Roztwory gazów doskonałych

Udziały składników

Udział kilogramowy

$$g_i = \frac{m_i}{m} \tag{1}$$

gdzie: m_i – ilość kilogramów składnika o numerze i; m – ilość kilogramów roztworu

Udział molowy

$$z_i = \frac{n_i}{n} \tag{2}$$

Udział objętościowy

$$r_i = \left(\frac{V_i}{V}\right)_{p,T} \tag{3}$$

Udział objętościowy jest równy ilorazowi ilości umownych metrów sześciennych składnika przez ilość umownych metrów sześciennych roztworu, gdzie warunki umowne określają ciśnienie *p* oraz temperatura *T*.

Z termicznego równania stanu

$$V_i = \frac{n_i(MR)T}{p} \tag{4a}$$

$$V = \frac{n(MR)T}{p} \tag{4b}$$

Podstawiamy prawe strony równań (4a) i (4b) do prawej strony równania (3)

$$r_i = \frac{\dfrac{n_i(MR)T}{p}}{\dfrac{n(MR)T}{p}} = \frac{n_i}{n} = z_i \tag{5}$$

Udziały objętościowe są równe udziałom kilomolowym, co wynika bezpośrednio z prawa Avogadra i definicji umownego metra sześciennego.

$$m = \sum_{i=1}^{k} m_i \tag{6a}$$

gdzie *k* jest liczbą składników roztworu.

(6a)/*m*

$$1 = \sum_{i=1}^{k} \frac{m_i}{m} = \sum_{i=1}^{k} g_i \tag{6b}$$

$$n = \sum_{i=1}^{k} n_i \tag{7a}$$

(7a)/*n*

$$1 = \sum_{i=1}^{k} \frac{n_i}{n} = \sum_{i=1}^{k} z_i \tag{7b}$$

Na mocy (5) również

$$\sum_{i=1}^{k} r_i = 1 \tag{8}$$

WNIOSEK: suma udziałów wszystkich składników jest równa jedności.

Prawo Daltona

$$p_i V = n_i (MR) T \tag{9}$$

Ciśnienie cząstkowe (składnikowe) p_i jest to ciśnienie jakie wywierałby sam składnik nr *i* na ścianki naczynia o objętości *V*, gdyby byłoby go n_i [kmol], a jego temperatura wynosiłaby *T*.

$$pV = n(MR)T \tag{10}$$

Równanie (9) dzielimy stronami przez równanie (10). Otrzymujemy

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = z_i \tag{11}$$

Z (11)

$$p_i = pz_i \tag{12}$$

$$\sum_{i=1}^{k} z_i = \sum_{i=1}^{k} \frac{p_i}{p} = 1 \tag{13}$$

$$\boxed{p = \sum_{i=1}^{k} p_i} \qquad \text{PRAWO DALTONA} \tag{14}$$

Zastępcza masa cząsteczkowa (molowa)

$$nM = m = \sum_{i=1}^{k} m_i = \sum_{i=1}^{k} n_i M_i \tag{15}$$

(15)/*n*

$$M = \sum_{i=1}^{k} z_i M_i \tag{16}$$

Z równania (16) wynika, że zastępcza masa cząsteczkowa ma wartość zawartą pomiędzy największa i najmniejszą wartością M_i dla danego roztworu. Np.: powietrze będące roztworem azotu M_{N2} = 28 i tlenu M_{O2} = 32 ma zastępczą masę cząsteczkową równą 29. Analogiczna reguła ma zastosowanie do zastępczej stałej gazowej oraz do zastępczych ciepeł właściwych.

Zastępcza indywidualna stała gazowa

Dla całego roztworu

$$pV = mRT \tag{17}$$

Dla *i*-tego składnika

$$p_i V = m_i R_i T \tag{18}$$

Sumujemy równania (18) napisane dla wszystkich składników (jest ich *k*)

$$V\sum_{i=1}^{k} p_i = T\sum_{i=1}^{k} m_i R_i \tag{19}$$

Z porównania równań (17) i (19) wynika, że

$$mR = \sum_{i=1}^{k} m_i R_i \tag{20}$$

Po podzieleniu równania (20) przez ilość substancji w kg, *m*, dostajemy

$$R = \sum_{i=1}^{k} g_i R_i \tag{21}$$

Przeliczanie udziałów

Udziały kilogramowe na molowe

$$z_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i (M_i R_i)}{n(MR)} = \frac{m_i R_i}{mR} = \frac{g_i R_i}{R} = \frac{g_i R_i}{\sum_{i=1}^{k} g_i R_i} \tag{22}$$

Udziały molowe na kilogramowe

$$g_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i M_i}{nM} = \frac{z_i M_i}{M} = \frac{z_i M_i}{\sum_{i=1}^{k} z_i M_i} \tag{23}$$

Gęstość roztworu gazów doskonałych

Z definicji

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{24}$$

Z termicznego równania stanu

$$\rho = \frac{p}{RT} \tag{25}$$

gdzie *p* jest ciśnieniem całkowitym, a *R* zastępczą indywidualną stałą gazową roztworu. Gęstość składnika w roztworze

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} = \frac{p_i}{R_i T} \tag{26}$$

$$m = \sum_{i=1}^{k} m_i \tag{27}$$

(27)/V

$$\rho = \sum_{i=1}^{k} \rho_i \tag{28}$$

Zastępcze ciepło właściwe

Ciepło pochłonięte przez roztwór jest równe sumie ciepeł pochłoniętych przez poszczególne składniki roztworu.

$$Q = \sum_{i=1}^{k} Q_i \tag{29}$$

$$mc\Delta T = \sum_{i=1}^{k} m_i c_i \Delta T \tag{30a}$$

lub

$$n(Mc)\Delta T = \sum_{i=1}^{k} n_i (Mc)_i \Delta T \tag{30b}$$

lub

$$V_u C\Delta T = \sum_{i=1}^{k} V_{ui} C_i \Delta T \tag{30c}$$

Po podzieleniu równania (30a) przez $(m\Delta T)$ otrzymujemy

$$c = \sum_{i=1}^{k} \frac{m_i}{m} c_i = \sum_{i=1}^{k} g_i c_i \quad \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] \tag{31}$$

Analogicznie z równań (30b) oraz (30c) odpowiednio dostajemy

$$(Mc) = \sum_{i=1}^{k} z_i (Mc)_i \quad \left[\frac{J}{kmol \cdot K} \right] \tag{32}$$

$$C = \sum_{i=1}^{k} r_i C_i \quad \left[\frac{J}{um^3 \cdot K} \right] \tag{33}$$

Zastępczy wykładnik izentropy

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{(Mc_p)}{(Mc_v)} = \frac{C_p}{C_v} \tag{34}$$

gdzie zastępcze ciepła właściwe przy stałym ciśnieniu i stałej objętości można obliczać ze wzorów (31) – (33).