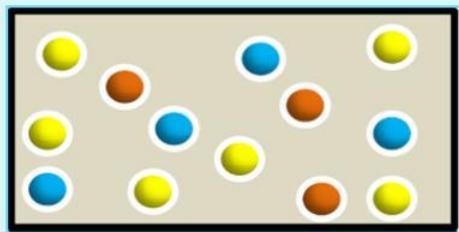


## Тема 2 (1 час, 0.5 лекция 2)

### Лекция 2 (часть 1)

#### Смеси идеальных газов

Парциальные давления и объемы. Законы Дальтона. Способы задания состава смеси. Соотношения между долями. Вычисление параметров состояния смеси, определение кажущейся молекулярной массы и газовой постоянной смеси, определение парциальных давлений компонентов.



В практической деятельности чаще всего имеют дело не с однородными газами, а с их **смесями**

Смеси, качественный и количественный состав которых не меняется со временем, называются **механическими**.

**Джон Дальтон** (John Dalton, 1766 — 1844) — англ. провинциальный учитель-самоучка, химик, метеоролог и естествоиспытатель.

Дальтонизмом, закон парциальных давлений (закон Дальтона) (1801), закон равномерного расширения газов при нагревании (1802), закон растворимости газов в жидкостях (закон Генри-Дальтона), закон кратных отношений (1803), обнаружил явление полимеризации (на примере этилена и бутилена), ввёл понятие «атомный вес» и рассчитал атомные веса (массы) ряда элементов и составил первую таблицу их относительных атомных весов, заложив тем самым основу атомной теории строения вещества.



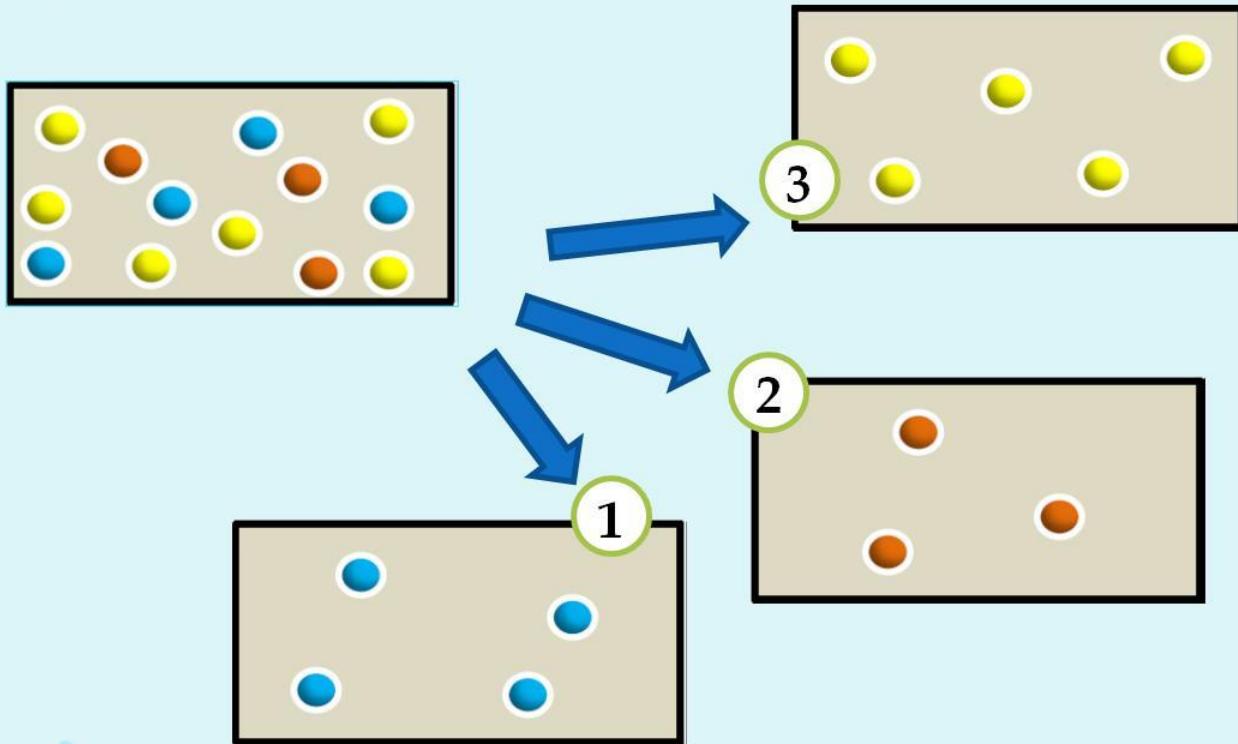
В объеме, занимаемом механической газовой смесью, **каждый идеальный газ**, входящий в эту смесь, ведет себя так же, как вел бы себя при отсутствии других составляющих смеси:

- распространяется по всему объему (занимает **весь объем**);
- создает **свою часть давления** (**парциальное давление**), определяемое температурой и объемом на единицу его массы;
- имеет **температуру смеси**.

## Парциальные давления газов

**Парциальное давление компонента** – это давление, которое оказывает компонент на стенки сосуда с газовой смесью в отсутствии остальных компонент, но при тех же объеме и температуре что имеет вся смесь.

- Давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме их парциальных давлений.
- При постоянной температуре растворимость каждого из компонентов газовой смеси в данной жидкости пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью (т. е. каждый газ растворяется так, как если бы он находился один в данном объеме : Закон Дальтона - Генри).

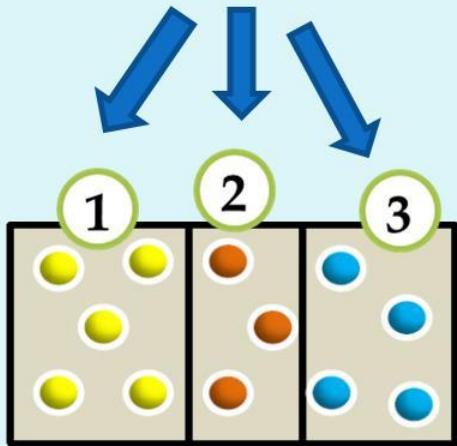
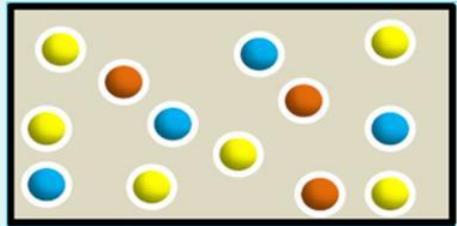


$$V_i = V, \quad i = 1 \div N$$

$$T_i = T, \quad i = 1 \div N$$

$$p = \sum_{i=1}^N p_i .$$

## Парциальные объемы газов



Парциальный объем компонента – это объем, который бы занимал компонент, имея давление и температуру смеси.

$$pV = mRT$$

$$p_i V = m_i R_i T$$

$$R = R_\mu / \mu$$

$$R_i = R_\mu / \mu_i$$

$$pV_i = m_i R_i T$$

## Массовая доля

$$p_i V = m_i R_i T$$

$$pV = T \sum_{i=1}^N m_i R_i$$

$$R = \sum_{i=1}^N (m_i / m) R_i = \sum_{i=1}^N g_i R_i = R_\mu \sum_{i=1}^N g_i / \mu_i$$

$$g_i = m_i / m \quad \sum_{i=1}^N g_i = 1$$

$$\mu = \frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{g_i}{\mu_i}}$$

**Мольная доля**

$$pV = m \frac{R_{\mu}}{\mu} T$$

$$\mu = \frac{m}{v} = \frac{\sum_{i=1}^N v_i \mu_i}{v} = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

$$\mu = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

$$n_i = v_i / v \quad \sum_{i=1}^N n_i = 1$$

**Объемная доля**

$$r_i = \frac{V_i}{V} = \frac{v_i V_{\mu}}{v V_{\mu}} = n_i$$

$$r_i = n_i$$

$$g_i = \frac{m_i}{m} = \frac{v_i \mu_i}{v \mu} = \frac{n_i \mu_i}{\mu}$$

$$g_i \mu = n_i \mu_i$$

## Соотношение для парциальных давлений

$$p_i V = m_i R_i T$$

$$p V_i = m_i R_i T$$

$$p_i V = p V_i$$

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

$$p_i = p r_i$$

## Тема 3 (1 час, 0.5 лекция 2)

### Лекция 2 (часть 2)

#### **Теплоемкость**

Понятие **теплоемкости**. Средняя и истинная теплоемкости. Массовая, объемная и молярная теплоемкости. Теплоемкость при постоянных объеме и давлении. Теплоемкость в произвольном термодинамическом процессе. Молекулярно – кинетическая теория теплоемкости газов. Элементы квантовой теории теплоемкости. Таблицы и эмпирические формулы для определения теплоемкости. Теплоемкость смеси рабочих тел.

**Теплоемкость** – это количество теплоты, необходимое для нагрева тела на один градус ( $C = \delta Q/dT$ , Дж/К).

массовая (удельная) теплоемкость  $c, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$

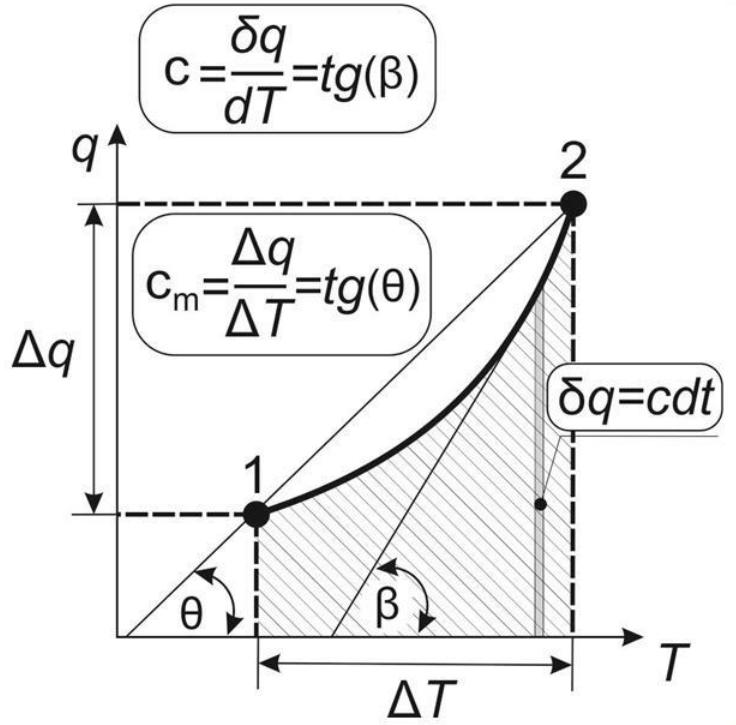
объемная теплоемкость (определяется  
для нормальных физических условий  
 $p=760$  мм рт. ст.,  $t = 0$  °C)

$c', \frac{\text{Дж}}{\text{нм}^3 \cdot \text{К}}$

мольная теплоемкость

$\mu c, \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$

$$c = \frac{\mu c}{\mu}, \quad c' = \frac{\mu c}{22,4}, \quad c' = c \cdot \rho$$



истинная  $(c = \frac{\delta q}{dT})$

средняя  $(c_{xm}|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} c_x dt)$

$c_{xm}|_{t_1}^{t_2} = \frac{c_{xm}|_o^{t_2} \cdot t_2 - c_{xm}|_o^{t_1} \cdot t_1}{(t_2 - t_1)}$

Наибольшую точность обеспечивает квадратичная аппроксимационная формула:

$$c = a + bt + dt^2 ,$$

но обычно ограничиваются линейной зависимостью:

$$c = a + bt.$$

## Молекулярно –кинетическая теория теплоемкости

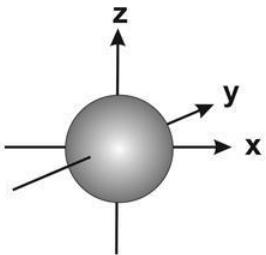
Для одного киломоля, при неизменном объеме:

Для твердых шариков энергия только в поступательном движении.

$$p = \frac{2}{3} \nu_0 \cdot N_A E_\kappa \quad E_\kappa = \frac{3}{2} kT \quad E_\mu = \frac{3}{2} R_\mu T$$
$$pV_\mu = R_\mu T$$

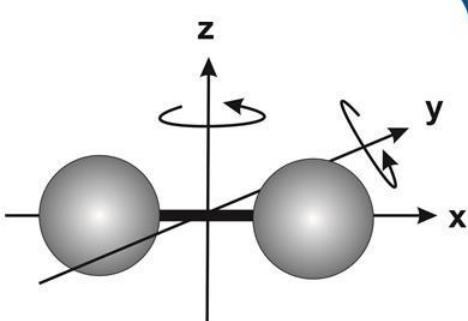
$$\mu c_v = \frac{\delta \mu q_v}{dT} = \frac{3}{2} R_\mu \quad \text{По } 0.5 R_\mu \text{ на каждую степень свободы.}$$

$$\mu c_v = \frac{R_\mu}{2} \cdot i = 4,157 \cdot i, \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$



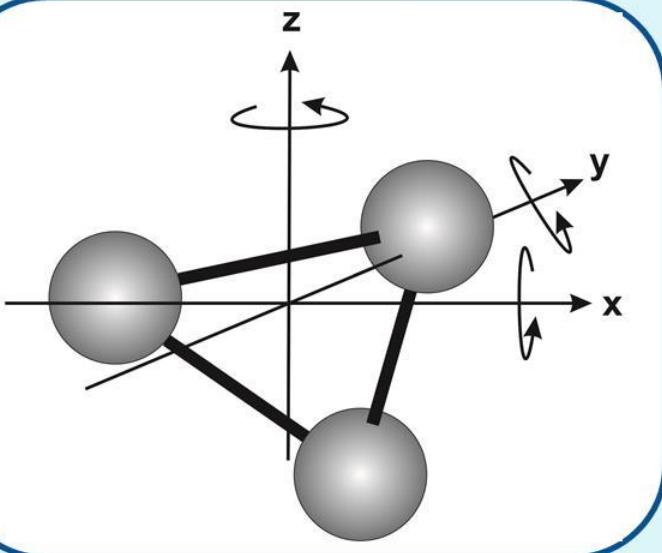
одноатомных идеальных газов  
(3 поступательных степени свободы):

$$\mu c_v = 12,48 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot K}$$



двухатомных идеальных газов  
(3 поступательных и 2 вращательных степени свободы):

$$\mu c_v = 20,8 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot K}$$



трех- и многоатомных идеальных газов  
(в сумме не менее 7 степеней свободы):

$$\mu c_v = 29,1 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot K}$$

**Квантовая теория теплопроводности дает:**

$$\mu c_v = \left( \frac{i_{\text{поступательных}} + i_{\text{вращательных}}}{2} + F(T) \right) R_\mu$$

$$F(T) = \sum_L \left( \frac{T_*}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{T_*}{T}}}{\left( e^{-\frac{T_*}{T}} - 1 \right)^2}$$

$T_*$  – характеристические температуры

$T_* = \frac{h\nu_*}{k}$ , где  $L$  – число колебательных степеней свободы

$h$  – постоянная Планка ( $6.6260755 \cdot 10^{-34}$  Дж · с)

$k$  – постоянная Больцмана ( $1.380658 \cdot 10^{-23}$  Дж/К)

$\nu_*$  – частоты колебаний

## Теплоемкости смеси газов

$$c = \sum_{i=1}^n c_i g_i, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$c' = \sum_{i=1}^n c_i \cdot r_i, \frac{\text{Дж}}{\text{НМ}^3 \cdot \text{К}};$$

$$\mu c = \sum_{i=1}^n \mu c_i \cdot n_i, \frac{\text{Дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}.$$