АТД

МАДИ

ГАЗОВЫЕ СМЕСИ

Давление является результатом совокупного воздействия на поверхность молекул газа.

Если речь идет о смеси газов, молекулы которых имеют разные массы и движутся с разными скоростями, то ее давление будет складываться из давлений составляющих ее газов. В связи с этим закон Дальтона формулируется следующим образом: «***Давление смеси газов равно сумме парциальных (собственных) давлений ее компонентов***»:

$$p = \sum_{i=1}^{i=n} p_i$$

Таким образом, при удалении из смеси одного из ее компонентов давление понижается на величину, определяемую массой его молекул, их числом и скоростью движения, а при введении в смесь дополнительного компонента ее давление возрастает.

Парциальный объем компонента смеси

Для всех компонентов одинаковыми являются объем $\boldsymbol{V}$ и температура смеси $\boldsymbol{T}$. При этом каждый из газов воздействует на поверхность своим собственным давлением $\boldsymbol{p_i}$. Если каким-либо образом удалить из объема все газы, кроме одного, его давление будет равно $\boldsymbol{p_i}$. Уменьшая при неизменной температуре смеси $\boldsymbol{T}$ объем, можно поднять давление газа до исходного значения давления смеси $\boldsymbol{p}$. В случае ***T=idem*** справедливо уравнение Бойля-Мариотта

$$p_i V = p V_i \,, \tag{1}$$

где $\boldsymbol{V_i}$ – объем, который занимает отдельный компонент при температуре и **давлении** смеси. Этот объем называется ***парциальным***.

Из выражения (1) имеем

$$V_i = V\frac{p_i}{p}$$

Просуммировав парциальные объемы всех ***n*** компонентов смеси, получаем

$$\sum_1^n V_i = V\frac{\sum_1^n p_i}{p}.$$

Но в соответствии с законом Дальтона стоящая в числителе сумма равна давлению смеси, а потому

$$\boxed{\sum_1^n V_i = V}, \qquad (2)$$

то есть ***<u>сумма парциальных объемов компонентов равна объему смеси</u>.***

Задание состава смеси

Состав смеси задается долями ее компонентов, представляющими собой отношение количества отдельного газа к количеству смеси. В зависимости от того, чем именно оценивается количества компонентов и смеси в целом, различают доли массовые, объемные и молярные. Массовая доля представляет собой отношение массы компонента к массе смеси, то есть

$$\boxed{g_i = \frac{M_i}{M}.}$$

Аналогично каждая объемная доля определяются соотношением парциального объема отдельно взятого компонента и объема смеси:

$$r_i = \frac{V_i}{V}.$$

Молярная доля находится как отношение

$$n_i = \frac{N_i}{N},$$

где ***N*** – суммарное количество молей смеси.

Молярные доли численно равны объемным, что следует из закона Авогадро, в соответствии с которым при одинаковых термодинамических условиях объем моля любого газа есть величина постоянная. Умножая последнее выражение на объем одного моля при давлении и температуре смеси, получаем

$$n_i = \frac{N_i V_\mu}{N V_\mu} = \frac{V_i}{V} = r_i \ ,$$

что доказывает равенство молярных и объемных долей. При расчетах обычно используются объемные доли $\boldsymbol{r_i}$.

<u>Следует помнить, что в общем случае массовые доли не равны объемным</u>.

<u>Пример 1:</u> Определить значения массовых долей компонентов смеси, состоящей из 4-х кг двуокиси углерода, 4-х кг азота и 2-х кг водорода.

Решение: Массовые доли определяются отношением массы компонента к массе смеси ($g_i = M_i / M$). Масса смеси равна сумме масс компонентов, а потому

$$M = M_{CO_2} + M_{N_2} + M_{H_2} = 4 + 4 + 2 = 10 \text{ [кг]}$$

Массовая доля двуокиси углерода равна $g_{CO_2} = \dfrac{M_{CO_2}}{M} = \dfrac{4}{10} = 0{,}4.$

Аналогично $g_{N_2} = \dfrac{M_{N_2}}{M} = \dfrac{4}{10} = 0{,}4$ и $g_{H_2} = \dfrac{M_{H_2}}{M} = \dfrac{2}{10} = 0{,}2$

Поскольку сумма долей равна единице, то массовую долю водорода можно было находить и как разность

$$g_{H_2} = 1 - g_{CO_2} - g_{N_2} = 1 - 0{,}4 - 0{,}4 = 0{,}2$$

Кажущаяся молярная масса смеси

Для использования уравнения состояния необходимо знать газовую постоянную смеси, которая определяется при известном значении $\boldsymbol{\mu}$ смеси как отношение $R = 8314/\mu$.

.

Но смесь состоит из различных газов, молекулярные массы которых в общем случае разнятся. В связи с этим используется понятие усредненной, так называемой ***«кажущейся»*** молекулярной массы. Усреднение производится в предположении, что количество «кажущихся» молекул равно количеству реальных молекул отдельных газов ($N = \sum_{1}^{n} N_i$), а их суммарная масса равна массе смеси ($M = \sum_{1}^{n} M_i$).

Имея в виду, что масса равна произведению количества молей на массу одного моля, выражение $M = \sum_{1}^{n} M_i$ можно переписать как

$$N\mu = \sum_{1}^{n} (N_i \mu_i)$$

Если разделить это равенство на общее количество молей ***N***, то получаем

$$\mu = \sum_{1}^{n} \left(\mu_i \frac{N_i}{N} \right)$$

где отношение $\frac{N_i}{N}$ есть молярная (объемная) доля, а потому окончательно имеем .

$$\boxed{\mu = \sum_{1}^{n} \left(\mu_i r\right)_i \quad (3)}$$

Это выражение позволяет определять кажущуюся массу смеси в том случае, когда ее состав задается объемными долями.

Для нахождения кажущейся массы смеси при задании ее состава массовыми долями воспользуемся выражением $N = \sum_1^n N_i$ подставляя в него количества молей, определяемые как отношения массы газа к массе одного моля. В этом случае $\frac{M}{\mu} = \sum_1^n \frac{M_i}{\mu_i}$

После деления на суммарную массу смеси получаем $\frac{1}{\mu} = \sum_1^n \left(\frac{M_i}{M} \cdot \frac{1}{\mu_i} \right)$.

Но отношение $\frac{M_i}{M}$ представляет собой массовую долю $\boldsymbol{g_i}$ i–го газа, а потому

$$\frac{1}{\mu} = \left(\sum_1^n g_i \cdot \frac{1}{\mu_i} \right),$$

откуда окончательно

$$\boxed{\mu = \sum_1^n \left(\frac{1}{\frac{g_i}{\mu_i}} \right).} \qquad (3а)$$

<u>Пример 2</u>: Определить кажущуюся массу смеси заданного в предыдущем примере состава, и ее газовую постоянную.

Решение: Используя выражение (3а), для рассматриваемого случая можем записать

$$\mu = \frac{1}{\frac{g_{CO_2}}{\mu_{CO_2}} + \frac{g_{N_2}}{\mu_{N_2}} + \frac{g_{H_2}}{\mu_{H_2}}} = \frac{1}{\frac{0,4}{44} + \frac{0,4}{28} + \frac{0,2}{2}} = 8,105\ [\text{кг/кмоль}]$$

Газовая постоянная определяется отношением $R = 8314/\mu$, а потому

$$R = \frac{8314}{8,105} = 1025,8\ [\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}].$$

Газовая постоянная смеси

Чтобы найти зависимость для определения газовой постоянной смеси при известном ее массовом составе, в уравнение (3а) подставим молекулярную массу, полученную из величины универсальной газовой постоянной

$$\mu = \frac{8314}{R}. \tag{4}$$

В этом случае имеем $\frac{8314}{R} = \sum_{1}^{n}\left(\frac{1}{\frac{R_i g_i}{8314}}\right)$, или окончательно

$$\boxed{R = \sum_{1}^{n}\left(R_i g_i\right).} \tag{5}$$

При подстановке $\boldsymbol{\mu}$ из (4) в выражение (3) $\mu = \sum_{1}^{n}(\mu_i r_i)$

получаем $\frac{8314}{R} = \sum_{1}^{n}\left(\frac{8314}{R_i} r_i\right)$.

Отсюда величина газовой постоянной при известном объемном составе смеси находится как сумма отношений

$$\boxed{R = \frac{1}{\sum_{1}^{n} \frac{R_i}{r_i}}} \qquad (5а)$$

Естественно, при известном значении кажущейся молярной массы газовую постоянную смеси целесообразнее определять как

$$R = \frac{8314}{\mu}.$$

Следует отметить, что значение <u>газовой постоянной</u> влажного воздуха (который является смесью сухого воздуха и паров воды) есть <u>величина переменная</u>, зависящая от его относительной влажности.

<u>Пример 3</u>: Проверить правильность определенного в примере 2 значения газовой постоянной смеси с использованием зависимости (5).

Решение: Предварительно определяем газовые постоянные компонентов смеси

$$R_{CO_2} = \frac{8314}{\mu_{CO_2}} = \frac{8314}{44} = 188{,}95\ [\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}],\quad R_{N_2} = \frac{8314}{28} = 296{,}93\ [\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}]\ \text{ и}$$

$$R_{H_2} = \frac{8314}{2} = 4157\ [\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}].$$ Делая подстановку в (5), получаем

$$R = g_{CO_2}R_{CO_2} + g_{N_2}R_{N_2} + g_{H_2}R_{H_2} =$$

$$= 0{,}4\cdot 188{,}95 + 0{,}4\cdot 296{,}93 + 0{,}2\cdot 4157 = 1025{,}8\ [\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}]$$

Таким образом, газовая постоянная смеси равна сумме произведений газовых постоянных отдельных ее компонентов на соответствующие массовые доли.

Удельный объем и плотность смеси

В соответствии с выражением $V = \sum_1^n V_i$ (2) объем смеси равен сумме парциальных объемов компонентов смеси.

Учитывая, что объем равен произведению массы на удельный объем (объем одного килограмма), получаем

$$Mv = \sum_1^n \left(M_i v_i\right).$$

Так как отношение M_i / M представляет собой массовую долю отдельного компонента, после деления полученного равенства на массу смеси можем записать

$$\boxed{v = \sum_1^n \left(g_i v_i\right).} \qquad (6)$$

то есть ***удельный объем газовой смеси равен сумме произведений удельных объемов компонентов при параметрах смеси на соответствующие массовые доли***.

Выражение для определения удельного объема смеси при известном объемном составе находится из равенства массы смеси сумме масс компонентов. Поскольку $v = V/M$ и, следовательно, $M = V/v$, после подстановки в равенство $M = \sum_1^n M_i$ получаем

$$\frac{V}{v} = \sum_1^n \frac{V_i}{v_i}$$

Деля это равенство на объем смеси V, представляем его в виде

$$\frac{1}{v} = \sum_1^n \frac{V_i}{V v_i}.$$

Но отношение $\frac{V_i}{V}$ равно объемной доле отдельного компонента,

а потому

$$\boxed{v_i = \frac{1}{\sum_1^n \frac{r_i}{v_i}}} \quad (6а)$$

Аналогично находятся и выражения для определения плотности смеси. Поскольку плотность есть масса единицы объема, и в любом случае масса может быть представлена произведением объема на плотность, выражение $M = \sum_1^n M_i$ можно переписать как $V\rho = \sum_1^n (V_i \rho_i)$.

После деления этого равенства на объем смеси $\boldsymbol{V}$ имеем $\rho = \sum_1^n \left(\frac{V_i}{V} \rho_i \right)$

или

$$\boxed{\rho = \sum_1^n (r_i \rho_i),} \qquad (7)$$

то есть – ***плотность газовой смеси равна сумме произведений плотностей отдельных компонентов (при параметрах смеси) на соответствующие объемные доли***.

Если состав смеси задается массовыми долями, то выражение для определения $\boldsymbol{\rho}$ находится из равенства (2). Поскольку плотность есть масса единицы объема $\rho = M/V$ и, следовательно, $V = M/\rho$, после подстановки в $V = \sum_1^n V_i$ получаем

$$\frac{M}{\rho} = \sum_1^n \frac{M_i}{\rho_i}.$$

Делим полученное равенство на массу смеси $\frac{1}{\rho} = \sum_1^n \frac{M_i}{M\rho_i}$, откуда имеем окончательно

$$\boxed{\rho = \frac{1}{\sum_1^n \frac{g_i}{\rho_i}}.} \qquad (7a)$$

Пример 4: Определить значения удельного объема и плотности смеси состава, указанного в примере 1, при давлении 1 бар и температуре 270С.

Решение. Чтобы воспользоваться зависимостью $v = \sum_{1}^{n}(g_i v_i)$, необходимо предварительно найти значения удельных объемов компонентов смеси при ее параметрах.

$$v_{CO_2} = \frac{R_{CO_2}T}{p} = \frac{188{,}95 \cdot 300}{1 \cdot 10^5} = 0{,}56685\ [\frac{кг}{м^3}].$$

Аналогично

$$v_{N_2} = \frac{296{,}93 \cdot 300}{1 \cdot 10^5} = 0{,}8908\ [\frac{кг}{м^3}]$$ и $$v_{H_2} = \frac{4157 \cdot 300}{1 \cdot 10^5} = 12{,}471\ [\frac{кг}{м^3}]$$

После подстановки в (6) получаем

$$v = g_{CO_2}v_{CO_2} + g_{N_2}v_{N_2} + g_{H_2}v_{H_2} =$$

$$= 0{,}4 \cdot 0{,}56685 + 0{,}4 \cdot 0{,}8908 + 0{,}2 \cdot 12{,}471 = 3{,}077\ [\frac{кг}{м^3}].$$

Проверим результат, используя значение газовой постоянной смеси, полученное в примере 3

$$v = \frac{RT}{p} = \frac{1025{,}8 \cdot 300}{1 \cdot 10^5} = 3{,}077\ [\frac{кг}{м^3}].$$

Взаимный пересчет массовых и объемных долей

Часто возникает задача перевода массовых долей в объемные и наоборот. Учитывая, что массовая доля равна отношению $g_i = M_i / M$, подставляем в числитель и знаменатель массы, представляя их произведением количеств молей $\boldsymbol{N}$ на соответствующие молекулярные массы $\boldsymbol{\mu}$. В этом случае можно записать

$$g_i = \frac{N_i \mu_i}{N \mu}.$$

Отношение N_i / N в этом выражении равно объемной доле, в связи с чем его можно переписать как

$$\boxed{g_i = \frac{r_i \mu_i}{\mu}}, \qquad (8)$$

или, с использованием $\mu = \sum_1^n \mu_i r_i$

$$\boxed{g_i = \frac{r_i \mu_i}{\sum_1^n (\mu_i r)}}. \qquad (8а)$$

Аналогично получаем и выражения для определения объемных/молярных долей по известным массовым. Для этого записываем исходное выражение $r_i = N_i / N$ и подставляем в него количества молей N, определяемые как отношения массы газа к массе одного моля

$$r_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\dfrac{M_i}{\mu_i}}{\dfrac{M}{\mu}}.$$

После деления числителя и знаменателя на массу смеси $\boldsymbol{M}$ получаем

$$r_i = \frac{\dfrac{g_i}{\mu_i}}{\dfrac{1}{\mu}}$$, так как $g_i = M_i / M$.

Следовательно, расчетная формула приобретает вид

$$\boxed{r_i = \mu \frac{g_i}{\mu_i}.} \qquad (9)$$

С учетом выражения $\mu = \sum_1^n \frac{1}{\frac{g_i}{\mu_i}}$ (3а) ее также можно представить в виде

$$\boxed{r_i = \frac{\frac{g_i}{\mu_i}}{\sum_1^n \frac{g_i}{\mu_i}}.} \qquad (9а)$$

<u>Пример 5</u>: Определить объемный состав рассматриваемой в 1 смеси.

Решение. Используя найденное в примере 2 значение кажущейся молекулярной массы (μ = 8,105 кг/кмоль) в соответствии с выражением (9) получаем:

$$r_{CO_2} = \mu \frac{g_{CO_2}}{\mu_{CO_2}} = 8{,}105 \frac{0{,}4}{44} = 0{,}0737,$$

$$r_{N_2} = \mu \frac{g_{N_2}}{\mu_{N_2}} = 8{,}105 \frac{0{,}4}{28} = 0{,}1158,$$

$$r_{H_2} = \mu \frac{g_{H_2}}{\mu_{H_2}} = 8{,}105 \frac{0{,}2}{2} = 0{,}8105.$$

$$r_{CO_2} + r_{N_2} + r_{H_2} = 1.$$

В связи с тем, что сумма долей всегда равна единице, последнее слагаемое можно было бы определить и как разность

$$r_{H_2} = 1 - r_{CO_2} + r_{N_2} = 1 - 0{,}0737 - 0{,}1158 = 0{,}8105.$$

Нетрудно видеть, что объемные доли существенно отличаются от массовых. Так, если массовая доля водорода составляла $g_{H_2} = 0{,}2$, то объемная доля превосходит ее более чем в 4 раза ($r_{H_2} = 0{,}8105$).

Соответственно при массовой доле 0,4 двуокись углерода характеризуется в рассматриваемой смеси величиной $r_{CO_2} = 0{,}0737$

При изменении параметров смеси ее состав (массовый и объемный) остается постоянным.

Давление компонентов смеси

В случае задания состава смеси объемными долями парциальные давления могут находиться с использованием приведенного в начале раздела выражения (1)

$$p_i V = p V_i \, .$$

Из него следует

$$p_i = p \frac{V_i}{V}$$

или

$$\boxed{p_i = p r_i} \qquad (10)$$

То есть, парциальное давление компонента определяется произведением давления смеси на соответствующую объемную / мольную долю.

Если записать уравнение состояния 2 раза – для M_i кг отдельного компонента и для M кг смеси, то после деления первого из них на второе можно получить выражения для определения парциального давления компонента при задании состава смеси массовыми долями. Действительно,

$$p_i V = M_i R_i T$$

$$pV = MRT.$$

Тогда частное от деления равно $\frac{p_i}{p} = \frac{M_i}{M}\frac{R_i}{R}$ или

$$\boxed{p_i = g_i \frac{R_i}{R}} \qquad (10а)$$

В связи с тем, что значения газовых постоянных обратно пропорционально молекулярным массам компонентов, последнее равенство можно переписать и следующим образом

$$\boxed{p_i = g_i \frac{\mu}{\mu_i}.} \qquad (10\ б)$$

<u>Пример 6</u>: Определить парциальные давления компонентов рассматриваемой в примере 1 смеси.

<u>Решение</u>. Значения парциальных давлений могут определяться с использованием ***любых*** из полученных выше зависимостей – (10), (10а) или (10б). Для примера воспользуемся выражением (10) для определения p_{CO_2}, выражением (10а) для нахождения p_{N_2}, а величину p_{H_2} найдем по зависимости (10 б). В этом случае

$$p_{CO_2} = p \cdot r_{CO_2} = 1 \cdot 0{,}0737 = 0{,}0737 \ [\text{бар}]$$

$$p_{N_2} = g_{N_2} \frac{R_{N_2}}{R} = 0{,}4 \frac{296{,}93}{1025.8} = 0{,}1158 \ [\text{бар}]$$

(этот же результат получим и с использованием выражения (10)):

$$p_{N_2} = p \cdot r_{N_2} = 1 \cdot 0{,}1158 \ [бар]$$

Парциальное давление водорода определим по выражению (10 б)

$$p_{H_2} = g_{H_2} \frac{\mu}{\mu_{H_2}} = 0{,}2\frac{8{,}105}{2} = 0{,}8105 \ [\text{бар}].$$

Проверка – в соответствии с законом Дальтона сумма парциальных давлений должна равняться давлению смеси:

$$p = p_{CO_2} + p_{N_2} + p_{H_2} = 0{,}0737 + 0{,}1158 + 0{,}8105 = 1 \ [\textit{бар}].$$

Таким образом, сумма подсчитанных с использованием разных зависимостей парциальных давлений оказалась равной давлению смеси, что свидетельствует о правомерности использования полученных выражений.

Теплоемкость газовой смеси

Теплоемкость – количество теплоты, необходимое для изменения температуры единицы количества вещества на 1 К.

Массовая теплоемкость смеси ***c*** есть количество теплоты ***q***, необходимое для изменения температуры ***каждого из компонентов*** 1 кг смеси на 1 К, то есть

$$q = c = \sum_{1}^{n} Q_i \qquad (11)$$

Здесь q – количество теплоты, необходимое для нагрева 1 кг смеси на 1 К, а Q_i – количества теплот, необходимые для нагрева на 1 К масс отдельных компонентов, меньших 1 кг. Но $M = 1\,\text{кг} = \sum_{1}^{n} M_i$ и после деления этого равенства на равную 1 кг массу смеси M получаем $1 = \sum_{1}^{n} g_i$.

Следовательно, масса каждого из компонентов 1 кг смеси численно равна его массовой доле.

В общем случае

$$Q_i = c_i g_i \Delta T,$$

и при нагреве на 1 К $Q_i = c_i g_i$

Следовательно, в соответствии с (11)

$$\boxed{c = \sum_1^n (\mathrm{c_i} g_i) \quad [\text{кДж.}(\text{кг} \cdot \text{К})]} \qquad (12)$$

Следовательно, ***массовая теплоемкость смеси численно равна сумме произведений массовых теплоемкостей отдельных компонентов на их массовые доли***.

Пример 7. Определить среднюю массовую теплоемкость смеси заданного в первом примере состава при постоянном давлении и постоянном объеме, если теплоемкости компонентов равны соответственно

$$c_{p_{N_2}} = 1{,}03\ [\text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}], \qquad c_{p_{CO_2}} = 0{,}815\ [\text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}] \quad \text{и}$$

$$c_{p_{H_2}} = 14{,}19\ [\text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}]$$

Решение. Из выражения (12) получаем

$$c_p = c_{p_{N_2}} g_{p_{N_2}} + c_{p_{CO_2}} g_{p_{CO_2}} + c_{p_{H_2}} g_{p_{H_2}} =$$

$$= 1{,}03 \cdot 0{,}4 + 0{,}815 \cdot 0{,}4 + 14{,}19 \cdot 0{,}2 = 3{,}58\ [\text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}].$$

В соответствии с уравнением Майера массовая теплоемкость при постоянном объеме равна $c_v = c_p - R$.

Используя найденное в примере 3 значение газовой постоянной

($R = 1025{,}8\ [\text{Дж/(кг} \cdot \text{К)}]$), получаем

$$c_v = 3{,}58 - 1{,}03 = 2{,}56\ [\text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}]$$

Объемная теплоемкость смеси c' есть количество теплоты ***q***, необходимое для изменения температуры ***каждого из компонентов*** 1 м^3 смеси на 1 К, что описывается уравнением (11) - $q = \sum_1^n Q_i$, где $q = c'V\Delta T$ или, при $V = 1$ м^3 и $\Delta T = 1K$, $q = c'$.

Количество теплоты, необходимое для нагрева ***i***-го компонента определяется равенством $Q_i = c'_i V_i \Delta T$ или, при нагреве на 1 К, $Q_i = c'_i V_i$. Но в соответствии с равенством (2) $V = \sum_1^n V_i = 1$ м^3, и после деления на объем смеси V получаем $1 = \sum_1^n r_i$, так как $V_i / V = r_i$.

Следовательно, парциальные объемы компонентов 1 м^3 смеси численно равны их объемным долям. В этом случае можно записать

$$q = c' = \sum_1^n Q_i = \sum_1^n c'_i V_i = \sum_1^n c'_i r_i \ [кДж/(м^3 \cdot K)],$$

то есть окончательно $$\boxed{c' = \sum_1^n c'_i r_i \ -} \qquad (13)$$

– ***объемная теплоемкость смеси газов равна сумме произведений объемных теплоемкостей ее компонентов на соответствующие объемные доли.***

<u>Пример 8.</u> Определить среднюю объемную теплоемкость смеси заданного в первом примере состава при постоянном давлении и постоянном объеме, если объемные теплоемкости компонентов равны соответственно

$$c'_{p_{N_2}} = 1{,}29\ [\text{кДж/(м}^3\cdot\text{К)}], \qquad c'_{p_{CO_2}} = 1{,}6\ [\text{кДж/(м}^3\cdot\text{К)}]\ \text{ и}$$

$$c'_{p_{H_2}} = 1{,}25\ [\text{кДж/(м}^3\cdot\text{К)}]\ .$$

Решение. В соответствии с выражением (15) получаем

$$c'_p = \sum_1^n c'_i r_i = c'_{p_{N_2}} r_{p_{N_2}} + c'_{p_{CO_2}} r_{p_{CO_2}} + c'_{p_{H_2}} r_{p_{H_2}} =$$

$$= 1{,}29\cdot 0{,}116 + 1{,}62\cdot 0{,}074 + 1{,}25\cdot 0{,}811 = 1{,}28\ \ [\text{кДж/(м}^3\cdot\text{К)}].$$

Так как c' есть теплоемкость 1 м^3 или ρ кг вещества, то теплоемкость 1 кг (массовая теплоемкость) может быть найдена из соотношения $c = c'/\rho$. Следовательно

$$c_p = \frac{c'_p}{\rho} = \frac{1{,}28}{0{,}357} = 3{,}58\quad [\text{кДж/(кг}\cdot\text{К)}].$$

Сравнивая полученный ответ с ответом примера 7, приходим к выводу о правильности решения.

Значение теплоемкости смеси при постоянном объеме найдем с использованием уравнения Майера $c_v = c_p - R$. Если домножить это уравнение на значение плотности объема смеси, то в результате получим объемную теплоемкость $\rho c_v = c'_v = \rho c_p - \rho R$ или

$$c'_v = c'_p - \rho R = 1{,}28 - 0{,}357 \cdot 1{,}026 = 0{,}914 \ [\text{кДж/(м}^3 \cdot K)].$$

При нормальных физических условиях плотность определяется выражением $\rho = \mu / 22{,}4$. В связи с этим произведение ρR можно представить в виде

$$\rho R = \frac{\mu}{22{,}4} \cdot \frac{8314}{\mu} = \frac{8314}{22{,}4} = 371{,}2 \ [\text{Дж/(м}^3 K)].$$

Это выражение численно равно работе, совершаемой одним м^3 смеси при повышении температуры на 1 К.

Для проверки результатов расчета, разделив полученное значение на величину плотности смеси, получаем

$$c_v = \frac{c'_v}{\rho} = \frac{0{,}914}{0{,}357} = 2{,}56 \quad [\text{кДж/(кг} \cdot \text{К}],$$

что согласуется с ответом в примере 7 и подтверждает правильность решения.

Молярную теплоемкость смеси можно определить исходя из тех же посылок, что и теплоемкости массовую и объемную. Так, суммарное количество молей смеси равно сумме молей отдельных ее компонентов. После деления равенства $N = \sum_{1}^{n} N_i$ количество молей $N = 1$ получаем, что один моль смеси численно равен сумме молярных или равных им объемных долей компонентов смеси (так как $N_i / N = n_i = r_i$). Отсюда следует $1 = \sum_{1}^{n} r_i$.

Для нагревания одного моля смеси на 1 К необходимо нагреть на 1 К и каждые r_i молей смеси, то есть –

$$\boxed{\mu c = \sum_{1}^{n} \mu c_i \cdot r_i .} \qquad (14)$$

Таким образом, ***молярная теплоемкость смеси равна сумме произведений молярных теплоемкостей ее компонентов на соответствующие молярные/объемные доли.***

Пример 9. Определить среднюю молярную теплоемкость смеси заданного в первом примере состава при постоянном давлении и постоянном объеме, если теплоемкости компонентов равны соответственно

$\mu c_{p_{N_2}} = 29{,}02$ [кДж/(моль $\cdot$ К)], $\mu c_{p_{CO_2}} = 33{,}5$ [кДж/(моль $\cdot$ К)] и

$$\mu c_{p_{H_2}} = 28{,}66 \text{ [кДж/(моль} \cdot \text{К)]}.$$

Решение. В соответствии с равенством (16) имеем

$$\mu c_p = \mu c_{p_{N_2}} r_{N_2} + \mu c_{p_{CO_2}} r_{CO_2} + \mu c_{p_{H_2}} r_{H_2} =$$

$$= 29{,}02 \cdot 0{,}1158 + 33{,}5 \cdot 0{,}0737 + 28{,}66 \cdot 0{,}8105 = 29{,}06 \left[кДж/(моль \cdot К) \right].$$

В качестве проверки при известном значении молекулярной массы смеси (пример 2) определим значение массовой теплоемкости

$$c_p = \frac{\mu c_p}{\mu} = \frac{29{,}06}{8{,}105} = 3{,}58 \text{ [кДж/кг} \cdot \text{К)]},$$

что полностью согласуется с результатами, полученными в примере № 7.

Используя уравнение Майера для 1 моля рабочего тела, получаем

$$\mu c_v = \mu c_p - \mu R = 29{,}06 - 8{,}314 = 20{,}746 \quad [кДж/(моль \cdot К)].$$

После деления полученного значения на массу моля смеси получаем массовую теплоемкость при постоянном объеме

$$c_v = \frac{\mu c_v}{\mu} = \frac{20{,}75}{8{,}105} = 2{,}56 \ [\text{кДж/кг} \cdot \text{К}].$$

Эта же величина была получена и в примере № 8, что подтверждает правильность полученных выше зависимостей.

Учитывая, что большинство рабочих тел является газовыми смесями, полученные выше выражения позволяют определять необходимые для проведения расчетов и анализа:

- массовый и объемный (молярный) состав смеси,
- кажущуюся молярную массу,
- газовую постоянную,
- удельный объем и плотность смеси,
- значения парциальных давлений и объемов компонентов смеси,
- теплоемкости смеси.

Рекомендуемая литература

а) Основная

1. Теплотехника: учебник для студ. высш. учебн. заведений/ М.Г.Шатров, И.Е. Иванов, С.А.Пришвин и др.; под ред. М.Г.Шатрова. – М. : Издательский центр «Академия», 2011. – 288 с.
2. Иванов, И.Е. Теплотехника: конспект лекций/ И.Е.Иванов, В.Е.Ерещенко; МАДИ (ГТУ). – М., 2009. – 139 с.

б) Дополнительная

1. Теплотехника: Учебник для вузов /В.Н. Луканин, М.Г. Шатров, Г.М. Камфер и др.; под ред. В.Н. Луканина – 7-е изд., стер. – М.: Высш шк. 2009 – 671 с.:ил.
2. Теплотехника: учебник для студентов вузов/ под ред. В.И. Крутова – М.: Машиностроение. 1991 – 432 с.: ил.
3. Алексеев Г. Н. Общая теплотехника: Учебное пособие.- М.: Высш. шк., 1980 – 552 с.
4. В. В. Нащёкин. Техническая термодинамика и теплопередача: Учебн. пособие для вузов –3-е изд.-М.: Высш. шк., 1980 – 469с.