



Теплоемкость. Газовые смеси

При расчетах тепловых устройств очень важным моментом является определение *количества теплоты*, участвующего в процессах. Точное его определение обеспечивает правильную оценку работы аппарата с технической и экономической точек зрения.

Сообщение телу теплоты вызывает изменение его состояния и в общем случае сопровождается *изменением температуры*. Было замечено, что для нагрева до одной и той же температуры двух различных тел одинаковой массы и в одинаковых условиях требуется различное количество теплоты. Следовательно, существует какое-то свойство тела, определяющее изменение его температуры в процессе подвода или отвода теплоты. Это свойство называют *теплоемкостью* тела. Таким образом, **теплоемкость тела** – это величина, характеризующая способность тела изменять свою температуру с подводом или отводом теплоты. Она равна количеству теплоты, которое надо подвести к телу, чтобы изменить его температуру на 1 К:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right],$$

в дифференциальной форме, т. е. при подводе элементарного количества тепла:

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (1)$$

Теплоемкость тела в общем случае не является характеристикой вещества (материала), из которого тело состоит. Она, в частности, будет зависеть от размеров тела. В зависимости от того, в каких единицах измеряется количество вещества – в килограммах, кубометрах, киломолях, различают:

- массовую (удельную) теплоемкость: $c = \frac{C}{m}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кг К}} \right]$, т.е. теплоемкость одного килограмма вещества;
- объемную теплоемкость: $c' = \frac{C}{V}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \text{К}} \right]$, т.е. теплоемкость одного кубометра вещества;
- мольную теплоемкость: $c_\mu = \frac{C}{M}, \left[\frac{\text{Дж}}{\text{кмоль К}} \right]$, т.е. теплоемкость одного киломоля вещества.

Очевидная связь между этими величинами имеет вид:

$$C = ct = c'V = c_\mu M.$$

Например, массовую теплоемкость, если известна объемная, можно определить следующим образом:



$$cm = c'V \Rightarrow c = \frac{c'V}{m} = c'v = \frac{c'}{\rho}.$$

Однако и эти величины еще не являются характеристиками вещества. Процесс нагревания или охлаждения может происходить в различных условиях: $P = const, V = const, T = const$, а также многих других. Значения теплоемкостей одного и того же вещества в разных процессах также будут различными. В частности, в соответствии с (1) теплоемкость в процессе при *постоянной* температуре оказывается *бесконечно большой*. В связи с этим теплоемкость называют функцией процесса.

Чтобы теплоемкость являлась физической характеристикой того или иного вещества, ее измерение необходимо проводить в одних и тех же условиях. Обычно экспериментальные измерения теплоемкостей проводят при $P = const, V = const$ и определяют соответственно изобарную c_p и изохорную c_v теплоемкости. Разность между этими теплоемкостями для идеального газа, в соответствии с известной из физики формулой Майера, равна:

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= R; \\ c_{\mu p} - c_{\mu v} &= R_{\mu}, \end{aligned}$$

а отношение теплоемкостей

$$k = \frac{c_p}{c_v}$$

называется *показателем адиабаты*. Из молекулярно-кинетической теории идеальных газов известны численные значения показателя адиабаты, они зависят от числа атомов в молекуле газа:

- одноатомный газ $k = 1.67$;
- двухатомный газ $k = 1.4$;
- трех- и многоатомный газ $k = 1.33$.

Истинная и средняя теплоемкости

Теплоемкость является *функцией* параметров состояния – давления и температуры, поэтому в технической термодинамике различают *истинную* и *среднюю* теплоемкости.

Теплоемкость идеального газа зависит только от температуры и по определению может быть найдена лишь в интервале температур Δt . Однако всегда можно предположить, что этот интервал очень мал вблизи какого-либо значения температуры. Тогда можно сказать, что теплоемкость определена при данной температуре. Такая теплоемкость называется истинной.



В справочной литературе зависимость истинных теплоемкостей c_p и c_v от температуры задают в виде таблиц и аналитических зависимостей. Аналитическую зависимость (например, для массовой теплоемкости) обычно представляют в виде полинома:

$$c_x = a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \dots$$

Тогда количество подведенной в процессе теплоты в интервале температур $[t_1, t_2]$ определяется интегралом:

$$Q_{12} = m \int_1^2 c_x(t) dt. \quad (2)$$

При исследовании термодинамических процессов часто определяют среднее в интервале температур значение теплоемкости. Она представляет собой отношение количества подведенной в процессе теплоты Q_{12} к конечной разности температур:

$$\bar{c}_x = \frac{Q_{12}}{m(t_2 - t_1)}. \quad (3)$$

Тогда, если задана зависимость истинной теплоемкости от температуры, в соответствии с (2) и (3):

$$\bar{c}_x = \frac{1}{t_2 - t_1} \int c_x(t) dt.$$

Часто в справочной литературе приводят значения средних теплоемкостей c_p и c_v для интервала температур от 0 до $t^\circ\text{C}$. Как и истинные, их представляют в виде таблиц и функций:

$$\bar{c}_x = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + \dots \quad (4)$$

При подстановке значения температуры t в эту формулу будет найдена средняя теплоемкость в интервале температур $[0, t]$. Чтобы найти среднее значение теплоемкости в произвольном интервале $[t_1, t_2]$, пользуясь зависимостью (4), нужно найти количество теплоты Q_{12} , подведенной к системе в этом интервале температур. На основании известного из математики правила интеграл в уравнении (2) может быть разбит на следующие интегралы:

$$Q_{12} = m \int_1^2 c_x(t) dt = m \int_0^2 c_x(t) dt - m \int_0^1 c_x(t) dt.$$

Но



$$\int_0^2 c_x(t) dt = \bar{c}_x(t_2)(t_2 - 0), \text{ а } \int_0^1 c_x(t) dt = \bar{c}_x(t_1)(t_1 - 0).$$

Тогда

$$Q_{12} = m(\bar{c}_x(t_2) \cdot t_2 - \bar{c}_x(t_1) \cdot t_1).$$

После этого искомое значение средней теплоемкости находят по формуле (3).

Газовые смеси

В технике в качестве рабочих тел чаще используются не чистые вещества, а смеси различных газов. Под *газовой смесью* в данном случае понимают *механическую смесь* чистых веществ, называемых компонентами смеси, *не вступающих* друг с другом в химические реакции. Примером газовой смеси является воздух, основными компонентами которого являются кислород и азот. Если компонентами смеси являются идеальные газы, то и смесь в целом также будем считать идеальным газом.

При рассмотрении смесей предполагается, что:

- каждый газ, входящий в состав смеси, равномерно распределен по всему объему, то есть его объем равен объему всей смеси;
- каждый из компонентов смеси имеет температуру, равную температуре смеси;
- каждый газ создает свое давление на стенки сосуда, называемое парциальным давлением.

Парциальное давление – это давление, которое имел бы компонент смеси, если бы он один занимал весь объем смеси при той же температуре. Сумма парциальных давлений каждого компонента равна давлению смеси (закон Дальтона):

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n = \sum_{i=1}^n P_i.$$

Парциальным объемом компонента V_i называется такой объем, который занимал бы данный компонент при давлении, равном давлению смеси, и температуре, равной температуре смеси. Очевидно, что сумма парциальных объемов равна объему смеси (закон Амаго):

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_{i=1}^n V_i.$$



При исследовании термодинамических процессов с газовыми смесями необходимо знать ряд характеризующих их величин: газовую постоянную, молярную массу, плотность, теплоемкость и т.д. Для их нахождения должен быть задан состав смеси, определяющий количественное содержание каждого компонента, входящего в смесь. Состав газовой смеси обычно задают *массовыми, объемными* или *мольными* долями.

Массовой долей компонента смеси g_i называется величина, равная отношению массы компонента к массе всей смеси:

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

Очевидно, что масса смеси m равна сумме масс всех компонентов:

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_n,$$

а сумма массовых долей:

$$\sum_{i=1}^n g_i = 1.$$

Объемной долей компонента смеси r_i называется величина, равная отношению парциального объема компонента к объему смеси:

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

Сумма объемных долей:

$$\sum_{i=1}^n r_i = 1.$$

Мольной долей компонента смеси x_i называется величина, равная отношению числа молей этого компонента к общему числу молей смеси:

$$x_i = \frac{M_i}{M}.$$

Очевидно, что:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1.$$

Состав смеси задают долями единицы или в процентах. Связь между мольными и объемными долями можно установить, записывая уравнение Клапейрона-Менделеева для компонента смеси и всей смеси:

$$PV_i = M_i R_\mu T,$$



$$PV = MR_{\mu}T.$$

Поделив почленно первое уравнение на второе, получим:

$$r_i = x_i$$

Таким образом, для идеальных газов объемные и мольные доли оказываются равными.

Связь между массовыми и объемными долями устанавливается соотношениями:

$$g_i = \frac{m_i}{m} = \frac{\rho_i V_i}{\rho V} = \frac{\rho_i}{\rho} r_i. \quad (5)$$

Из закона Авогадро следует:

$$\frac{\rho_i}{\rho} = \frac{\mu_i}{\mu}, \quad (5)$$

где μ – молярная масса смеси, которую называют *кажущейся*. Она может быть найдена, в частности, через объемный состав смеси. Записывая уравнение Клапейрона-Менделеева для i -го компонента смеси в виде

$$PV_i \mu_i = m_i R_{\mu} T$$

и суммируя по всем компонентам, получим:

$$P \sum_{i=1}^n V_i \mu_i = m R_{\mu} T.$$

Сравнивая его с уравнением состояния для смеси в целом

$$PV \mu = m R_{\mu} T,$$

приходим к очевидному соотношению:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n V_i \mu_i}{V} = \sum_{i=1}^n r_i \mu_i.$$

Если найдена молярная масса смеси, газовая постоянная смеси может быть определена обычным способом:

$$R = \frac{R_{\mu}}{\mu} = \frac{8314.2}{\mu}. \quad (7)$$

Газовую постоянную смеси можно рассчитать и через массовые доли и газовые постоянные компонентов. Запишем для каждого компонента смеси уравнение Клапейрона:



$$PV_i = m_i R_i T.$$

Суммируя по всем компонентам, получим:

$$P \sum_{i=1}^n V_i = \left(\sum_{i=1}^n m_i R_i \right) T.$$

Сумма в левой части уравнения равна объему смеси. Поделив обе части уравнения на массу смеси m :

$$Pv = \left(\sum g_i R_i \right) T,$$

замечаем, что сумма в правой части уравнения представляет собой газовую постоянную смеси:

$$R = \sum g_i R_i.$$

С учетом (6) и (7) соотношение (5) можно дополнить:

$$g_i = \frac{\rho_i}{\rho} r_i = \frac{\mu_i}{\mu} r_i = \frac{R}{R_i} r_i.$$

Используя последнее соотношение

$$g_i = \frac{R}{R_i} r_i$$

и производя суммирование по компонентам

$$1 = R \left(\frac{r_1}{R_1} \right) + R \left(\frac{r_2}{R_2} \right) + \dots + R \left(\frac{r_n}{R_n} \right),$$

получим расчетную формулу для газовой постоянной смеси через объемные доли:

$$R = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{r_i}{R_i}}.$$

Удельный объем и плотность смеси и компонентов можно найти из уравнений состояния:

$$Pv = RT \text{ и } P = \rho RT,$$

$$Pv_i = R_i T \text{ и } P = \rho_i R_i T.$$

В соответствии с определениями парциального давления и парциального объема можно записать:

$$PV_i = P_i V.$$



Тогда парциальное давление компонента смеси:

$$P_i = P \left(\frac{V_i}{V} \right) = r_i P.$$

Расчет теплоемкости газовой смеси выполняют на основе данных о составе смеси и теплоемкости каждого компонента. Массовая, объемная и мольная теплоемкости смеси рассчитываются через соответствующие доли:

- массовая теплоемкость: $c = g_1 c_1 + g_2 c_2 + \dots + g_n c_n = \sum_{i=1}^n g_i c_i$;
- объемная теплоемкость: $c' = r_1 c'_1 + r_2 c'_2 + \dots + r_n c'_n = \sum_{i=1}^n r_i c'_i$;
- мольная теплоемкость: $c_\mu = x_1 c_{\mu 1} + x_2 c_{\mu 2} + \dots + x_n c_{\mu n} = \sum_{i=1}^n x_i c_{\mu i}$;

Этими формулами пользуются при определении истинных и средних теплоемкостей смеси.