

ТНис 02

- Смеси идеальных газов
- I закон термодинамики
- Внутренняя энергия и работа

Основное уравнение газов

Если в сосуде находится смесь идеальных газов, то ее давление можно найти по основному уравнению молекулярно-кинетической теории газов, Па:

$$p = \frac{2}{3} n_1 \frac{m_1 w_1^2}{2} + \frac{2}{3} n_2 \frac{m_2 w_2^2}{2} + \dots$$

где n_1, n_2 – число молекул каждого газа в 1 м³ смеси;
 w_1, w_2 – средние скорости движения молекул газов, м/с.

Закон Дальтона

Каждая составляющая в уравнении (1) представляет собой **парциальное давление p_i компонента смеси**, то есть давление, которое имел бы компонент, если бы он один занимал весь объем смеси.

Тогда закон Дальтона для смеси газов при n компонентах имеет вид:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i \quad (2)$$

Смеси идеальных газов

В технике часто приходится иметь дело со смесями газов (продукты сгорания топлива в ПТУ, ГТУ, ДВС).

Воздух также является смесью газов: N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 .

Смесью газов считается механическая смесь компонентов, не взаимодействующих между собой химически.

Каждый компонент занимает весь объем смеси, имеет температуру смеси и свое парциальное давление.

Массовая и объемная доли компонента

Смесь можно задать массовыми, объемными и мольными долями компонентов:

- **массовая доля** – отношение масс компонента и смеси:

$$g_i = m_i / m.$$

Так как $\sum_1^n m_i = m$ то $\sum_1^n g_i = 1$

- **объемная доля** – это отношение парциального объема компонента к объему смеси:

$$r_i = V_i / V.$$

Объемная доля компонента

Парциальный объем компонента – это объем, который имел бы один газ при полном давлении смеси.

При $T=const$ по закону Бойля-Мариотта $pV_i=p_iV$, откуда парциальный объем компонента

$$V_i = Vp_i/p. \quad (3)$$

По закону Дальтона $\sum_{i=1}^n p_i = p$ тогда из (3): $\sum_{i=1}^n V_i = V$
то есть **сумма парциальных объемов компонентов равна объему смеси**, следовательно:

$$\sum_{i=1}^n r_i = 1 \quad (4)$$

Мольная доля компонента

Обозначим число кило молей компонента и смеси соответственно M_i, M .

- **Мольная доля** – отношение числа кило молей компонента и смеси M_i/M . С учетом того, что $M_i = m_i/\mu_i$; $M = m/\mu$, получим:

$$\frac{M_i}{M} = \frac{m_i}{m} \frac{\mu}{\mu_i} \stackrel{(5)}{=} \frac{\rho_i V_i}{\rho V} \frac{\mu}{\mu_i}.$$

По закону Авогадро при $p = idem$; $T = idem$: $\rho_i/\rho = \mu_i/\mu$. (6)

Подставив (6) в (5), получим $\frac{M_i}{M} = \frac{V_i}{V} \frac{\mu}{\mu_i} \stackrel{(6)}{=} \frac{V_i}{V}$, то есть

задания смеси мольными и объемными долями равнозначны.

Молекулярная масса смеси

Масса смеси равна сумме масс ее компонентов $m = \sum_1^n m_i$
С учетом того, что $m = \mu M$; $m_i = \mu_i M_i$, получим:

$$g_i = \frac{m_i}{m} = \frac{\mu_i M_i}{\mu M} = \frac{\mu_i r_i}{\mu}.$$

Поделив на M левую и правую части полученного равенства и с учетом обозначения мольной доли $r_i = M_i/M$ имеем:

$$\mu = \sum_1^n (\mu_i r_i), (7)$$

то есть **кажу́щаяся молекулярная масса смеси** равна сумме произведений молекулярных масс компонентов на их мольные (объемные) доли.

Соотношение между массовыми и объемными долями компонентов

Выразим массовую долю компонента через мольную (объемную):

$$g_i = \frac{m_i}{m} = \frac{\mu_i M_i}{\sum \mu_j M_j} = \frac{\mu_i r_i}{\sum \mu_j r_j}$$

Или с учетом выражения (7) для молекулярной массы смеси:

$$g_i = \frac{\mu_i r_i}{\sum_1^n (\mu_j r_j)} \quad (8)$$

Выразим мольную (объемную) долю компонента через массовую:

$$r_i = \frac{M_i}{\sum_1^n M_i} = \frac{\frac{m_i}{\mu_i}}{\left(\sum_1^n \frac{m_i}{\mu_i} \right) \frac{1}{m}} = \frac{\frac{g_i}{\mu_i}}{\sum_1^n \left(\frac{g_i}{\mu_i} \right)}$$

Уравнение Клапейрона

Запишем уравнение состояния идеальных газов (Клапейрона) для смеси и компонента:

$$\begin{aligned} pV &= mRT; \\ p_i V &= m_i R_i T. \end{aligned} \quad (10)$$

Просуммируем левые и правые части последнего:

$$\left(\sum_1^n p_i \right) V = \left[\sum_1^n (m_i R_i) \right] T$$

Но по закону Дальтона $\sum_1^n p_i = p$

с учетом чего имеем:
$$pV = \left[\sum_1^n (m_i R_i) \right] T \quad (11)$$

Газовая постоянная смеси

При сравнении (10) и (11) видим, что их левые части одинаковые, значит и правые части равны между собой:

$$mR = \sum_1^n (m_i R_i) \quad \text{откуда поделив на } m \text{ и с учетом } m_i/m = g_i$$

имеем:

$$(12) \quad R = \sum_1^n (g_i R_i)$$

Для определения газовой постоянной газов использовалась формула $R = 8314/\mu$.

Ее можно использовать и для смеси газов, если подставить в нее выражение молекулярной массы смеси, то есть:

$$R = \frac{8314}{\sum_1^n (\mu_i r_i)}$$

Парциальные давления компонентов

Чтобы определить парциальные давления компонентов, запишем уравнение Клапейрона для компонента и смеси:

$$\begin{aligned} p_i V &= m_i R_i T; \\ p V &= m R T. \end{aligned}$$

Поделим их левые и правые части $p_i/p = m_i R_i / (m R)$ и с учетом $m_i/m = g_i$ получим:

$$p_i = p g_i R_i / R \quad (14)$$

или через объемные доли из закона Бойля-Мариотта $p_i V = p V_i$:

$$p_i = p V_i / V = p r_i \quad (15)$$

Параметр состояния – внутренняя энергия

Внутренняя энергия газа u , Дж/кг:

представляет собой сумму кинетических энергий поступательного и вращательного движения молекул, колебательного движения атомов в молекуле и потенциальной энергии взаимодействия между молекулами:

$$u = E_{\text{пост}} + E_{\text{вращ}} + E_{\text{колеб}} + E_{\text{пот}} = \sum_1^3 E_{\text{пост}} + E_{\text{вращ}}$$

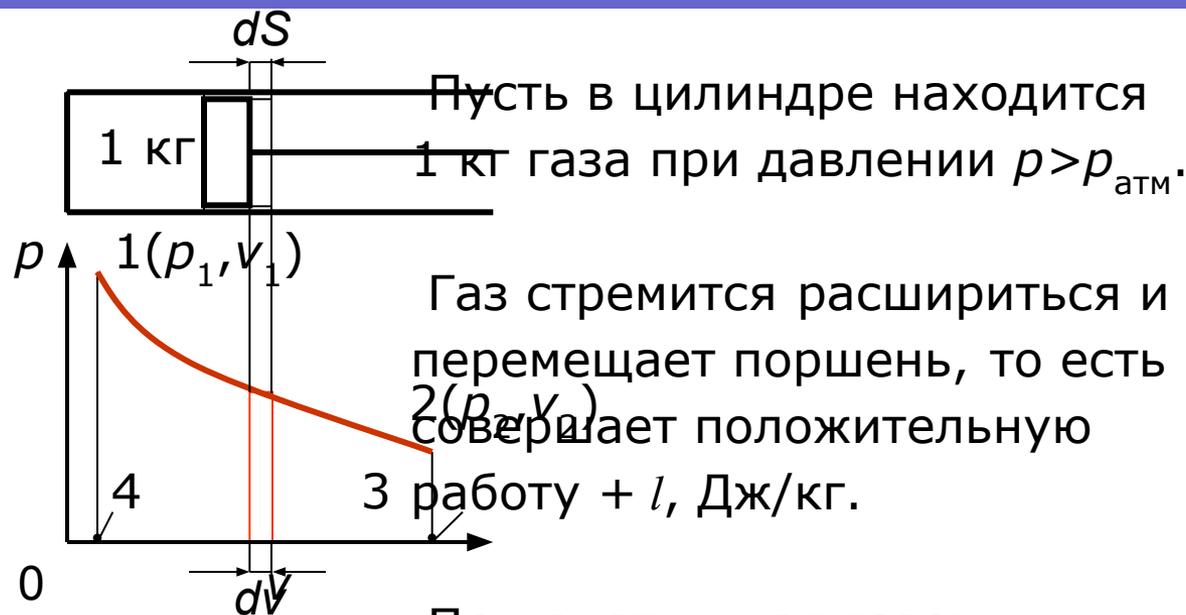
Функция процесса – теплота

При соприкосновении двух тел они обмениваются внутренней энергией **в форме теплоты q , Дж/кг** (процесс теплообмена между телами).

Таким образом, понятие теплоты относится к процессу изменения состояния, в то время как параметр состояния внутренняя энергия – только к состоянию рабочего тела.

Теплота, подведенная к газу – **положительная**;
отведенная от газа – **отрицательная**.

Работа газа



Пусть в цилиндре находится 1 кг газа при давлении $p > p_{\text{атм}}$.

Газ стремится расширяться и перемещает поршень, то есть совершает положительную работу + l , Дж/кг.

При сжатии над газом совершается отрицательная работа - l .

Работа, как и теплота является функцией процесса.

Физический смысл p - v -диаграммы

Заштрихованная площадка под процессом расширения 1-2 является элементарной работой 1 кг газа

$$dl = p f dS = p dv,$$

где

p – давление, Па;

v – удельный объем газа, м³/кг;

f – сечение поршня, м²;

dS – перемещение поршня, м.

Работа газа в процессе 1-2, Дж/кг:

$$l = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

I закон термодинамики

I закон (начало) термодинамики является частным случаем всеобщего закона сохранения энергии М.В. Ломоносова.

Его аналитическое выражение вытекает из рассуждений: **если к 1 кг газа в цилиндре подвести теплоту dq** , то его температура возрастет на dT .

Следовательно **внутренняя энергия газа изменится на величину du** .

Объем увеличится и **газ переместит поршень на величину dS** , то есть **совершит работу против внешних сил $dl=pdv$** .

Аналитическое выражение I закона термодинамики

Таким образом, аналитическое выражение I закона термодинамики для элементарного процесса:

$$dq = du + dl$$

или

$$dq = du + pdv$$

и для конечного процесса 1-2:

$$q = \Delta u + l.$$