

## SO SÁNH CÁC ĐIỂM ĐẶC TRƯNG CỦA ĐƯỜNG CONG CHUYỂN BIẾN TỪ PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI HAI THAM SỐ

**Đặng Văn Lái**

Trường Cao đẳng Nghề Phú Yên

Email: [dangvanlai@cdnpy.edu.vn](mailto:dangvanlai@cdnpy.edu.vn)

Ngày nhận bài: 10/04/2024; Ngày nhận đăng: 15/10/2024

### Tóm tắt

Bài báo trình bày phương pháp xây dựng đường cong chuyển biến từ các phương trình trạng thái hai tham số như Van der Waals, Berthelot, Dieterici II, Redlich-Kwong và định luật trạng thái tương ứng. Kết quả phân tích cho thấy các điểm đặc trưng của đường cong chuyển biến không phụ thuộc vào bản chất của môi chất mà phụ thuộc vào phương trình trạng thái. Từ đó, một dạng tổng quát của phương trình trạng thái được đề xuất để dự đoán tính chất nhiệt động của môi chất lạnh mới, cấu tử thuần khiết có áp suất làm việc thấp hơn áp suất tới hạn tại các điểm nút của chu trình lạnh.

**Từ khóa:** phương trình trạng thái, đường cong chuyển biến, kỹ thuật nhiệt độ thấp.

### A comparison of characteristic points of inversion curves from two-parameter equations of state

**Dang Van Lai**

Phu Yen Vocational College

Received: April 10, 2024; Accepted: October 15, 2024

### Abstract

The article presents the method of predicting inversion curves from two-parameter equations of state such as Van der Waals, Berthelot, Dieterici, Redlich-Kwong and the law of corresponding state. The results showed that the characteristic points of the inversion curve do not depend on working fluids, but depend on the equations of state. From that, a general form of the equation of state is proposed to predict the thermodynamic properties of new pure refrigerants with operating pressures below critical at points of refrigeration cycles.

**Keywords:** Equation of states, inversion curves, low temperature..

### 1. Đặt vấn đề

Phương pháp tiết lưu không sinh ngoại công là một trong những phương pháp làm lạnh nhân tạo dựa trên hiệu ứng tiết lưu. Hiệu ứng tiết lưu chỉ thu được nhiệt độ thấp khi nhiệt độ môi chất trước khi tiết lưu thấp hơn nhiệt độ chuyển biến. Tập hợp các nhiệt độ chuyển biến tạo nên một đường cong gọi là đường cong chuyển biến.

Việc nghiên cứu về đường cong chuyển biến nhằm chọn phương trình trạng thái phù hợp để dự đoán tính chất nhiệt động của môi chất lạnh mới hiệu suất cao, an toàn với môi trường hay so sánh các chu trình nhiệt động cũng như mô hình hóa, tối ưu hóa hệ thống nhiệt độ thấp là rất cần thiết.

## 2. Cơ sở lý thuyết

### 2.1. Một số phương trình trạng thái hai tham số

Phương trình trạng thái hai tham số dành cho khí thực có thể biểu diễn dưới dạng tổng quát:

$$p = p_R + p_A \quad (1)$$

Trong đó:

$p_R$  - áp suất đặc trưng cho lực đẩy giữa các phân tử;

$p_A$  - áp suất đặc trưng cho lực hút giữa các phân tử.

Phương trình trạng thái khí thực đầu tiên do Van der Waals xây dựng năm 1873:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2)$$

Phương trình Van der Waals mô tả khá đúng về mặt định tính pha hơi và pha lỏng đối với một số chất khí nhất định. Nhằm mở rộng phạm vi ứng dụng của nó, một lượng lớn phương trình phát triển từ phương trình trạng thái Van der Waals như Berthelot, Dieterici, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson... Trong phạm vi bài báo này, các phương trình trạng thái hai tham số như:

Phương trình trạng thái Berthelot năm 1893:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2} \quad (3)$$

phương trình trạng thái Dieterici II năm 1899:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^{5/3}} \quad (4)$$

và phương trình trạng thái Redlich-Kwong năm 1949:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (5)$$

được sử dụng để xây dựng phương trình đường cong chuyển biến.

Trong các phương trình (3), (4), (5) thì:

$a$ -là hằng số hiệu chỉnh lực hút giữa các phân tử.

$b$ -là thể tích của các phân tử hay còn gọi thông số đồng thể tích.

Các hằng số  $a$ ,  $b$  được xác định bởi các thông số trạng thái tới hạn:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (6)$$

### 2.2. Phương trình đường cong chuyển biến

Hiệu ứng tiết lưu  $\mu_h$  trong quá trình tiết lưu đẳng entanpi là tỷ số giữa độ biến thiên vô cùng nhỏ nhiệt độ và áp suất được xác định:

$$\mu_h = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{1}{c_p} \left[ T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right] \quad (7)$$

Áp dụng quan hệ Maxwell cho tích 3 đạo hàm riêng:  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$

Thay vào biểu thức (7) ta có:  $\mu_h = -\frac{1}{c_p} \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{\theta}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$

với  $\theta = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ .

Theo định luật trạng thái tương ứng biểu thức  $\theta$  có thể viết lại theo các thông số rút

gọn:

$$\theta_r = T_r \left( \frac{\partial p_r}{\partial T_r} \right)_{v_r} + v_r \left( \frac{\partial p_r}{\partial v_r} \right)_{T_r} \quad (8)$$

Trong đó, áp suất rút gọn  $p_r = \frac{p}{p_c}$ ; nhiệt độ rút gọn:  $T_r = \frac{T}{T_c}$ ; thể tích rút gọn  $v_r = \frac{v}{v_c}$  và  $p_c, T_c, v_c$  là các thông số trạng thái áp suất, nhiệt độ và thể tích ở trạng thái tới hạn.

Nhiệt độ trạng thái có hiệu ứng tiết lưu  $\mu_h = 0$  hay  $\theta_r = 0$  gọi là nhiệt độ chuyển biến  $T_r^i$ . Đây là cơ sở để xây dựng phương trình đường cong chuyển biến từ các phương trình trạng thái khí thực.

### 2.3. Các bước xây dựng phương trình đường cong chuyển biến

*Bước 1:* Viết phương trình trạng thái theo các thông số rút gọn  $p_r = p_r(v_r, T_r)$ :

- Van der Waals: 
$$p_r = \frac{8T_r}{3v_r-1} - \frac{3}{v_r^2}$$
- Berthelot: 
$$p_r = \frac{8T_r}{3v_r-1} - \frac{3}{T_r v_r^2}$$
- Dieterici II: 
$$p_r = \frac{15T_r}{4v_r-1} - \frac{4}{v_r^{5/3}}$$
- Redlich-Kwong: 
$$p_r = \frac{3T_r}{v_r-0,26} - \frac{1}{0,26\sqrt{T_r}v_r(v_r+0,26)}$$

*Bước 2:* Xác định biểu thức  $\theta_r$  theo công thức (8):

- Van der Waals: 
$$\theta_r = \frac{6}{v_r^2} - \frac{8T_r}{(3v_r-1)^2}$$
- Berthelot: 
$$\theta_r = \frac{9}{T_r v_r^2} - \frac{8T_r}{(3v_r-1)^2}$$
- Dieterici II: 
$$\theta_r = \frac{20}{3v_r^{5/3}} - \frac{15T_r}{(4v_r-1)^2}$$
- Redlich-Kwong: 
$$\theta_r = \frac{5v_r+0,78}{0,52\sqrt{T_r}v_r(v_r+0,26)^2} - \frac{0,78T_r}{(v_r-0,26)^2}$$

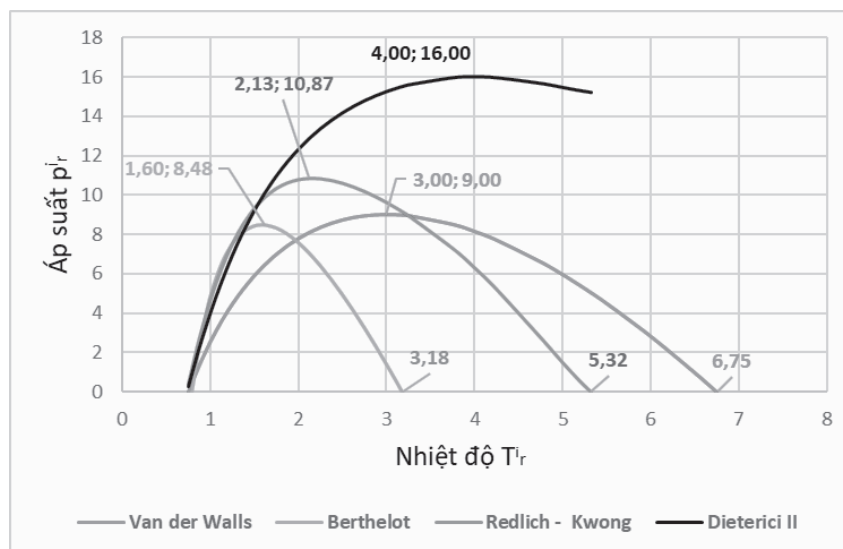
*Bước 3:* Cho  $\theta_r = 0$ , xác định nhiệt độ chuyển biến phụ thuộc vào thể tích  $T_r^i(v_r)$ :

- Van der Waals: 
$$T_r^i = \frac{3(3v_r-1)^2}{4v_r^2}$$
- Berthelot: 
$$T_r^i = \frac{3(3v_r-1)}{2\sqrt{2}v_r}$$
- Dieterici II: 
$$T_r^i = \frac{4(4v_r-1)^2}{9v_r^{5/3}}$$
- Redlich-Kwong: 
$$T_r^i = 1,83 \left( \frac{5v_r+0,78}{v_r} \right)^{2/3} \times \left( \frac{v_r-0,26}{v_r+0,26} \right)^{4/3}$$

*Bước 4:* Thay biểu thức  $T_r^i(v_r)$  vào phương trình trạng thái rút gọn  $p_r = p_r(v_r, T_r)$  ta tìm được phương trình đường cong chuyển biến rút gọn  $p_r^i = p_r^i(T_r^i)$ .

### 3. So sánh các điểm đặc trưng của các đường cong chuyển biến

Các đường cong chuyển biến được biểu diễn trên đồ thị  $p_r - T_r$  như hình 1.



Hình 1. So sánh các điểm đặc trưng của các đường cong chuyển biến

Các điểm đặc trưng của đường cong chuyển biến gồm nhiệt độ chuyển biến rút gọn cao nhất  $T_{r,max}^i$ , thấp nhất  $T_{r,min}^i$  và nhiệt độ ứng với giá trị áp suất rút gọn cực đại  $p_{r,max}^i$  được xác định và thống kê vào Bảng 1:

Bảng 1. So sánh các điểm đặc trưng của các đường cong chuyển biến

Phương trình trạng thái hai tham số	Giới hạn nhiệt độ chuyển biến rút gọn		Áp suất rút gọn cực đại
	$T_{r,min}^i$	$T_{r,max}^i$	
Van der Waals	0,75	6,75	$P_{r,max}^i = 9,0$ tại $T_r^i = 3,0$
Berthelot	0,795	3,18	$P_{r,max}^i = 8,48$ tại $T_r^i = 1,60$
Dieterici II	0,7368	$\infty$	$P_{r,max}^i = 16,0$ tại $T_r^i = 4,0$
Redlich-Kwong	0,7315	5,32	$P_{r,max}^i = 10,87$ tại $T_r^i = 2,13$

Phân tích đồ thị và bảng 1 ta thấy:

- Các điểm đặc trưng của đường cong chuyển biến không phụ thuộc vào bản chất của môi chất mà phụ thuộc vào phương trình trạng thái.

- Khi  $p_r^i = 0$ , nhiệt độ chuyển biến rút gọn nhỏ nhất các phương trình gần bằng nhau; nhiệt độ chuyển biến rút gọn cực đại của các phương trình trạng thái có sự khác biệt khá rõ nét: phương trình Berthelot 3,18, phương trình Redlich-Kwong 5,32, phương trình Van der Waals 6,75 và phương trình Dieterici II tiến đến vô cực.

-Nhánh bên trái đường cong chuyển biến của 03 phương trình Berthelot, Dieterici và Redlich - Kwong khá tương đồng ở các áp suất  $p_r^i \leq 8,0$ . Áp suất  $p_r^i$  đạt giá trị cực đại đối với phương trình Berthelot là 8,48 tại  $T_r^i = 1,6$ , phương trình Van der Waals là 9,0 tại  $T_r^i = 3,0$ , phương trình Redlich-Kwong là 10,87 tại  $T_r^i = 2,13$  và phương trình Dieterici II là 16,0 tại  $T_r^i = 4,0$ .

#### 4. Kết luận và kiến nghị

- Bài báo đã đưa ra phương pháp xây dựng các phương trình đường cong chuyển

biến dựa vào định luật trạng thái tương ứng và các phương trình trạng thái hai tham số gồm Van der Waals, Berthelot, Dieterici II và Redlich-Kwong.

- Các điểm đặc trưng của đường cong chuyển biến không phụ thuộc vào bản chất của môi chất mà phụ thuộc vào phương trình trạng thái. Từ 3 phương trình trạng thái Van der Waals, Berthelot và Dieterici II, dạng tổng quát của phương trình trạng thái được đề xuất như sau:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T^n v^m}$$

Trong đó, số mũ  $n = 0 \div 1$  và  $m = 5/3 \div 2$ .

Trên cơ sở số liệu thực nghiệm về đường cong chuyển biến, số mũ  $n, m$  cần được phân tích, lựa chọn phù hợp để dự đoán tính chất nhiệt động của môi chất lạnh mới, cấu tử thuần khiết có áp suất làm việc thấp hơn áp suất tới hạn tại các điểm nút của chu trình lạnh□

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Đặng Văn Lái (2013). *Tối ưu hóa thời gian khởi động hệ thống nhiệt độ thấp*. Tạp chí Năng lượng Nhiệt, 113/7-2013.
- Đặng Văn Lái (2014). *Phương pháp hòa trộn hỗn hợp môi chất lạnh cho chu trình 1 cấp nhiệt độ sôi âm 70 °C*. Tạp chí Năng lượng Nhiệt, số 120-11/2014.
- Nguyễn Đình Huệ (2007). *Giáo trình hóa lý tập 1: Cơ sở nhiệt động lực học*. NXB Giáo dục, Hà Nội.
- Nguyễn Đức Lợi, Phạm Văn Tuyền (2007). *Kỹ thuật lạnh cơ sở*. NXB Giáo dục, Hà Nội.
- Robert C. Reid, J. M. Prausnitz, Thomas Kilgore Sherwood (1977). *The Properties of gases and liquids*. Edition, 3; Publisher, McGraw-Hill, 1977. New York.
- Ahmed T. (2007). *Equation of state and PVT analysis*. Gulf Publishing Company. Houston, Texas.