_i = p_i dV = \frac{a}{V^2} dV$$

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

Vậy **nội năng** khí thực: $U=U(T, V)$

$$U = \frac{m}{\mu} \frac{i}{2} RT - \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V}$$

2. HIỆU ỨNG JOULE-THOMPSON

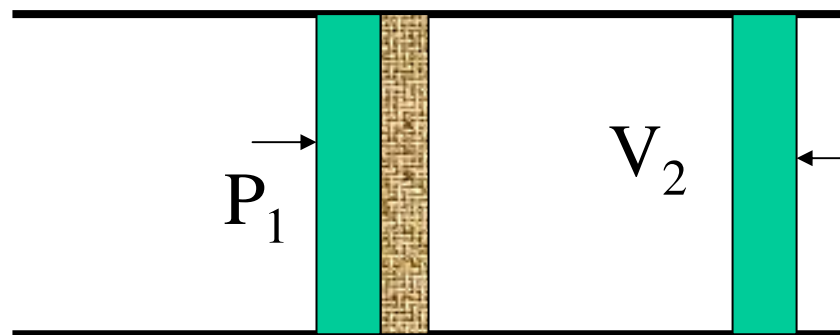
Là hiện tượng nhiệt độ của khí thực thay đổi khi giãn nở đoạn nhiệt và không trao đổi công với bên ngoài

($\Delta T < 0$ hiệu ứng **dương** \rightarrow làm lạnh,
 $\Delta T > 0$ hiệu ứng âm)

HU **âm**, **dương** phụ thuộc vào nhiệt độ xảy ra đối với khí cụ thể:

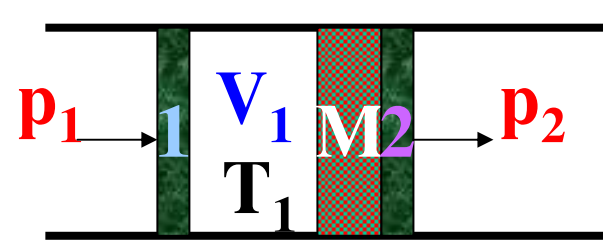
HU **dương** đối với H_2 ở $T < 200K$, He_2 ở $T < 40K$

Trạng thái
 $1(p_1, V_1, T_1)$

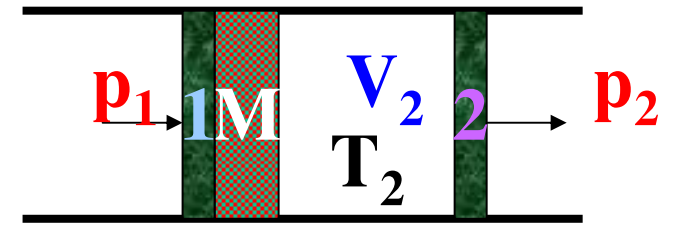


Trạng thái
 $2(p_2, V_2, T_2)$

Trạng thái đầu (p_1, V_1, T_1) Trạng thái cuối (p_2, V_2, T_2)



1, 2 - pit t ng
M-v"ch xấp



$$p_1 > p_2, V_2 > V_1$$

• Khí ở bên trái M, 1 nén, 2 giãn. p_1, p_2 không đổi và $p_1 > p_2$. Pit tông 1 ép sát M $\rightarrow V'_1 = 0$

Bên trái khối khí nhận công: $A_1 = -p_1(0 - V_1) = p_1 V_1$

Bên phải nhận công: $A_2 = -p_2(V_2 - 0) = -p_2 V_2$

• Tổng công cả hệ nhận: $A = A_1 + A_2 = 0$

• Nội năng: $\Delta U = Q + A = 0$ mà $U = U(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \quad dV > 0 \rightarrow dT < 0$$

$$\Delta V \neq 0 \rightarrow \Delta T \neq 0$$

Giãn: $V_2 > V_1 \rightarrow T_1 \neq T_2 \rightarrow \Delta T = T_2 - T_1$

- Không xảy ra đối với khí lý tưởng
- Ứng dụng:
 - ↳ Làm lạnh: nén khí ở nhiệt độ phù hợp với hiệu ứng dương và cho giãn nở trong các ống kín.
 - ↳ Hoá lỏng khí ở T&p phù hợp.
 - Tự đọc: §4. Sự chuyển pha:
 - ” Định nghĩa pha, chuyển pha
 - Chuyển pha loại I: ẩn nhiệt chuyển pha
 - ↳ Điều kiện cân bằng 2 pha, 3 pha
 - Số pha trong hệ nhiều cấu tử:
 - Qui tắc pha của Gibbs: $r \leq n+2$
 - Æ Phương trình Clapayron-Clausius:

Xác định sự phụ thuộc của nhiệt độ chuyển pha vào áp suất: $\Rightarrow \frac{dT}{dP} = \frac{T}{Q} \Delta V$

Ý nghĩa, ứng dụng của phương trình Clapayron-Clausius.

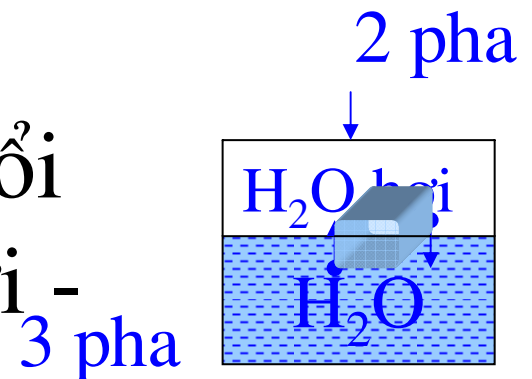
§4. Sự chuyển pha

1. KHÁI NIỆM VỀ CHUYỂN PHA:

• ĐN: *Pha là tập hợp các phần vĩ mô đồng tính (cùng tính chất) cùng tồn tại trong một hệ nhiệt động.*

• Chuyển pha: Quá trình biến đổi hệ từ pha này sang pha khác. Hơi -

> Lỏng -> Rắn

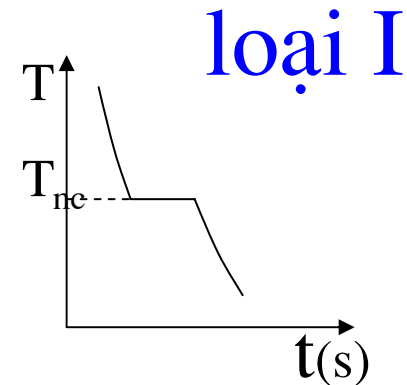
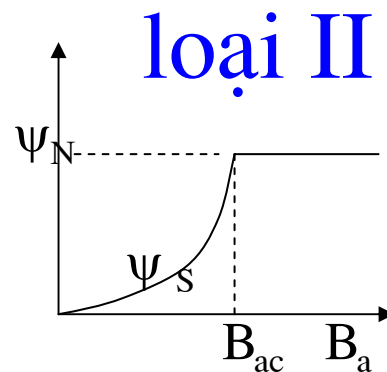


• **Chuyển pha loại I:** Thuận nghịch, có **hấp thụ** hoặc **toả nhiệt**, **V và S thay đổi đột ngột**: **Đạo hàm bậc nhất** của các hàm nhiệt động thay đổi đột ngột.

• **Chuyển pha loại II:** **V,U,S** Biến đổi **liên tục** không có nội ma sát: Kim loại \leftrightarrow Siêu dẫn: **Đạo hàm bậc hai** của các hàm nhiệt động thay đổi đột ngột:

$$S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \text{ và } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$$

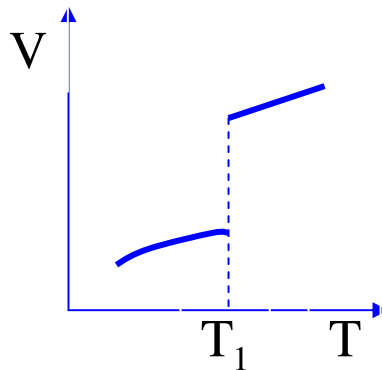
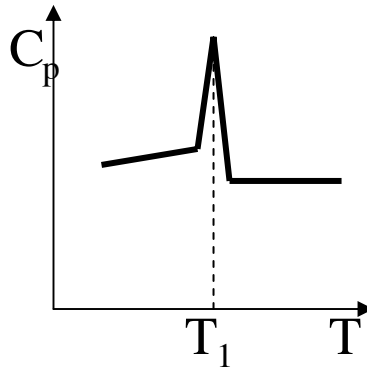
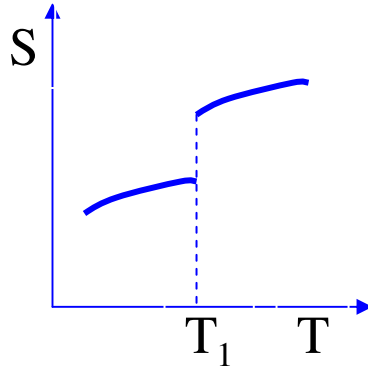


Chuyển pha loại I

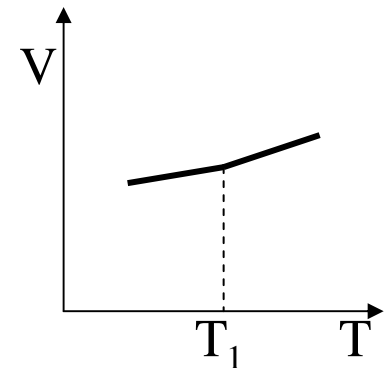
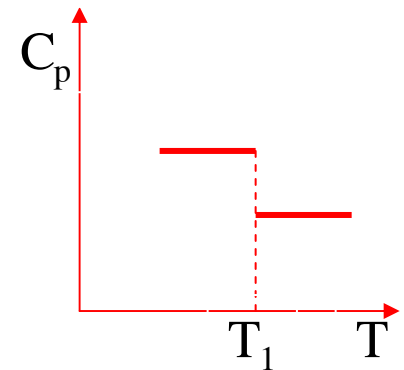
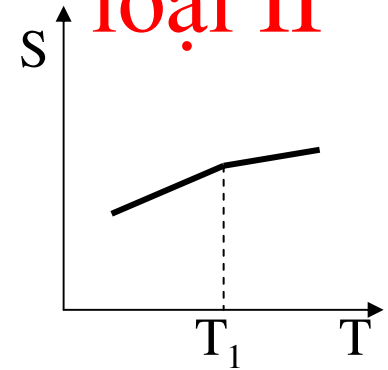
$$S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

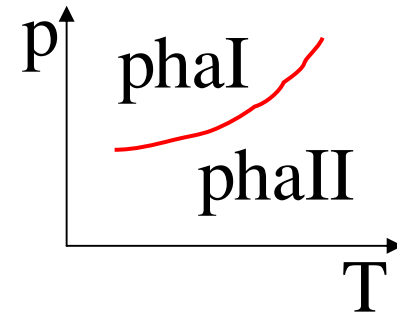


Chuyển pha loại II



2. ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG PHA. PHƯƠNG TRÌNH CLAPEYRON-CLAUSIUS

a. **Điều kiện cân bằng 2 pha:** Chuyển pha xảy ra ở nhiệt độ và áp suất xác định \rightarrow đường cân bằng giữa 2 pha: *



$$T_1=T_2; p_1=p_2. \quad * \quad dG=0$$

\Rightarrow Số hạt hai pha $n_1+n_2=n=\text{const}$

$$\Rightarrow dn = dn_1 + dn_2 = 0$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^2 \mu_i dn_i = 0$$

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0 \quad \mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$$

b. Điều kiện cân bằng 3 pha: Trạng thái Tối hạn

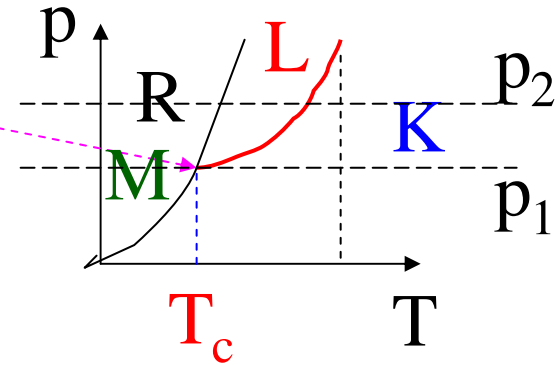
$$T_1 = T_2 = T_3; p_1 = p_2 = p_3; \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$$

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T);$$

M Điểm

$$\mu_1(p, T) = \mu_3(p, T);$$

chập 3



$T = T_c$: LK, RK và RL loại I không liên tục.

$T > T_c$: chuyển pha LK liên tục,

$T < T_c$: chuyển pha RK liên tục.

c. Số pha trong hệ nhiều cấu tử:

Gọi N là số nguyên/phân tử của cấu tử k trong

pha i . Nồng độ của pha thứ i là:

$k=1, 2, 3, \dots, n$ cấu tử

$i=1, 2, 3, \dots, r$ pha

$$C_i^{(k)} = \frac{N_i^{(k)}}{\sum_k N_i^{(k)}}$$

$\sum_k C_i^{(k)} = 1$ Suy ra có $(n-1)r$ nồng độ độc lập.

Số thông số độc lập (biến) của hệ là $(n-1)r+2$ (số 2 là của p, T)

Số phương trình cân bằng là $(r-1)n$:

$$\mu_1^{(k)}(p, T) = \mu_2^{(k)}(p, T) = \dots = \mu_n^{(k)}(p, T)$$

Qui tắc pha của Gibbs $(n-1)r+2 \geq (r-1)n$ (số biến \geq số phương trình), hay: $r \leq n+2$

2. PHƯƠNG TRÌNH CLAPEYRON-CLAUSIUS:

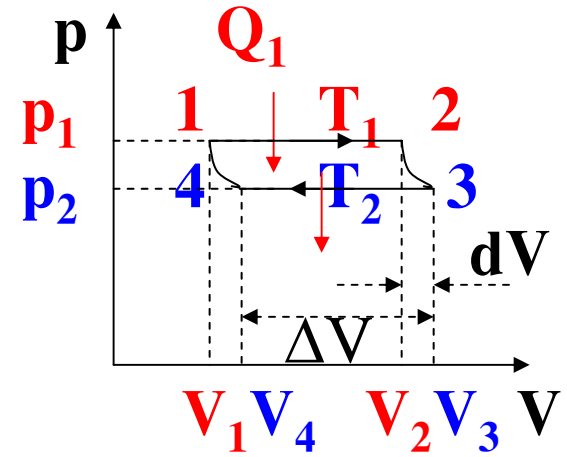
XÁC ĐỊNH SỰ PHỤ THUỘC CỦA NHIỆT ĐỘ CHUYỂN PHA VÀO ÁP SUẤT

Xét chu trình Carnot với chất lỏng và hơi bão hoà của nó: $p = \text{const} \rightarrow T = \text{const}$

Vùng bão hoà khí thực

$$T_1 = T_2 + dT \quad T_1 - T_2 = \frac{dT}{dp} (p_1 - p_2)$$

$$p_1 = p_2 + dp$$



Công giãn đẳng nhiệt 12:

$$A_1 = p_1 (V_1 - V_2)$$

Công nén 34: $A_2 = -p_2 (V_4 - V_3) = -p_2 (V_1 - V_2)$

Công cả chu trình: $A' = A_1 + A_2 = (p_1 - p_2)(V_1 - V_2)$

(Công giãn, nén đoạn nhiệt 23, 41:

$$\delta A_{23} \approx \delta A_{41} \approx 0; \delta U \approx 0)$$

$$\eta = \frac{A'}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{dT}{dP} \frac{(p_1 - p_2)}{T_1} = \frac{(p_1 - p_2)(V_1 - V_2)}{Q_1}$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_1}{Q_1} \Delta V \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{dP} = \frac{T}{Q} \Delta V$$

Nhiệt độ chuyển pha $T > 0$

Ấn nhiệt $Q > 0$: nhiệt toả ra hoặc thu vào trong quá trình chuyển pha $\frac{dT}{dP} \sim \Delta V$

0 **Kết luận: Nhiệt độ chuyển pha tỷ lệ với áp suất.**

Ứng dụng: trong nồi hơi, nồi áp suất, P cao nhiệt độ sôi cao (đến 200°C)

Trên núi cao P thấp, nước sôi dưới 100°C