

**Prof. WSTE dr hab. inż. Benedykt LITKE**

Wyższa Szkoła Techniczno-Ekonomiczna w Szczecinie, Wydział Transportu Samochodowego  
Higher School of Technology and Economics in Szczecin, Faculty of Motor Transport

## WŁAŚCIWOŚCI GAZÓW DOSKONAŁYCH I PÓLDOSKONAŁYCH

### Streszczenie

**Wstęp i cele:** W pracy przedstawiono pojęcie gazu doskonałego i półdoskonałego. Podano prawa Boyle'a-Mariotte'a, Gay Lussaca-Charlesa, Avogadra. Pokazano równania stanu gazu doskonałego. Omówiono ciepło właściwe, energię wewnętrzną i entalpię dla gazów doskonałych i półdoskonałych. Przedstawiono pojęcie mieszaniny gazów doskonałych i półdoskonałych. Podano prawo Daltona i Leduca. Opisano udział masowy kilogramowy, molowy i objętościowy oraz ciśnienie cząstkowe, stałą gazową mieszaniny gazów, gęstość i masę molową mieszaniny. Podano zależności między udziałem objętościowym a masowym.

**Materiał i metody:** Materiał stanowią źródła z literatury z zakresu termodynamiki. W pracy zastosowano metodę analizy teoretycznej.

**Wyniki:** Rezultatem analizy jest opracowanie i podanie wzorów opisujących równanie stanu gazu doskonałego, ciepło właściwe oraz energię wewnętrzną gazów doskonałych i półdoskonałych. W pracy również opracowano wzory dotyczące mieszanin gazów doskonałych i półdoskonałych.

**Wniosek:** Pojęcie gazu doskonałego wprowadzono w celu uproszczenia analizy zachowań gazów i par rzeczywistych.

**Słowa kluczowe:** Gaz doskonały, gaz półdoskonały, właściwości gazu doskonałego i gazu półdoskonałego, równanie stanu gazu doskonałego, ciepło właściwe, energia wewnętrzna, entalpia, mieszaniny gazów.

(Otrzymano: 10.01.2016; Zrecenzowano: 20.01.2016; Zaakceptowano: 30.01.2016)

## PROPERTIES OF PERFECT AND SEMI-PERFECT GASES

### Abstract

**Introduction and aim:** The paper presents the concept of the perfect and semi-perfect gas. Have been given the rights of Boyle-Mariotte, Gay Lussac-Charles and Avogadro. The perfect gas law has been shown in the paper. Has been discussed the specific heat, internal energy and enthalpy for iperfect and semi-perfect gases. The paper presents the concept of a mixture of perfect and semi-perfect gases. The right of Dalton and Leduc have been presented in this paper. In the considerations has been described pound mass, molar and volume participation. Also has been shown a partial pressure, gas constant of the gas mixture, density and molar mass of the mixture. Has been given the relationship between volume and mass participation.

**Material and methods:** Material covers some sources based on the literature in the field of thermodynamics. The method of theoretical analysis has been shown in the paper.

**Results:** The result of the analysis is the elaboration and presenting some formulas which describe the equation of perfect gas, specific heat and internal energy of perfect and semi-perfect gases. In the study also gives some formulas for the perfect and semi-perfect gas mixtures.

**Conclusion:** The concept of a perfect gas was introduced to simplify the analysis of the behavior of real gases and vapors.

**Keywords:** Perfect gas, semi-perfect gas, properties of perfect gas and semi-perfect gas, equation of state of an ideal gas, specific heat, internal energy, enthalpy, the gas mixture.

(Received: 10.01.2016; Revised: 20.01.2016; Accepted: 30.01.2016)

## 1. Pojęcie gazu doskonałego i półdoskonałego

Według teorii kinetycznej, gaz jest to zbiór bardzo małych cząsteczek, będących w ciągłym ruchu. Cząsteczki te zderzają się między sobą oraz ze ściankami zbiornika wskutek czego ciągle zmieniają się ich wartości prędkości oraz kierunki ruchu. Ponadto wykonują ruchy rotacyjne (obrotowe) i oscylacyjne (tzn. drgają atomy w cząsteczce). Cząsteczki posiadają określoną objętość własną i zachodzi między nimi wzajemne oddziaływanie sił.

Pojęcie *gazu doskonałego* wprowadzono w celu uproszczenia analizy zachowań gazów i par rzeczywistych. W pewnych określonych, tzn. umiarkowanych warunkach, wyniki obliczeń uzyskane dla gazów doskonałych są takie same jak dla czynników rzeczywistych. Badania wykazały, że czynniki występujące w technice cieplnej, takie jak powietrze, spaliny oraz gazy jednorodne przy ciśnieniach do  $2\div 3$  MPa oraz temperaturach do kilkuset stopni mogą być traktowane jak doskonałe. Górne granice tych wartości ciśnienia i temperatury zależą od wymaganej dokładności wyników. W przypadku par, a szczególnie pary wodnej, możliwość traktowania ich jak gazów doskonałych jest znacznie ograniczona.

Gaz doskonały spełnia następujące założenia:

- cząsteczki są traktowane jak punkty materialne, więc objętość wszystkich cząsteczek jest pomijana w całkowitej objętości zajmowanej przez gaz,
- nie istnieją siły międzycząsteczkowe,
- cząsteczki podlegają prawom zderzenia kul idealnie sprężystych,
- w cząsteczkach (dot. wieloatomowych) nie występują drgania atomów,
- ciepło właściwe jest stałe,
- energia rozkłada się równomiernie we wszystkich stopniach swobody (zasada ekwiparycji energii).

Gazy spełniające powyższe warunki zachowują się zgodnie z prawami ustalonymi na podstawie przeprowadzonych doświadczeń.

### • Prawo Boyle'a-Mariotte'a

Według tego prawa, przy stałej temperaturze, iloczyn ciśnienia i objętości właściwej w dowolnym stanie jest stały, tzn. [1]-[4]

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = \text{const.} \quad (1)$$

### • Prawo Gay Lussaca-Charlesa

Prawo to określa wpływ temperatury na zmianę ciśnienia i objętości właściwej gazu [1]-[4]:

$$p = p_0(1 + \alpha_p t) \quad \text{dla } v = \text{const.}, \quad (2)$$

$$v = v_0(1 + \alpha_v t) \quad \text{dla } p = \text{const.} \quad (3)$$

gdzie  $p_0$  i  $v_0$  oznaczają ciśnienie i objętość właściwą w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_p = 1/273$  współczynnik ściśliwości gazu,  $\alpha_v = 1/273$  współczynnik rozszerzalności objętościowej.

Na podstawie równań (2) i (3) można otrzymać zależności wiążące ze sobą parametry gazu w dwóch różnych stanach:

- przy jednakowej objętości właściwej, tzn.  $v_1 = v_2$ :

$$p_1 = p_0(1 + \alpha_p t_1), \quad (4)$$

$$p_2 = p_0(1 + \alpha_p t_2). \quad (5)$$

Po podzieleniu stronami równości (4) i (5) otrzymujemy:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1 + \alpha_p t_1}{1 + \alpha_p t_2} = \frac{1 + \frac{t_1}{273}}{1 + \frac{t_2}{273}} = \frac{273 + t_1}{273 + t_2}, \quad (6)$$

a ponieważ  $273 + t = T$ , to

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (7)$$

➤ postępując analogicznie, gdy  $p_1 = p_2$ , z równania (3) otrzymano zależność:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (8)$$

#### • Prawo Avogadra

Prawo Avogadra głosi, że w jednakowych objętościach dowolnych gazów zawarta jest taka sama liczba cząsteczek  $N$ , jeśli ciśnienia i temperatury są jednakowe. Na podstawie tego prawa uzyskuje się pewne zależności, które mają duże znaczenie w termodynamice.

Stosunek mas dwóch dowolnych gazów doskonałych

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{N_1 M_1}{N_2 M_2}. \quad (9)$$

Jeżeli masy tych gazów zajmują jednakowe objętości oraz ciśnienia i temperatury są sobie równe, to zgodnie z prawem Avogadra liczby cząsteczek w obu objętościach są jednakowe, tj.  $N_1 = N_2$  wówczas [1]-[4]:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}. \quad (10)$$

Masy można zastąpić zależnościami:

$$m_1 = V\rho_1, \quad (11)$$

$$m_2 = V\rho_2 \quad (12)$$

i otrzyma się

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}. \quad (13)$$

Zastępując gęstość objętością właściwą, według zależności

$$v = \frac{1}{\rho} \quad (14)$$

można napisać

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad (15)$$

lub

$$M_1 v_1 = M_2 v_2 = V_M. \quad (16)$$

Wielkość  $V_M$  przedstawia objętość zajmowaną przez 1 kmol gazu i dla wszystkich gazów jest jednakowa w takich samych warunkach. W warunkach normalnych fizycznych objętość molowa dowolnego gazu wynosi:

$$V_M = 22,4135; \quad [V_M] = [m^3 / kmol]. \quad (17)$$

W warunkach normalnych technicznych (wg ISO)

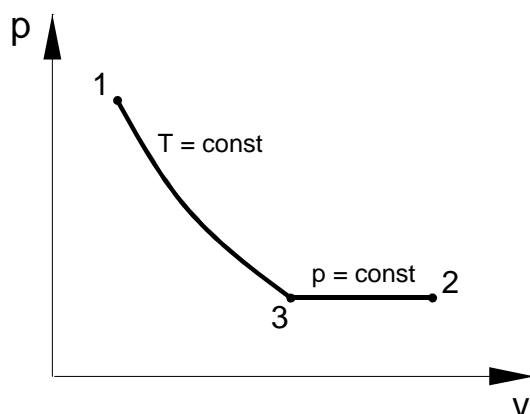
$$V_{Mt} = 22,7106; \quad [V_{Mt}] = [m^3 / kmol]. \quad (18)$$

Gaz doskonały w którym uwzględnia się zmianę ciepła właściwego w zależności od temperatury nazwano *gazem półdoskonałym*.

Ciepło właściwe gazu związane jest z intensywnością drgań atomów w cząsteczkach, która zależna jest od temperatury. Stąd wynika wniosek, że ciepło właściwe gazów jednoatomowych nie zależy od temperatury tzn. jest stałe dla danego gazu.

## 2. Równanie stanu gazu doskonałego

Stan termodynamiczny gazu określany jest pewną ilością parametrów termodynamicznych. W przemianach występujących w technice, jak wykazuje doświadczenie, stan termodynamiczny opisywany jest w stopniu wystarczającym za pomocą ciśnienia, temperatury i objętości właściwej. Można wykazać, że istnieje ścisła zależność między tymi parametrami w różnych stanach przemiany. Przemiana pokazana na rysunku 1 przebiega najpierw przy stałej temperaturze, następnie przy stałym ciśnieniu.



Rys. 1. Przebieg przemian przy wyprowadzaniu równania stanu gazów doskonałych

Źródło: Opracowanie Autora

Fig. 1. The course of transformation in deriving the equation of state for ideal gases

Source: Elaboration of the Author

Korzystając z warunku (1) prawa Boyle'a-Mariotte'a można napisać dla przemiany 1-3 [1]-[4]:

$$p_1 v_1 = p_3 v_3, \quad (19)$$

a dla przemiany 2-3 według wyrażenia (5) prawa Gay Lussaca [1]-[4]:

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{T_2}{T_3}. \quad (20)$$

Po wyznaczeniu z powyższego równania  $v_3$  i podstawieniu do poprzedniego

$$p_1 v_1 = p_3 v_2 \frac{T_3}{T_2}. \quad (21)$$

Ponieważ

$$p_3 = p_2, \quad (22)$$

$$T_3 = T_1, \quad (23)$$

a po odpowiednich podstawieniach otrzymano ostateczną zależność:

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{p v}{T} = \text{const.} \quad (24)$$

Dla dowolnego stanu określonego rodzaju gazu, wyrażenie (24) jest wielkością stałą i zostało nazwane *stałą gazową* oraz oznaczone literą R:

$$R = \frac{p v}{T}, \quad [R] = \left[ \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]. \quad (25)$$

lub

$$p v = R T. \quad (26)$$

Jest to równanie stanu gazu doskonałego nazwane równaniem Clapeyrona, dla 1 kg gazu. Dla masy m kg gazu równanie (26) ma postać:

$$p v m = m R T. \quad (27)$$

Ponieważ

$$v m = V \quad (28)$$

tzn. całkowitą objętością zajmowaną przez m kg gazu otrzymamy:

$$p V = m R T. \quad (29)$$

W przypadku, gdy masa gazu jest równa 1 kmol tj.  $m=M$ , to wówczas  $V = V_M$ , a równanie stanu gazu ma następującą postać:

$$p V_M = M R T. \quad (30)$$

Przy określonych wartościach p i T objętość  $V_M$  ma jednakową wartość dla wszystkich rodzajów gazów, więc iloczyn MR jest również wartością stałą niezależną od rodzaju gazu:

$$M R = B. \quad (31)$$

Stałą B nazwano uniwersalną stałą gazową a jej wartość wynosi:

$$B = 8314,3; \quad [B] = \left[ \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right]. \quad (32)$$

Równanie stanu dla 1 kmola dowolnego gazu ostatecznie ma postać:

$$p V_M = B T. \quad (33)$$

Z zależności (31) można łatwo określić wartość stałej indywidualnej gazowej R znając rodzaj substancji a tym samym masę molową:

$$R = \frac{B}{M}. \quad (34)$$

Równanie stanu gazu dla n kilomoli będzie następujące:

$$p V = n M R T = n B T. \quad (35)$$

Wielkość V w równaniu (35) przedstawia objętość równą  $n V_M$ .

### 3. Ciepło właściwe gazów doskonałych i półdoskonałych

Ciepło wymieniane z otoczeniem podczas przemiany może być wyznaczone dwoma sposobami:

- z bilansu energetycznego, jeśli znane są zmiana energii wewnętrznej  $U$  oraz praca  $L$ ,
- na podstawie znajomości zmiany temperatury układu. W tym sposobie musi być znany współczynnik proporcjonalności między przyrostem temperatury a ilością ciepła wymienionego.

Ten współczynnik proporcjonalności nazywa się pojemnością cieplną układu:

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (36)$$

Pojemność cieplna 1 kg masy substancji nazywa się ciepłem właściwym.

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} = \frac{dq}{dT}, \quad [c] = \left[ \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]. \quad (37)$$

Wartość ciepła właściwego zależy od rodzaju gazu i warunków przemiany. W termodynamice technicznej posługujemy się dwoma rodzajami ciepła właściwego:

- ciepło właściwe przy stałej objętości

$$c_v = \frac{dq_v}{dT}, \quad (38)$$

- ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu

$$c_p = \frac{dq_p}{dT}. \quad (39)$$

Ciepło właściwe może być również odniesione do ilości substancji równej 1 kilomol i wynosi:

$$c_{pM} = Mc_p, \quad (40)$$

oraz

$$c_{vM} = Mc_v. \quad (41)$$

W termodynamice częste zastosowanie ma stosunek ciepł właściwych:

$$\frac{c_p}{c_v} = \kappa. \quad (42)$$

Wartość ciepła właściwego molowego oraz współczynnika  $\kappa$ , nazywanego też wykładnikiem  $\kappa$ , zależy od liczby atomów w cząsteczce. W wyniku doświadczeń ustalono wartości tych wielkości.

- gazy jednoatomowe

$$Mc_v = \frac{3}{2}B, \quad (43)$$

$$Mc_p = \frac{5}{2}B, \quad (44)$$

$$\kappa = \frac{5}{3} = 1,67. \quad (45)$$

- gazy dwuatomowe

$$Mc_v = \frac{5}{2}B, \quad (46)$$

$$Mc_p = \frac{7}{2}B, \quad (47)$$

$$\kappa = \frac{7}{5} = 1,4. \quad (48)$$

➤ gazy trójatomowe

$$Mc_v = \frac{6}{2}B, \quad (49)$$

$$Mc_p = \frac{8}{2}B, \quad (50)$$

$$\kappa = 1,33. \quad (51)$$

Z powyższego widać, że wartość ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu jest zawsze większa niż przy stałej objętości, tzn.

$$\frac{c_p}{c_v} > 1. \quad (52)$$

Przy stałym ciśnieniu, ciepła właściwe  $c_p$  i  $c_v$  gazów dwu i wieloatomowych zwiększają się przy wzroście temperatury a gazów jednoatomowych są stałe. Stosunek ciepła właściwych  $\kappa$  gazów wieloatomowych maleje ze wzrostem temperatury. Można wykazać, że między ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu i ciepłem właściwym przy stałej objętości, a stałą gazową zachodzi zależność:

$$c_p - c_v = R, \quad (53)$$

$$Mc_p - Mc_v = MR = B. \quad (54)$$

oraz, na przykład, dla gazu dwuatomowego

$$\frac{7}{2}B - \frac{5}{2}B = B. \quad (55)$$

Ciepło właściwe gazów półdoskonałych jest funkcją temperatury  $t$  i może być obliczone z zależności:

$$c_p = a + bt + ct^2 + \dots \quad (56)$$

Wartości współczynników  $a$ ,  $b$ ,  $c$  zamieszczone są w wydawnictwach dotyczących termodynamiki. Dla gazu półdoskonałego słuszna jest również zależność (53) co pozwala określić wartość  $c_v$  dla określonego rodzaju gazu. W praktyce wygodnie jest posługiwać się średnim ciepłem właściwym dla rozpatrywanego zakresu temperatur, którego wartości podawane są w tablicach. Średnią wartość ciepła właściwego podaje się w następujący sposób, np.  $\bar{c}_v \Big|_{t_1}^{t_2}$ ,  $[\bar{c}_v] = [\text{kJ/kg} \cdot \text{K}]$ .

Jeżeli znana jest zależność między ciepłem właściwym a temperaturą  $c_v = f(t)$ , wówczas średnie ciepło właściwe można wyznaczyć w następujący sposób:

$$\bar{c}_v = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_v dt}{t_2 - t_1}. \quad (57)$$

W taki sam sposób może być obliczone  $c_p$ .

#### 4. Energia wewnętrzna i entalpia gazów doskonałych i półdoskonałych

Doświadczenia Joule'a i innych badaczy dowiodły, że energia wewnętrzna oraz entalpia gazów doskonałych i półdoskonałych są funkcjami tylko temperatury, natomiast entalpia gazu rzeczywistego zależy również od ciśnienia. Korzystając z równań pierwszej zasady termodynamiki dla układów zamkniętych i otwartych można wyprowadzić wzory do obliczania wyżej wymienionych wielkości. W zagadnieniach technicznych przeważnie wymagana jest znajomość przyrostu energii wewnętrznej lub entalpii gazu.

W przemianie o stałej objętości właściwej, tzn. gdy

$$dv = 0, \quad (58)$$

ciepło wymiany wynosi

$$dq_v = c_v dT, \quad (59)$$

a równanie I zasady termodynamiki dla układów zamkniętych przyjmie postać:

$$du = dq_v = c_v dT, \quad (60)$$

gdyż

$$pdv = 0. \quad (61)$$

Przyrost energii wewnętrznej wyniesie:

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v (T_2 - T_1). \quad (62)$$

Wyznaczając z zależności

$$c_p - c_v = R \quad (63)$$

oraz

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (64)$$

wielkość

$$c_v = \frac{R}{\kappa - 1} \quad (65)$$

oraz korzystając z równania stanu gazu

$$RT = pv \quad (66)$$

otrzymano

$$u_2 - u_1 = \frac{1}{\kappa - 1} R(T_2 - T_1) = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{\kappa - 1}. \quad (67)$$

W zastosowaniach technicznych zwykle określa się przyrost energii wewnętrznej od umownego poziomu zerowego ( $u_1 = 0$ ), który przeważnie odpowiada temperaturze  $t_1 = 0^\circ\text{C}$ , tj.  $T_1 = 273 \text{ K}$ . Przy takim założeniu, zależność (62) ulegnie uproszczeniu do postaci:

$$u = c_v t \quad (68)$$

gdyż różnica

$$T_2 - 273 = t_2 - 0 = t. \quad (69)$$



W przypadku gazu półdoskonałego ( $c_v = f(T)$ ), stałe ciepło właściwe we wzorze (68) należy zastąpić średnim ciepłem właściwym, więc

$$u = \bar{c}_v \Big|_0^t \cdot t. \quad (70)$$

Postępując analogicznie, można wyprowadzić zależności do obliczania entalpii w przemianie o stałym ciśnieniu, tzn. gdy  $dp = 0$ . Z drugiej postaci równania I zasady termodynamiki otrzyma się dla gazu doskonałego zależność:

$$di = dq_p = c_p dT. \quad (71)$$

Przyrost entalpii ma postać:

$$i_2 - i_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p (T_2 - T_1). \quad (72)$$

Po odpowiednich podstawieniach otrzymujemy:

$$i_2 - i_1 = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R (T_2 - T_1) = \frac{\kappa}{\kappa - 1} (p_2 v_2 - p_1 v_1) = \kappa (u_2 - u_1). \quad (73)$$

Ponadto z równania definicyjnego entalpii, tj.

$$i = u + pv = u + RT \quad (74)$$

wynika zależność

$$i_2 - i_1 = u_2 - u_1 + R(T_2 - T_1). \quad (75)$$

Przy założeniu, że w temperaturze  $t_1 = 0^\circ\text{C}$  entalpia  $i_1 = 0$  wzór (72) przyjmie postać:

$$i = c_p t, \quad (76)$$

a dla gazu półdoskonałego:

$$i = \bar{c}_p \Big|_0^t \cdot t. \quad (77)$$

## 5. Mieszanki gazów doskonałych i półdoskonałych

Mieszanki różnych rodzajów gazów spotyka się dość często. Przykładem mogą być powietrze lub spaliny. Gazy mają tę właściwość, że łatwo mieszają się ze sobą i po odpowiednio długim czasie wskutek dyfuzji mieszaniny mają jednorodny skład.

*Prawo Daltona* głosi, że każdy ze składników mieszaniny gazów doskonałych lub półdoskonałych zachowuje się tak, jakby sam zajmował całą objętość i wywiera ciśnienie indywidualne nazwane ciśnieniem cząstkowym  $p_i$ . Wobec tego całkowite ciśnienie mieszaniny w zbiorniku jest sumą ciśnień cząstkowych poszczególnych gazów:

$$p = \sum_i p_i. \quad (78)$$

Natomiast *prawo Leduca* twierdzi, że objętość mieszaniny gazów doskonałych i półdoskonałych jest sumą objętości jego składników, występujących oddzielnie pod ciśnieniem  $i$  w temperaturze mieszaniny:

$$V = \sum_i V_i. \quad (79)$$

W zastosowaniu do gazów rzeczywistych są odstępstwa, przy czym większe błędy dotyczą prawa Daltona niż prawa Leduca.

Do określenia ilości poszczególnych gazów w mieszaninie służą udziały:

➤ *Udział masowy kilogramowy*

$$g_i = \frac{m_i}{m}. \quad (80)$$

Suma udziałów masowych jest równa jedności:

$$\sum_i g_i = 1. \quad (81)$$

➤ *Udział masowy molowy*

$$z_i = \frac{n_i}{n}, \quad (82)$$

$$\sum_i z_i = 1. \quad (83)$$

➤ *Udział objętościowy*

$$f_i = \frac{V_i}{V}, \quad (84)$$

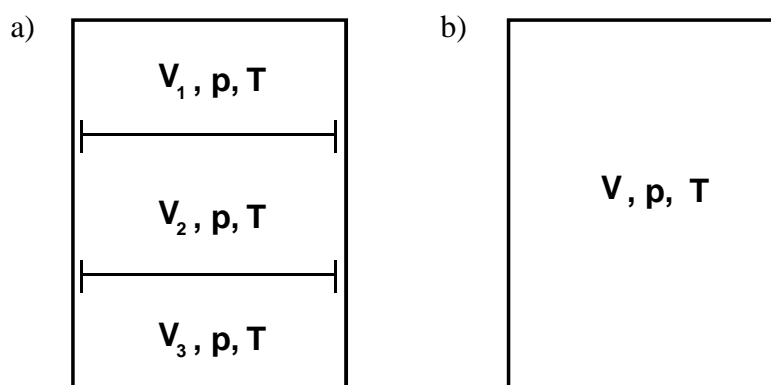
$$\sum_i f_i = 1. \quad (85)$$

W przypadku gazów rzeczywistych nie zawsze suma udziałów objętościowych jest równa 1.

Korzystając z praw Daltona i Leduca oraz definicji udziałów można wyprowadzić zależności do określania różnych wielkości dotyczących mieszanin:

➤ *Ciśnienie cząstkowe*

Na rysunku 2 przedstawiono parametry gazów w zbiorniku przed i po zmieszaniu.



Rys. 2. Parametry gazów w zbiorniku:

a) – przed zmieszaniem, b) – po usunięciu przesuwanych przegród

Źródło: Opracowanie Autora

Fig. 2. Parameters of gas in the tank:

a) – before mixing, b) – after removal of the sliding baffles

Source: Elaboration of the Author

Równanie stanu gazu dla składnika „i”:

◇ przed zmieszaniem (Rys. 2a):

$$pV_i = m_i R_i T. \quad (86)$$

◇ po zmieszaniu (Rys. 2b):

$$p_i V = m_i R_i T. \quad (87)$$

Po przyrównaniu lewych stron powyższych wyrażeń otrzymano:

$$pV_i = p_i V, \quad (88)$$

z tego

$$p_i = \frac{V_i}{V} p = r_i p. \quad (89)$$

➤ *Stała gazowa mieszaniny gazów*

W wyniku zsumowania równań (87) dotyczących wszystkich gazów mieszaniny otrzymamy:

$$\sum_i p_i V = \sum_i m_i R_i T. \quad (90)$$

Po wyniesieniu stałych V i T przed znak sumowania

$$V \sum_i p_i = T \sum_i m_i R_i. \quad (91)$$

Ponieważ

$$\sum_i p_i = p \quad (92)$$

oraz

$$\sum_i m_i R_i = m R_m. \quad (93)$$

równanie stanu dla mieszaniny gazów ma postać

$$pV = m R_m T. \quad (94)$$

Z zależności (93) można wyznaczyć stałą gazową mieszaniny:

$$R_m = \frac{\sum_i m_i R_i}{m} = \sum_i g_i R_i. \quad (95)$$

➤ *Gęstość mieszaniny*

$$\rho_m = \frac{m}{V} = \frac{m_1 + m_2 + \dots}{V} = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \dots}{V}. \quad (96)$$

Po podzieleniu przez V

$$\rho_m = \rho_1 \frac{V_1}{V} + \rho_2 \frac{V_2}{V} + \dots = \rho_1 r_1 + \rho_2 r_2 + \dots = \sum_i \rho_i r_i. \quad (97)$$

gdzie  $\rho_1, \rho_2$  są gęstościami składników przy całkowitym ciśnieniu p oraz temperaturze T mieszaniny.

➤ *Masa molowa mieszaniny gazów*

Ponieważ według zależności (13) masy molowe są proporcjonalne do ich gęstości można na podstawie analogii z zależnością (94) napisać:

$$M_m = \sum_i M_i r_i. \quad (98)$$

Prawo Avogadro dla mieszaniny ma postać:

$$M_m R_m = B. \quad (99)$$

a 1 kmol mieszaniny zajmuje objętość molową  $V_{M_m}$ .

➤ *Zależność między udziałem objętościowym a masowym*

Po podzieleniu równości (87) stronami przez równość (94) otrzymamy:

$$\frac{pV_i}{pV} = \frac{m_i R_i T}{m R_m T}, \quad (100)$$

a po uproszczeniu

$$\frac{V_i}{V} = \frac{m_i}{m} \cdot \frac{R_i}{R_m}. \quad (101)$$

Ostatecznie

$$r_i = g_i \frac{R_i}{R_m} \quad (102)$$

lub

$$g_i = r_i \frac{R_m}{R_i}. \quad (103)$$

Korzystając z zależności (31), po podstawieniu wyrażen na stałą gazową  $R$  do równania (103) otrzyma się inny związek do przeliczania udziałów:

$$g_i = r_i \frac{M_i}{M_m}. \quad (104)$$

➤ *Ciepło właściwe mieszaniny*

Ciepło właściwe 1 kg mieszaniny gazów określa się w następujący sposób:

$$u_m = c_{v_m} t = \sum_i g_i u_i = \sum_i g_i c_{v_i} t = t(g_1 c_{v_1} + g_2 c_{v_2} + \dots), \quad (105)$$

$$\text{skąd} \quad c_{v_m} = g_1 c_{v_1} + g_2 c_{v_2} + \dots = \sum_i g_i c_{v_i}, \quad (106)$$

$$c_{p_m} = g_1 c_{p_1} + g_2 c_{p_2} + \dots = \sum_i g_i c_{p_i}. \quad (107)$$

Ciepła właściwe odniesione do jednostki objętości:

$$C_{p_m} = \sum_i r_i C_{p_i}, \quad (108)$$

lub

$$C_{v_m} = \sum_i r_i C_{v_i}. \quad (109)$$

## 6. Wniosek

Pojęcie gazu doskonałego wprowadzono w celu uproszczenia analizy zachowań gazów i par rzeczywistych.

## Literatura

- [1] Ochęduszek S.: *Termodynamika stosowana*. Warszawa: WNT, 1974.
- [2] Staniszewski B.: *Termodynamika*. Warszawa: PWN, 1986.
- [3] Szargut J.: *Termodynamika*. Warszawa: PWN, 2000.
- [4] Wiśniewski S.: *Termodynamika techniczna*. Warszawa: WNT, 1999.