

## Тема 2

## Смеси и смешение

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

$$p = \sum_{i=1}^N p_i \quad : \quad p_i \text{ при } V_i = V, T_i = T, \quad i = 1 \div N$$

$$V = \sum_{i=1}^N V_i \quad : \quad V_i \text{ при } p_i = p, T_i = T, \quad i = 1 \div N$$

Параметры механических смесей идеальных газов подчиняются закону парциальных давлений Дальтона (на прошлой лекции уже об этом говорили): Давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме их парциальных давлений.

$$R = R_{\mu} / \mu$$

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

$$pV = mRT$$

$$p_i V = m_i R_i T$$

$$pV_i = m_i R_i T$$

$$g_i = \frac{m_i}{m}$$

$$\sum_{i=1}^N g_i = 1$$

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

$$n_i = \frac{v_i}{v}$$

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

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

$$r_i = n_i$$

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

$$g_i \mu = n_i \mu_i$$

$$p_i = p r_i$$

## Расчет калорических параметров смесей

$$f(T) = (c, u, h, s^0)$$

В соответствии с законами сохранения для экстенсивных калорических параметров:

$$f_{\text{смеси}}(T) = \sum_i g_i \cdot f_i(T)$$

$$f'_{\text{смеси}}(T) = \sum_i r_i \cdot f'_i(T)$$

$$\mu f_{\text{смеси}}(T) = \sum_i r_i \cdot \mu f_i(T)$$

$$u(T) = c_{vm}(T)T$$

$$h(T) = c_{pm}(T)T = u(T) + RT$$

$$\left. \begin{aligned} s_i &= s_i^0(T, p_0) - R \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right) \\ s_i^0(T, p_0) &= \int_0^T c_p \frac{dT}{T}, \quad p_0 = 1 \text{ бар} \end{aligned} \right\} s_i = s_i^0(T, p_0) - R \ln(p)$$

$$s_i^0(T, p_0) = \int_0^T c_p \frac{dT}{T}, \quad \text{СМЕСТИМ } s = 0 \text{ в } t = 0 \text{ в } p_0 = 1 \text{ бар}$$

$$s^0(T, p_0) = \int_0^T c_p \frac{dT}{T} = c_{pm} \ln T$$

$$s = s^0(T) - R \ln p$$

## Расчет процессов

Определить термические параметры  $p, v, T$

Определить калорические параметры  $u, \Delta u, h, \Delta h, s, \Delta s$

Определить параметры процесса  $q_{1 \rightarrow 2}, w_{1 \rightarrow 2}, l_{1 \rightarrow 2}$

$$\diamond N_{\text{неизвестных}} = N_{\text{известных}} + N_{\text{ур.процессов}} + N_{\text{ур.состояния}}$$

$\diamond$  Изображать – только известными процессами

Уравнение состояния  $F(p, v, T) = 0$

$$q_{1 \rightarrow 2} = u_2 - u_1 + w_{1 \rightarrow 2}$$

$$q_{1 \rightarrow 2} = h_2 - h_1 + l_{1 \rightarrow 2}$$

$$q_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 c dT = \int_1^2 T ds \quad w_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 p dv \quad l_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 v dp$$

## Термодинамика смесей и растворов

После рассмотрения вопросов о параметрах смесей необходимо рассмотреть вопросы их изготовления. Эти процессы можно разделить на смешение, а потом нагрев – тепловыделение.

Тогда:

Ограничимся рассмотрением адиабатных процессов смешения при отсутствии химических реакций между веществами и без совершения ими технической работы.

При рассмотрении процессов смешения веществ задача сводится к определению параметров состояния получающейся смеси и оценке необратимости этих процессов посредством оценки увеличения энтропии системы и потери возможной работы – эксергии.

Как а ранее рассмотрим три варианта смешения:

- смешение в объёме;
- смешение в потоке;
- смешение при заполнении объёма.

Рассмотрение проводится с точки зрения термодинамики:

на основе законов сохранения и изменения массы и энергии.

## □ Смешение в объёме

Смешение в объёме – это смешение веществ (газов, паров, жидкостей) за счёт их взаимного диффузионного проникновения после удаления (разрушения) разделяющих их непроницаемых перегородок и без изменения суммарного объёма веществ.

$$m_{\text{см}} = m_1 + m_2$$

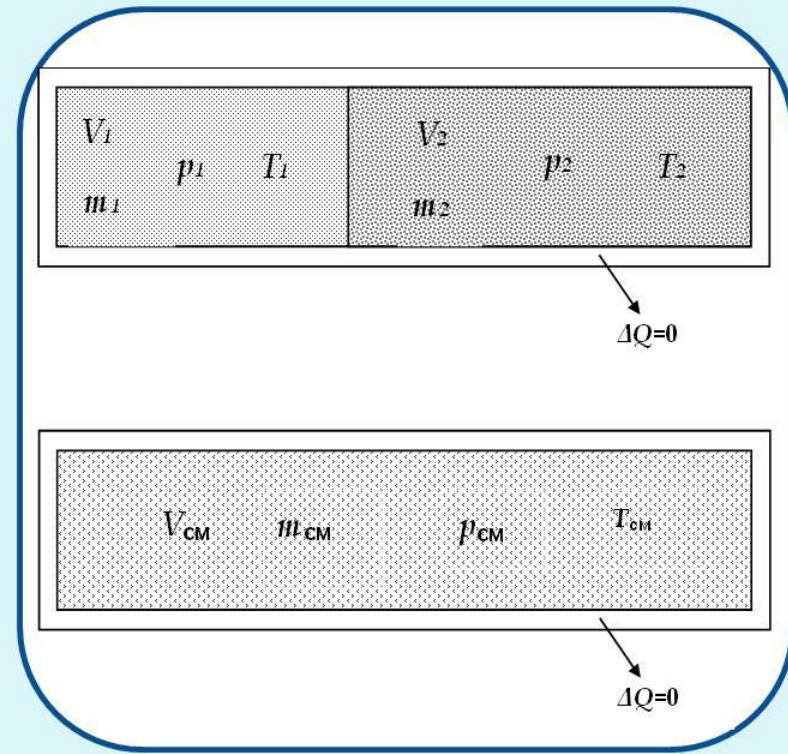
$$V_{\text{см}} = V_1 + V_2$$

$$v_{\text{см}} = \frac{\sum_1^n V_i}{\sum_1^n m_i} = \frac{V_{\text{см}}}{m_{\text{см}}}$$

$$Q_{A \rightarrow B} = \Delta U_{AB} + L_{A \rightarrow B}; \text{ чаще всего } Q_{A \rightarrow B} = 0, L_{A \rightarrow B} = 0$$

$$U_{\text{см}} = U_1 + U_2 + \dots + U_n = \sum_1^n U_i$$

$$u_{\text{см}} = \frac{U_{\text{см}}}{m_{\text{см}}} = g_1 u_1 + g_2 u_2 + \dots + g_n u_n = \sum_1^n g_i u_i$$



$$+ \frac{Q_{A \rightarrow B} - L_{A \rightarrow B}}{m_{\text{см}}} + \frac{Q_{A \rightarrow B}}{m_{\text{см}}} - \frac{L_{A \rightarrow B}}{m_{\text{см}}}$$

## Для идеальных газов

$$c_{v\text{CM}}(t_{\text{CM}})t_{\text{CM}} + u_{o\text{CM}} = g_1(c_{v1}t_1 + u_{o1}) + g_2(c_{v2}t_2 + u_{o2}) + \dots + g_n(c_{vn}t_n + u_{on}) = \sum_1^n g_i(c_{vi}t_i + u_{oi})$$

$$u_{o\text{CM}} = g_1u_{o1} + g_2u_{o2} + \dots + g_nu_{on} = \sum_1^n g_iu_{oi}$$

$$c_{v\text{CM}}(t_{\text{CM}})t_{\text{CM}} = g_1c_{v1}t_1 + g_2c_{v2}t_2 + \dots + g_nc_{vn}t_n = \sum_1^n g_ic_{vi}t_i$$

$$+ \frac{Q_{A \rightarrow B}}{m_{\text{CM}}} - \frac{L_{A \rightarrow B}}{m_{\text{CM}}}$$

$$c_{v\text{CM}}(t_{\text{CM}}) = g_1c_{v1}(t_{\text{CM}}) + g_2c_{v2}(t_{\text{CM}}) + \dots + g_nc_{vn}(t_{\text{CM}})$$

$$t_{\text{CM}} = \frac{g_1c_{v1}t_1 + g_2c_{v2}t_2 + \dots + g_nc_{vn}t_n}{g_1c_{v1}(t_{\text{CM}}) + g_2c_{v2}(t_{\text{CM}}) + \dots + g_nc_{vn}(t_{\text{CM}})} = \frac{\sum_1^n g_ic_{vi}t_i}{\sum_1^n g_ic_{vi}(t_{\text{CM}})}$$

После итераций результат

$$R_{\text{CM}} = \sum_1^n g_iR_i$$

$$p_{\text{CM}} = \frac{R_{\text{CM}}T_{\text{CM}}}{v_{\text{CM}}}$$



Потери эксергии традиционно - по теореме Гюи-Стодолы:  $\Delta ex = T_{oc} \Delta S_{cm}$

$$\Delta S_{cm} = g_1 \Delta S_1 + g_2 \Delta S_2 + \dots + g_n \Delta S_n = \sum_1^n g_i \Delta S_i$$

Для идеальных газов:

$$\Delta S_i = c_{pi} \ln \frac{T_{cm}}{T_i} - R_i \ln \frac{p_{cmi}}{p_i} \quad p_{cmi} = \frac{m_i R_i T_{cm}}{V_{cm}}$$

$$\Delta S_i = S_{i_{cm}} - S_i \quad \text{«Парадокс Гиббса»}$$

## ❖ Тепловой баланс процесса горения. Температуры горения газа.

$$\text{В адиабатных условиях } Q_H = V_{\Gamma} \cdot C_p (t_{\Gamma} - t_0),$$

$Q_H$  – теплотворная способность, Дж/м<sup>3</sup>;  $V_{\Gamma}$  – объем продуктов сгорания м<sup>3</sup> пр. ст./м<sup>3</sup> газа;

$C_p$  – объемная теплоемкость продуктов сгорания Дж/(м<sup>3</sup>·°C);

$t_0$  – начальная температура, °C;

$t_{\Gamma}$  – температура продуктов сгорания, °C;

Различают: *жаропроизводительность, калориметрическую, теоретическую и действительную.*

*Жаропроизводительность  $t_{\text{ж}}$  ( $T_{\text{ж}}$ ): адиабатика;  $\alpha = 1,0$ ;  $t_0 = 0$  °C (и газ, и воздух);  $p = \text{const}$*

$$t_{\text{ж}} = \frac{Q_H}{\sum_{\kappa=1}^n V_{\Gamma.\kappa}^0 \cdot C_{\text{пк}}} = \frac{Q_H}{V_{\text{CO}_2}^0 \cdot C_{\text{пCO}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot C_{\text{пH}_2\text{O}} + V_{\text{SO}_2}^0 \cdot C_{\text{пSO}_2} + V_{\text{N}_2}^0 \cdot C_{\text{пN}_2}}$$

*Калориметрическая  $t_{\text{к}}$  ( $T_{\text{к}}$ ):  $\alpha \neq 1,0$ ;  $t_{\text{о.в.}} \neq 0$  °C,  $t_{\text{о.т.}} \neq 0$  °C*

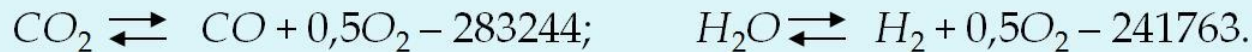
$$t_{\text{к}} = \frac{Q_H + q_{\text{физ}}}{\sum_{\kappa=1}^n V_{\Gamma.\kappa} \cdot C_{\text{пк}}} = \frac{Q_H + V_{\text{в}} \cdot C_{\text{пв}} \cdot t_{\text{о.в.}} + C_{\text{пТ}} \cdot t_{\text{о.т.}}}{\sum_{\kappa=1}^n V_{\Gamma.\kappa} \cdot C_{\text{пк}}}$$

**Теоретическая (адиабатная)  $t_T$  ( $T_T$ ):**  $\alpha \neq 1,0$ ;  $t_{o.v.} \neq 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $t_{o.t.} \neq 0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $q_{\text{дис.}}$  – затраты тепла на диссоциацию  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и синтез  $\text{NO}_2$ , кДж/м<sup>3</sup>

$$t_T = \frac{Q_H + q_{\text{физ}} - q_{\text{дж}}}{\sum_{\kappa=1}^n V'_{\text{Г.К.}} \cdot C'_{\text{рк}}}$$

$V'_{\text{ГК}}$  и  $V'_{\text{РК}}$  объемы и теплоемкости продуктов сгорания с учетом диссоциации на 1 м<sup>3</sup> газа.

Потери тепла при диссоциации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , кДж/кмоль равны:



*При температурах не превышающих 1600 °C  $q_{\text{дис.}}$  обычно не учитывается*

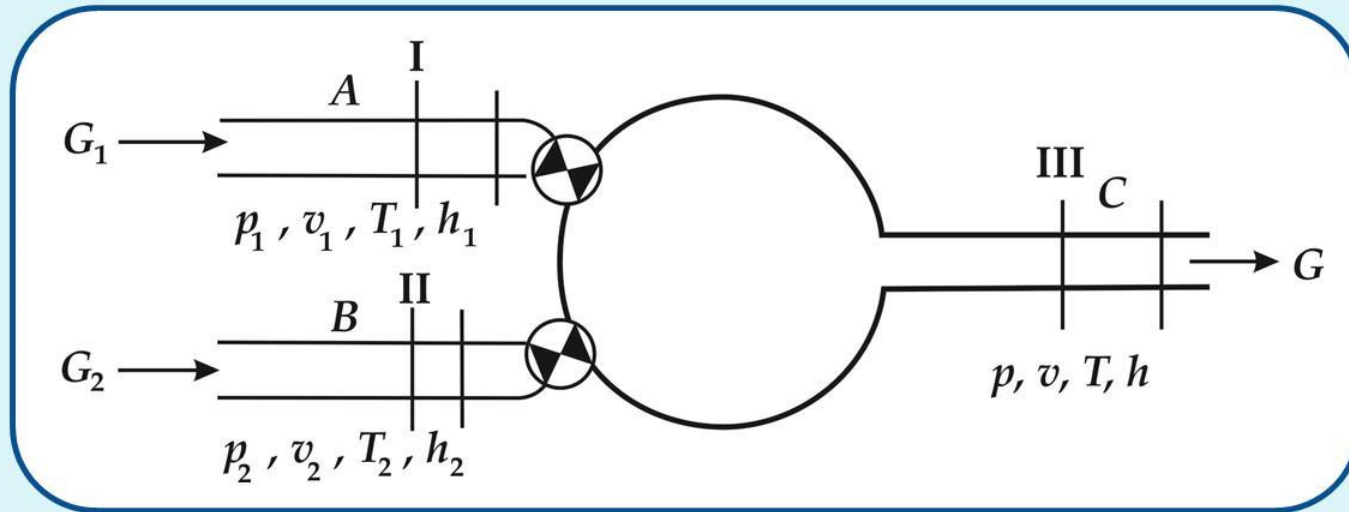
При  $p = \text{const}$  суммарная энтальпия газов  $I_{\text{Г}}(t_T)$  за вычетом энтальпии воздуха  $I_{\text{В}}(t_o)$  равна  $Q_H^p$  :

$$I_{\text{Г}}(t_T) - I_{\text{В}}(t_o) = Q_H^p$$

**Действительная  $t_d$  ( $T_d$ ):**  $t_d \approx \eta_{\text{пир}} \cdot t_{\text{к'}}$

где  $\eta_{\text{пир}}$  – эмпирический пирометрический коэффициент (теплопотери). Для большинства топок котлов и печей  $\eta_{\text{пир}} \approx 0,65 \div 0,75$ , а для более совершенных  $\eta_{\text{пир}} = 0,8 \div 0,85$ .

## □ Смешение в потоке



Смешение в потоке – это слияние нескольких потоков веществ в общий поток.

**Давление вещества в месте смешения должно быть ниже минимального или равно минимальному давлению смешиваемых потоков, т.е. в наших расчетах оно должно быть задано.**

Из первого закона ТД

$$G_{\text{см}} \left( h_{\text{см}} + \frac{c_{\text{см}}^2}{2} \right) = G_1 \left( h_1 + \frac{c_1^2}{2} \right) + G_2 \left( h_2 + \frac{c_2^2}{2} \right) + \dots + G_n \left( h_n + \frac{c_n^2}{2} \right)$$

$$+Q_{I,II \rightarrow III} - L_{I,II \rightarrow III}$$

- А как по другому?!

Во многих технических устройствах кинетическая энергия потоков, а соответственно и её изменение в процессе смешения, очень малы по отношению к энтальпиям смешиваемых веществ, поэтому обычно условно принимают, что:

$$c_1 = c_2 = \dots = c_n = c_{\text{см}}$$

, а так как

$$G_{\text{см}} = G_1 + G_2 + \dots + G_n$$

, то уравнение первого закона термодинамики для потока будет иметь вид

$$G_{\text{см}} h_{\text{см}} = G_1 h_1 + G_2 h_2 + \dots + G_n h_n$$

$$h_{\text{см}} = g_1 h_1 + g_2 h_2 + \dots + g_n h_n = \sum_1^n g_i h_i$$

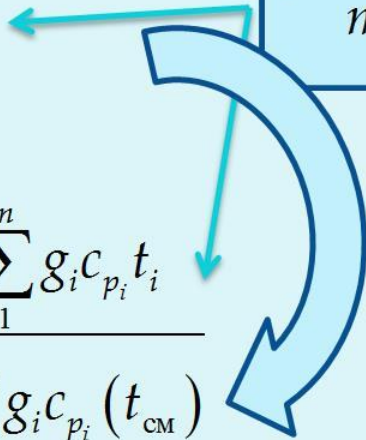
$$\begin{aligned} &+ Q_{I,II \rightarrow III} - L_{I,II \rightarrow III} \\ &+ \frac{Q_{I,II \rightarrow III}}{m_{\text{см}}} - \frac{L_{I,II \rightarrow III}}{m_{\text{см}}} \end{aligned}$$

## Для идеальных газов

Используем рассуждения аналогичны предыдущим для смешения в объеме и приводим к градусам Цельсия

$$+ \frac{Q_{1..n \rightarrow \text{см}}}{m_{\text{см}}} - \frac{L_{1..n \rightarrow \text{см}}}{m_{\text{см}}}$$

$$c_{p_{\text{см}}}(t_{\text{см}})t_{\text{см}} = g_1 c_{p_1} t_1 + g_2 c_{p_2} t_2 + \dots + g_n c_{p_n} t_n = \sum_1^n g_i c_{p_i} t_i$$



$$t_{\text{см}} = \frac{g_1 c_{p_1} t_1 + g_2 c_{p_2} t_2 + \dots + g_n c_{p_n} t_n}{g_1 c_{p_1}(t_{\text{см}}) + g_2 c_{p_2}(t_{\text{см}}) + \dots + g_n c_{p_n}(t_{\text{см}})} = \frac{\sum_1^n g_i c_{p_i} t_i}{\sum_1^n g_i c_{p_i}(t_{\text{см}})}$$

После итераций результат



$$v_{\text{см}} = \frac{R_{\text{см}} T_{\text{см}}}{p_{\text{см}}} \quad R_{\text{см}} = \sum_1^n g_i R_i$$

$$\Delta s_i = c_{p_i} \ln \frac{T_{\text{см}}}{T_i} - R_i \ln \frac{p_{\text{см}i}}{p_i}$$

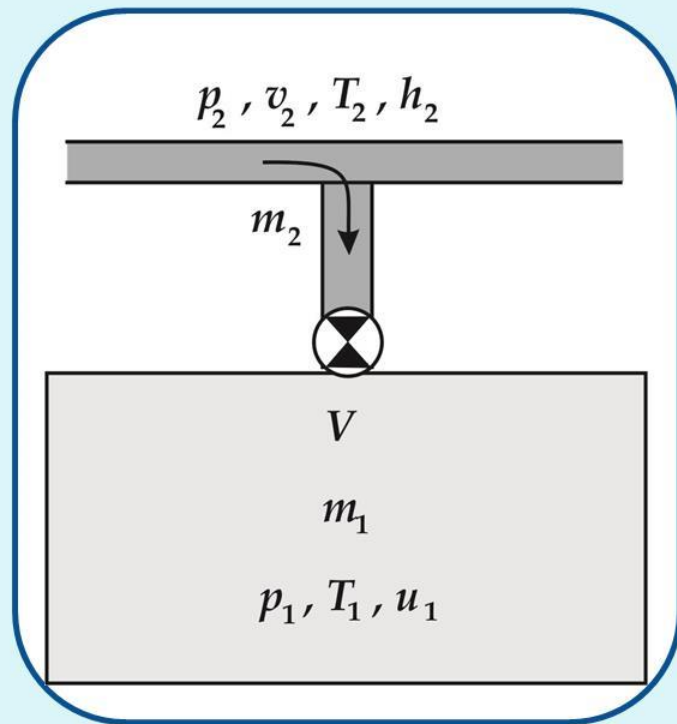
$$p_{\text{см}i} = r_i \cdot p_{\text{см}}$$

$$r_i = g_i \frac{R_i}{R_{\text{см}}}$$

Потеря эксергии при смешении в потоке определяется, как во всех случаях, по формуле Гюи-Стодолы.

## □ Смешение при заполнении объёма

Третьей важной разновидностью процессов смешения является так называемое смешение при заполнении объёма, когда в сосуд постоянного объёма  $V_1$ , содержащий газ (жидкость) с параметрами  $p_1, v_1, T_1$  (массу газа в сосуде обозначим  $G_1$ ), вводится по трубопроводу некоторое определенное количество того же газа (жидкости) с параметрами  $p_2, v_2, T_2$  (массу газа, вводимого в сосуд, обозначим  $G_2$ )



$$m_{\text{см}} = m_1 + m_2 \qquad v_{\text{см}} = \frac{V}{m_{\text{см}}}$$

$$Q_{1,2 \rightarrow \text{см}} = U_{\text{см}} - (U_1 + U_2) + L_{1,2 \rightarrow \text{см}}$$

$$Q_{1,2 \rightarrow \text{см}} = 0$$

$$L_{1,2 \rightarrow \text{см}} = L_{\text{втекания}} = p_2(0 - V_2) = -p_2 V_2$$

Можно дополнительно

$$0 = U_{\text{см}} - (U_1 + U_2) - p_2 V_2$$

$$U_{\text{см}} = U_1 + U_2 + p_2 V_2 = U_1 + H_2$$

$$u_{\text{см}} = g_1 u_1 + g_2 h_2$$

$$+ Q_{1,2 \rightarrow \text{см}} - L_{1,2 \rightarrow \text{см}} \\ + \frac{Q_{1,2 \rightarrow \text{см}}}{m_{\text{см}}} - \frac{L_{1,2 \rightarrow \text{см}}}{m_{\text{см}}}$$

$$m_{\text{CM}} = m_1 + m_2 \Rightarrow \left| \frac{m_1}{m_{\text{CM}}} = g_1, \frac{m_2}{m_{\text{CM}}} = g_2 \right| \Rightarrow 1 = g_1 + g_2$$

$$c_{v_{\text{CM}}}(T_{\text{CM}})T_{\text{CM}} = g_1 c_{v_1} T_1 + g_2 c_{p_2} T_2$$

$$R_{\text{CM}} = g_1 R_1 + g_2 R_2$$

$$T_{\text{CM}} = \frac{g_1 c_{v_1} T_1 + g_2 c_{p_2} T_2}{g_1 c_{v_1}(T_{\text{CM}}) + g_2 c_{p_2}(T_{\text{CM}})}$$

После итераций результат

$$p_{\text{CM}} = \frac{m_{\text{CM}} R_{\text{CM}} T_{\text{CM}}}{V}$$

Оценка необратимости процесса через увеличение энтропии системы рассчитывается аналогично двум предыдущим процессам.



## ❖ Термодинамика взаимодействия парогазовых смесей на примере смешения влажного воздуха

**Влагосодержание** влажного воздуха  $d$  - отношение массы водяного пара  $m_{\text{II}}$ , содержащегося во влажном воздухе, к массе сухого воздуха  $m_{\text{с.в.}}$ :

$$d = \frac{m_{\text{II}}}{m_{\text{с.в.}}}$$

$$h = h_{\text{с.в.}} + h_{\text{II}} \cdot d$$

$$h_{\text{II}} = r(0^\circ \text{C}) + c_{p_0}^{\text{II}} \cdot t$$

$$h = 1.004 \cdot t + d \cdot (2501 + 1.926 \cdot t)$$

В наиболее общем случае влажный воздух может содержать влагу не только в виде пара, но и в виде жидкости (туман) или льда (снег).

$$d_{\Sigma} = d + d_{\text{ж}} + d_{\text{т}}$$

$$h = h_{\text{с.в.}} + d \cdot h_{\text{II}} + d_{\text{ж}} \cdot h_{\text{ж}} + d_{\text{т}} \cdot h_{\text{т}}$$

$$h = 1.004t + d \cdot (2501 + 1.926 \cdot t) + d_{\text{ж}} \cdot 4.187 \cdot t + d_{\text{т}} \cdot (-335 + 2.1 \cdot t)$$

## ❖ Смещение в потоке

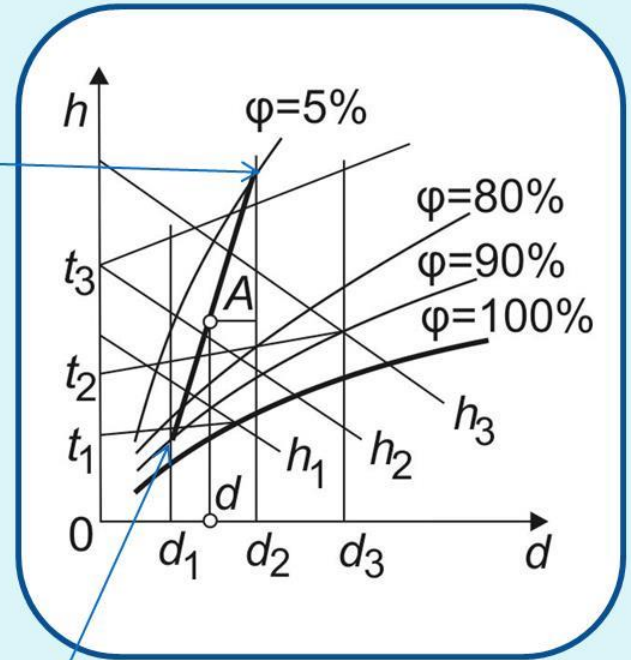
$$G_{\text{см}} = G_1 + G_2 + \dots + G_n$$

$$G_{\text{см}} h_{\text{см}} = G_1 h_1 + G_2 h_2 + \dots + G_n h_n$$

$$G_{\text{см}} d_{\text{см}} = G_1 d_1 + G_2 d_2 + \dots + G_n d_n$$

$$\left. \begin{aligned} G_{\text{см}} &= G_1 + G_2 \\ h_{\text{см}} &= \frac{G_1}{G_{\text{см}}} h_1 + \frac{G_2}{G_{\text{см}}} h_2 \\ d_{\text{см}} &= \frac{G_1}{G_{\text{см}}} d_1 + \frac{G_2}{G_{\text{см}}} d_2 \end{aligned} \right\} \frac{G_1}{G_2} = \frac{d_2 - d}{d - d_1} = \frac{A - 2}{1 - 2}$$

2



1

В воздухе с наличием только пара воды задача смешения достаточно просто разрешается, а если там вода в различных фазах, то задача усложняется и решается с подбором температуры смешения и перераспределением масс компонентов воды в разных фазах.