Міністерство освіти і культури України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

# ТЕРМОДИНАМІКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ СИНТЕЗУ МАТЕРІАЛІВ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до вивчення розділу
“Основні закони термодинаміки” дисципліни
“Термодинаміка технологічних процесів синтезу матеріалів”
для студентів усіх форм навчання
напряму підготовки 6.0901 “Інженерне матеріалознавство”

Затверджено Методичною радою НТУУ «КПІ»

Київ
«Політехніка»
2007

Термодинаміка технологічних процесів синтезу матерілів: Метод. вказівки до вивчення розділу “Основні закони термодинаміки” дисципліни для студ. усіх форм навчання напряму підготовки 6.0901 “Інженерне матеріалознавство” / Уклад. Л. О. Бірюкович, В. Ю. Олікер – К.: ІВЦ “Видавництво «Політехніка»”, 2007. – 24 с.

Гриф надано Методичною радою НТУУ «КПІ»
(Протокол № 10 від 21.06.2007 р.)

Н а в ч а л ь н е  в и д а н н я

# ТЕРМОДИНАМІКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ СИНТЕЗУ МАТЕРІАЛІВ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до вивчення розділу
“Основні закони термодинаміки” дисципліни
“Термодинаміка технологічних процесів синтезу матеріалів”
для студентів усіх форм навчання
напряму підготовки 6.0901 “Інженерне матеріалознавство”

Укладач Бірюкович Ліна Олегівна, канд. тех. наук, доц.
Олікер Валерій Юхимович, док. тех. наук, ст. наук. спів.

Відповідальний редактор А.М.Степанчук, канд.. техн. наук, проф.

Рецензент О.Ф.Алексєєв, канд. хім. наук, доц.

## ЗМІСТ

Вступ ..... 4
Перший закон термодинаміки ..... 5
Термохімія як розділ термодинаміки..... 10
Другий закон термодинаміки ..... 17
Третій закон термодинаміки ..... 22

Список літератури ..... 24

# ВСТУП

Термодинаміка спочатку сформувалась як вчення про основи теорії теплового двигуна. Слово “термодинаміка” походить від двох грецьких слів: therme – теплота, жар і dynamikos – силовий.

Часом народження термодинаміки як особливої, самостійної науки варто вважати 1824 рік, коли з’явилися записки молодого французького інженера Саді Карно (1796 – 1832) “ Про рушійну силу вогню і про машини, здатні розвивати цю силу “. У цьому невеликому за обсягом дослідженні міститься ряд значних висновків термодинаміки. Деякі з результатів, що отримав Карно, розробяючи основи теорії теплового двигуна, мають фундаментальне значення для термодинаміки в цілому.

Термодинаміка – це фундаментальна наука про основну форму існування матерії – енергію, що обумовлює все різноманіття явищ у природі.

Зараз методами термодинаміки з великим успіхом користуються для вивчення таких несхожих за своєю фізичною природою явищ, як, наприклад, хімічні і фазові перетворення, робота гальванічного елемента, магнітометричний ефект, капілярний ефект, процеси випромінювання і навіть процеси роботи головного мозку.

Методи термодинаміки дозволяють установити співвідношення між дуже різнорідними фізичними величинами. Це пояснюється тим, що вона спирається на універсальний закон природи – закон збереження енергії, найбільш загальний закон природознавства. Саме тому термодинаміка охоплює таку велику кількість різноманітних явищ і дозволяє знайти необхідні кількісні зв’язки між різними фізичними величинами, характерними для цих явищ.

Для викладенн теорії в різних дисциплінах користуються двома методами – феноменологічним і статистичним. Феноменологічна теорія оперує поняттями макрофізичної природи (такими, як температура, тиск тощо, що можуть бути безпосередньо виміряні, або обчислені за допомогою виміряних величин) і не розглядає внутрішню молекулярну будову тіл. Статистична теорія, навпаки, оперує поняттями мікрофізичної природи (кількість молекул, їх маса і кінетична енергія т. ін.), що грунтуються на відомих уявленнях про молекулярну чи атомну будову тіла. За допомогою термодинаміки, наприклад, можна контролювати структуру матеріалу без детального знання атомної будови кристалів, оскільки термодинаміка не має потреби у специфічній моделі кристала. Термодинаміка є потужним кількісним методом дослідження найважливіших властивостей матеріалів. Застосовуючи три закони термодинаміки у поєднанні зі звичайним математичним апаратом, можна оцінити різноманітні властивості матеріалів.

Нові науки утворюються на стиці двох різних наук. Термодинаміка не має меж з іншими науками. Вона – їх основа. Грандіозний “будинок” науки і техніки спирається на міцний фундамент – три закони термодинаміки, що визначають як кількість і якість енергії, так і причинність, і спрямованість їх змін.

Сучасний технічний прогрес тісно пов’язаний зі створенням нових твердих конструкційних матеріалів. Успіхи в освоєнні космічного простору, у розвитку ядерної енергії і створенні автоматичних систем керування без широкого застосування твердих конструкційних матеріалів зі спеціальними магнітними, електричними, механічними й оптичними властивостями неможливі. Потреба у твердих матеріалах з унікальною комбінацією властивостей стимулює вивчення твердофазных реакцій, що є основою одержання таких матеріалів.

Кінцевою метою розробення й удосконалення нових матеріалів є не просте одержання нової хімічної сполуки, а створення на її основі матеріалу з певним комплексом структурно-чутливих властивостей. Наприклад, легований оксидом лантану ($La_2O_3$) титанат-цирконат свинцю становить практичний інтерес лише тоді, коли вдається на його основі створити оптично прозорі елементи. Говорячи про ферити, як магнітні елементи пам’яті ЕОМ, зазвичай мають на увазі не просто тверді сполуки певного хімічного складу, а створений на їх основі матеріал зі специфічною керамічною структурою.

Дуже важливо заздалегідь знати, чи відбудеться дана реакція, чи ні, які необхідні для цього температура і тиск, яким має бути склад рівноважної суміші, а отже, і вихід продуктів, яка стійкість речовини за різних умов. Не менш важливі відомості про кількість теплоти, потрібної для нагрівання речовини до визначеної температури, тепловий ефект процесу розчинення, напрям процесу та ін.

Однак, перед тим, як приступити до вивчення термодинаміки твердофазних реакцій, варто розглянути закони класичної термодинаміки.

## ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Усі три закони термодинаміки встановлено з досвіду. Перший закон термодинаміки являє собою окремий випадок закону збереження матерії. Він стверджує, що збільшення внутрішньої енергії $\Delta U$ системи дорівнює різниці між кількостями теплоти $Q$ та роботи $A$, яка виконана системою над навколишнім середовищем, таким чином

$$\Delta U = Q - A. \qquad (1)$$

Важливо вказати тут на умовність знаків. Величина $Q$ позитивна, коли теплота з навколишнього середовища поглинається системою, а величина $A$ – коли відбувається робота системи над навколишнім середовищем.
Для розрахунків рівняння (1) часто виражають у формі нескінченно малих величин. Позначимо нескінченно малі кількості теплоти і роботи відповідно через $\delta Q$ і $\delta A$, тоді зміна внутрішньої енергії $dU$ набуде вигляду:

$$dU = \delta Q - \delta A. \qquad (2)$$

Тобто елементарна зміна внутрішньої енергії є повним диференціалом, і однозначно визначається початковим та кінцевім станами системи і не залежить від шляху проходження процесу. Функції, що однозначно визначають стан системи, називаються функціями стану. Внутрішня енергія $U$ є функцією стану системи.

Теплота і робота таких властивостей не мають, вони є формами передачі енергії і пов'язані з процесом, а не зі станом системи. Позначення $\delta Q$ і $\delta A$ у рівнянні (2) лише вказують на нескінченно малу кількість теплоти і роботи. У двох окремих випадках теплота і робота набувають властивостей функції стану:

$$Q_V = \Delta U_V \ (V = \text{const},\ T = \text{const}); \qquad (3)$$
$$Q_P = \Delta H_P \ (P = \text{const},\ T = \text{const}). \qquad (4)$$

Рівняння (1) – (4) дійсні для будь-яких термодинамічних систем з речовинами у будь-якому агрегатному стані.

## Поняття теплоємності

Теплоємність являє собою одну з найбільш важливих характеристик речовини.

Якщо рівняння першого закону термодинаміки

$$\delta Q = dU + \delta A$$

розділити на $dT$, тобто

$$\frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{\delta A}{dT},$$

то

$$\frac{\delta Q}{dT} = \frac{\delta Q}{dt} = C$$

називається теплоємністю.

Теплоємність показує, яку кількість теплоти в процесі необхідно підвести до тіла для заданого підвищення температури. Величина теплоємності визначається як кількість теплоти (диференційно малої), необхідної для диференційно малої зміни ступеня нагрітості тіла. Це так звана істинна теплоємність.

**Істинна теплоємність** за сталого об'єму та постійного тиску визначається співвідношеннями:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; \qquad C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \tag{5}$$

**Середня теплоємність** $\overline{C}$ в інтервалі температур від $T_1$ до $T_2$ визначається співвідношенням:

$$\overline{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \tag{6}$$

де $Q$ – кількість теплоти, що викликала зміну температури від $T_1$ до $T_2$.

Розрізняють мольну (атомну) і питому теплоємність.

Одиниці теплоємностей:

мольної $C$ = Дж/(моль·град) = *25* Дж/(моль· град) = $C$v ≈ *3R*;

питомої $C$ = Дж/(г· град).

Залежність теплоємності від температури для практичних розрахунків виражають зазвичай емпіричними (інтерполяційними) формулами у вигляді степеневих рядів від температури:

$$C_P = a + bT + cT^2 + dT^3. \tag{7}$$

або

$$C_P = a + bT + c'T^{-2}, \tag{8}$$

де *a, b, c, c′, d* – емпіричні коефіцієнти, дійсні для цього інтервалу температур.

Для визначення середньої теплоємності за істинною користуються співвідношеннями:

$$\overline{C} = \frac{1}{t - t_1}\int_{t_1}^{t} C dt; \quad \overline{C} = \frac{1}{T_1 - T_2}\int_{T_1}^{T} C dT. \tag{9}$$

Істинну теплоємность за середньою обчислюють за співвідношеннями:

$$C = \frac{d\left[\overline{C}(t - t_1)\right]}{dt}; C = \frac{d\left[\overline{C}(T - T_1)\right]}{dT}. \qquad (10)$$

Кількість теплоти, яка витрачається на нагрівання $n$ молів речовини від $T_1$ до $T_2$ визначають із співвідношень:

$$Q_V = \Delta U = n\int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n\overline{C}_V (T_2 - T_1);$$

$$Q_P = \Delta H = n\int_{T_1}^{T_2} C_P dT = n\overline{C}_P (T_2 - T_1).$$

Оскільки теплоємність – функція температури, для розрахунку кількості теплоти використовують рівняння:

$$Q_P = n\left[a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) + c'\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right].$$

## Емпіричні закономірності теплоємностей

Серед численних емпіричних співвідношень, що пропонуються для розрахунків теплоємностей твердих тіл, найчастіше для наближених розрахунків використовують правило Дюлонга – Пті, а також правило Неймана – Коппа (правило адитивності).

Обидва правила дійсні лише у певному наближенні і мають багато винятків.

Відповідно до правила Дюлонга – Пті атомна теплоємність елементів у твердому стані, тобто добуток атомної маси елемента $A$ на його питому теплоємність $C$ – величина, приблизно однакова для усіх елементів і в середньому

$$A \cdot C = 26 - 27 \text{ Дж}/(\text{г} - \text{атом} \cdot \text{град}).$$

У формулюванні цього правила не взято до уваги значний вплив температури на теплоємність, тому його застосовують у незначному інтервалі кімнатних температур. Виняток з цього правила становлять такі елементи, як бор, вуглець, силіцій, сурма та деякі інші.

Правило адитивності, сформульоване Нейманом і Коппом, дозволяє приблизно розрахувати теплоємність хімічних сполук. Відповідно до цього правила молекулярна теплоємність хімічної сполуки, тобто добуток молекулярної маси на питому теплоємність, дорівнює сумі атомних теплоємностей елементів, що складають цю хімічну сполуку:

$$M \cdot C = n \cdot (26 - 27)\,\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}),$$

де $n$ – кількість елементів, що складають цю хімічну сполуку.

Розв'язуючи задачі, важливо звертати увагу на одиниці вихідних та шуканих величин. Так, наприклад, для перевірки розмірності об'єму при розрахунку за рівнянням Менделєєва – Клапейрона виходячи з одиниць вихідних величин $R = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})(\text{Дж} = \text{Н} \cdot \text{м})$; $T$ = град; $P$ = Н/м$^2$; $n$ = моль, отримуємо:

$$V = \frac{\text{моль} \cdot \text{Н} \cdot \text{м} \cdot \text{град} \cdot \text{м}^2}{\text{моль} \cdot \text{град} \cdot \text{Н}} = \text{м}^3.$$

**Задача 1.** Залежність істинної мольної теплоємності від температури для сульфіду срібла в інтервалі температур 298–452 К можна виразити рівнянням

$$C_P = 42.38 + 110.46 \cdot 10^{-3} T\ \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}).$$

Розрахувати середню теплоємність у зазначеному інтервалі температур.

**Розв'язування**. Середню мольну теплоємність розраховуємо за рівнянням (9) з урахуванням рівняння (5):

$$\overline{C_P} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \left(42{,}38 + 110{,}46 \cdot 10^{-3} T\right) dT =$$

$$42{,}38 + 110{,}46 \cdot 10^{-3} \frac{T_2 + T_1}{2};$$

$$\overline{C_p} = 42{,}38 + 110{,}46 \cdot 10^{-3} \frac{452 + 298}{2} = 42{,}38 + 41{,}42 = 83{,}80\,\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град}).$$

**Задача 2.** Визначити кількість теплоти, яка поглинається в процесі нагрівання 1кг α-$Al_2O_3$ (корунд) від 298 до 1000 К, якщо його мольна теплоємність в інтервалі температур 298 – 1000 К може бути виражена рівнянням:

$$C_p = 115 + 12{,}8 \cdot 10^{-3} T - 35{,}4 \cdot 10^{5} T^{-2}\ \text{Дж}/(\text{моль град}).$$

**Розв'язування.** Оскільки m = 1000 г, $M_{Al_2O_3} = 102$, з рівняння (9) знаходимо

$$Q_P = \frac{1000}{102}\left[115(1000-298)+\frac{1}{2}12{,}8\cdot10^{-3}\left(1000^2-298^2\right)-35{,}4\cdot10^5\frac{1000-298}{298\cdot1000}\right]=766000;$$

$Q_p$=766000 Дж = 766 кДж.

**Задача 3.** Середня мольна ізобарна теплоємність $TiO_2$ (рутил) в інтервалі від 0 до t ºС виражається рівнянням

$$C_P^{TiO_2} = 0{,}782 + 1{,}41\cdot10^{-4}t - 0{,}557\cdot10^3 t^{-2}\ \text{Дж/(моль·град)}.$$

Розрахувати істинну мольну ізобарну теплоємність рутилу за температури 500 ºС.

**Розв'язування.** Середню мольну ізобарну теплоємність обчислимо за рівнянням (10) з урахуванням рівняння (8):

$$C_p = a + 2bt - c' t^{-2}.$$

Звідси

$$C_P^{TiO_2} = 0{,}782 + 1{,}41\cdot10^{-4}\cdot500 - 0{,}557\cdot10^3\cdot500^{-2} = 0{,}883\ \text{Дж/(моль·град)}.$$

## ТЕРМОХІМІЯ ЯК РОЗДІЛ ТЕРМОДИНАМІКИ

Під час перебігу хімічної реакції відбуваються глибинні зміни речовини, що супроводжуються або поглинанням, або виділенням енергії. Цією енергією у більшості випадків є теплота. Значення теплових ефектів, що супроводжують реакції, дозволяють свідомо керувати ними, змінюючи відповідним чином зовнішні умови середовища.

Через історичну спадковість у термохімії утримуються деякі поняття та позначення, що відрізняються від тих, які згодом були введені у термодинаміку за період незалежного розвитку термохімії і термодинаміки.

Особливо важливо звернути увагу на те, що в термохімії для позначення теплових ефектів застосовують знаки, протилежні тим, якими ми користувались досі. Так, наприклад, теплоту, що підводиться до системи і нею поглинається, у термохімії розглядають як від'ємну, а теплоту, яку виділяє система – як додатну. Тому при термохімічному розгляді теплових ефектів будемо використовувати позначення $\bar{Q}$ на відміну від $Q$ – позначення у термодинаміці. Таким чином,

$$\bar{Q} = -Q \quad \text{або} \quad -\bar{Q} = Q.$$

Різноманітність хімічних перетворень за тепловим балансом можна розділити на дві групи: реакції, що відбуваються з виділенням теплоти - **екзотермічні**, та реакції, що відбуваються з поглинанням теплоти – **ендотермічні**. До екзотермічних реакцій належить більшість реакцій утворення хімічних сполук з простих речовин, наприклад:

$$C(\text{графіт}) + O_2 = CO_2 + \bar{Q};$$

$$Pb + S(\text{ромбічна}) = PbS + \bar{Q}.$$

До ендотермічних реакцій належить більшість реакцій дисоціації хімічних сполук на прості речовини.

$$2H_2O(\text{рідина}) = 2H_2 + O_2 - \bar{Q}.$$

Запис хімічної реакції з указаним значення теплового ефекту реакції отримав назву **термохімічні рівняння**.

У реакціях утворення певної сполуки з простих речовин тепловий ефект зазвичай розраховують на один моль продукту реакції, і коефіцієнти підбирають таким чином, щоб біля формули головного продукту, записаного у правій частині рівняння, коефіцієнт дорівнював одиниці.

$$Zn(\text{тв}) + ½\ O_2(\text{газ}) = ZnO(\text{тв}) + 351{,}54\ \text{кДж}.$$

Оскільки на загальне виділення або поглинання теплоти тієї чи іншої реакції помітний вплив мають такі фізичні явища, як перехід реагуючих речовин з одного агрегатного стану в інший, то для термохімічних рівнянь повинні бути вказівки щодо агрегатного стану продуктів реакції, а для кристалічних речовин – вказівки щодо їх модифікації.

З термохімічними рівняннями можна виконувати алгебричні дії: переносити члени з однієї частини рівняння в іншу, додавати рівняння, віднімати одне від одного і т. ін.

## Закон Гесса

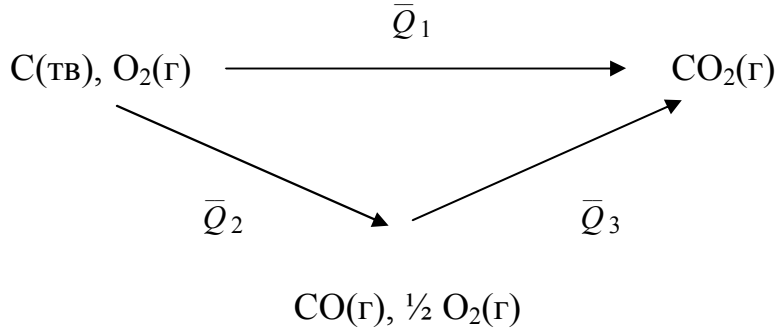
В основі термохімії лежить закон Гесса, згідно з яким тепловий ефект реакції не залежить від проміжних стадій і визначається лише початковим та

кінцевим станами системи за умови, що тиск або об'єм протягом усього процесу лишаються незмінними. Математичне формулювання закону Гесса є безпосереднім наслідком першого закону термодинаміки і виражається рівняннями

$$Q_V = \Delta U;$$
$$Q_P = \Delta H.$$

Таким чином, тепловий ефект за постійного об'єму $Q_V$ і тепловий ефект за постійного тиску $Q_P$ є функціями стану, тобто не залежать від шляху процесу (закон Гесса).

Тепловий ефект реакції можна визначити за законом Гесса методом термохімічних схем. Наприклад, реакцію утворення двооксиду вуглецю з вуглецю та кисню можна провести через проміжну стадію утворення оксиду вуглецю:




З цього відповідно до закону Гесса

$$\bar{Q}_1 = \bar{Q}_2 + \bar{Q}_3. \qquad (11)$$

З рівняння (11), знаючи два теплові ефекти, можна розрахувати третій.

**Задача.** Розрахувати теплоту утворення $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(тв) з елементів за стандартних умов за термохімічними рівняннями:

$Mn(т) + 2H^+ aq = Mn^{2+}aq + H_2(г) – 227{,}7$ кДж ($\Delta H_1$); (1)'
$H_2(г) + N_2(г) + 3O_2(г) = 2H^+aq + 2NO_3^-aq – 409{,}4$ кДж ($\Delta H_2$); (2)'
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O(т) = Mn^{2+}aq + 2NO_3^-aq + 6H_2O(рід) – 21{,}3$ кДж ($\Delta H_3$); (3)'
$H_2(г) + ½\ O_2(г) = H_2O(рід) – 285{,}84$ кДж ($\Delta H_4$). (4)'
де *aq* – розчин.

**Розв'язування.** Складаємо термохімічне рівняння утворення $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(тв) з простих речовин:

$$Mn(т) + N_2(г) + 6O_2(г) + 6H_2(г) = Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O(тв) + \Delta H_x. \qquad (5)'$$

Для визначення теплового ефекту $\Delta H_x$ реакції виконаємо відповідні алгебричні дії з термохімічними рівняннями, щоб отримати необхідне рівняння (5)'. Аналогічні алгебричні дії виконуємо і з тепловими ефектами.

Підсумовуємо рівняння (1)' і (2)':

$$Mn(т) + N_2(г) + 3O_2(г) = Mn^{2+}aq + 2NO_3^-aq + \Delta H_1 + \Delta H_2 \,. \qquad (6)'$$

Віднімаємо рівняння (3)' від (6)':

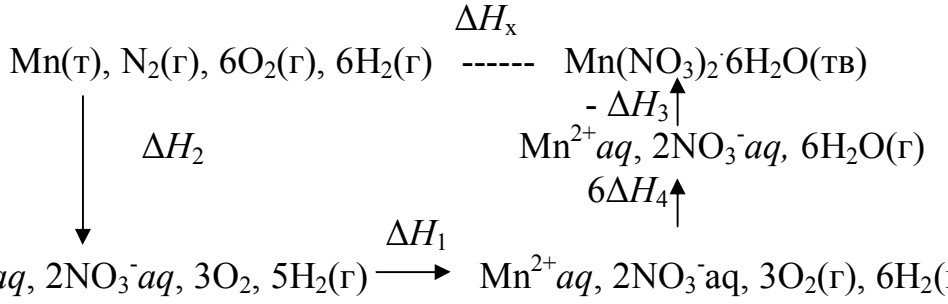
$$Mn(т) + N_2(г) + 3O_2(г) + 6H_2O(рід) = Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O(тв) + \\ + \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3. \qquad (7)'$$

Рівняння (4)' множимо на 6 і додаємо до рівняння (7)':

$$Mn(т) + N_2(г) + 6O_2(г) + 6H_2(г) = Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O(тв) + \\ + \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + 6\Delta H_4, \qquad (5а)'$$

звідки $\Delta H_x = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + 6\Delta H_4 = -227{,}7 - 409{,}4 + 21{,}3 - 1715{,}0 = -2330{,}8$ кДж.

Цю задачу можна розв'язати також методом термохімічних схем:




Звідси $\Delta H_x = \Delta H_2 + \Delta H_1 + 6\Delta H_4 - \Delta H_3$.

## Закон Кірхгофа

У таблицях термохімічних величин теплові ефекти наведено лише для стандартних умов, тобто за температури 298 К і тиску $1{,}013 \cdot 10^5$ Н·м$^{-2}$. Однак дуже часто потрібно знати теплові ефекти реакцій при високих температурах. Перший закон термодинаміки дозволяє визначити залежність теплового ефекту від температури і виконувати відповідні перерахунки.

Залежність теплового ефекту реакції від температури (за постійного тиску або об'єму) визначають рівнянням Кірхгофа:

$$\left(\frac{\partial Qv}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V; \tag{12}$$

$$\left(\frac{\partial Q_P}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P, \tag{13}$$

де $\Delta C = \sum (nC)^{\text{прод}} - \sum (nC)^{\text{вих}}$ – різниця сум молярних теплоємностей ($C_P$ або $C_V$) продуктів реакції та вихідних речовин, які взято з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

Рівняння (12) та (13) дозволяють розраховувати теплові ефекти реакцій за будь–якої температури $T$, якщо відома залежність теплоємностей усіх реагентів у розглянутому інтервалі температур і тепловий ефект за будь-якої однієї температури. Рівняння Кірхгофа в інтегральній формі має вигляд

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \tag{14}$$

Залежність теплоємності від температури $C_P = f(T)$ виражаємо у вигляді одного з емпіричних степеневих рядів:

$$C_P = a + bT + c'T^{-2} \tag{15}$$

або

$$C_P = a + bT + cT^2. \tag{16}$$

Звідси

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}. \tag{17}$$

Після підстановки рівняння (15) у рівняння (13) та інтегрування отримуємо залежність теплового ефекту від температури:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 + \Delta c'\frac{1}{T}, \tag{18}$$

де $\Delta H_0$ – постійна інтегрування, яка визначається за отриманим дослідним тепловим ефектом за однієї будь-якої температури. Рівняння (18) справедливе лише у тому інтервалі температур, для якого справедливі емпіричні рівняння (15) та (16) для теплоємностей речовин, що беруть участь у реакції.

Інтегрувати рівняння (13) після підстановки (15) можна в інтервалі температур від $T_1$ до $T_2$. При цьому отримуємо

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta a(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2}\Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \tfrac{1}{3}\Delta c(T_2^3 - T_1^3) + \Delta c'(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}). \quad (19)$$

**Задача 1.** Визначити залежність теплового ефекту реакції

$$2H_2\,(г) + CO\,(г) = CH_3OH\,(г)$$

від температури за постійного тиску, якщо стандартні теплоти утворення для CO (г) і $CH_3OH$ (г) відповідно дорівнюють –110,5 і –201,2 кДж/моль, а залежність мольної теплоємності реагентів від температури описуються такими рівняннями:

$$C_P^{H_2} = 27{,}28 + 3{,}26 \cdot 10^{-3} T + 0{,}502 \cdot 10^5 T^{-2}\ \text{Дж/(моль·град)};$$
$$C_P^{CO} = 28{,}41 + 4{,}10 \cdot 10^{-3} T - 0{,}46 \cdot 10^5 T^{-2}\ \text{Дж/(моль·град)};$$
$$C_P^{CH_3OH} = 15{,}28 + 105{,}2 \cdot 10^{-3} T - 3{,}104 \cdot 10^{-5} T^2\ \text{Дж/(моль·град)}.$$

Розрахувати тепловий ефект цієї реакції за температури 500 К і постійного тиску.

**Розв'язування.** 1. Визначаємо $\Delta C_P$ за рівнянням (17).

$$\Delta a = 15{,}28 - 28{,}41 - 2 \cdot 27{,}28 = -67{,}69;$$
$$\Delta b = 105{,}2 \cdot 10^{-3} - 4{,}10 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 3{,}26 \cdot 10^{-3} = 94{,}58 \cdot 10^{-3};$$
$$\Delta c = -31{,}04 \cdot 10^{-6};$$
$$\Delta c' = 0{,}46 \cdot 10^5 - 2 \cdot 0{,}502 \cdot 10^5 = -0{,}544 \cdot 10^5;$$

звідки $\Delta C_P = -67{,}69 + 94{,}58 \cdot 10^{-3} T - 31{,}04 \cdot 10^{-6} T^2 - 0{,}544 \cdot 10^5 T^{-2}$.

2. Визначаємо тепловий ефект реакції за стандартних умов для температури 298 К, використовуючи теплоти утворення речовин, які входять у цю реакцію:

$$\Delta H_{298} = -201{,}2 + 110{,}5 = -90{,}7\ \text{кДж} = -90700\ \text{Дж}.$$

3. Виражаємо тепловий ефект, як функцію від температури за рівнянням (18):

$$\Delta H = \Delta H_0 - 67{,}69T + \frac{94{,}58}{2}10^{-3}T^2 - \frac{31{,}04}{3}10^{-6}T^3 + 0{,}544\cdot 10^5 T^{-1}.$$

4. Визначаємо $\Delta H_0$ за значенням $\Delta H$ за температури 298 К:

$$\Delta H_0 = -90{,}700 + 67{,}69\cdot 298 - \frac{94{,}58}{2}10^{-3}\cdot 298^2 + \frac{31{,}04}{3}10^{-6}\cdot 298^3 -$$

$$- 0{,}544\cdot 10^5 \cdot \frac{1}{298} = -74540 \text{ Дж}$$

$$\Delta H = -74540 - 67{,}69T + \frac{94{,}58}{2}10^{-3}T^2 - \frac{31{,}94}{3}10^{-6}T^3 + 0{,}544\cdot 10^5 T^{-1}.$$

5. Визначаємо $\Delta H$ за температури 500 К:

$$\Delta H_{500} = -74540 - 67{,}68\cdot 500 + \frac{94{,}58}{2}10^{-3}\cdot 500^2 - \frac{31{,}04}{3}\cdot 10^{-6}\cdot 500^3 +$$

$$+ 0{,}544\cdot 10^5 \frac{1}{500} = -97{,}750 \text{ Дж}.$$

Значення $\Delta H$ при 500 К можна розрахувати за формулою (18); підставляючи $T_1 = 298$ К і $T_2 = 500$ К, отримуємо

$$\Delta H_{500} = -90{,}700 - 67{,}69(500 - 298) + \frac{94{,}58}{2}10^{-3}(500^2 - 298^2) -$$

$$- \frac{-31{,}04\cdot 10^{-6}}{3}(500^3 - 298^3) - 0{,}544\cdot 10^5\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{500}\right) = -97750 \text{ Дж}.$$

**Задача 2.** Мольна теплота випаровування метилового спирту за температури 25°С становить 37,4 кДж/моль. Визначити теплоту випаровування метилового спирту за температури 50°С, якщо мольні теплоємності рідкого та газоподібного метилового спирту відповідно дорівнюють 81,6 та 43,9 кДж/(моль·град). Вважати теплоємність в інтервалі температур 25–50° майже постійною.

**Розв'язування.** Відповідно до рівняння (14)

$$\Delta H_{2,\text{вип}} = \Delta H_{1,\text{вип}} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT;$$

$$\Delta H_{2,\text{вип}} = 37400 + \int_{298}^{323} (43{,}9 - 81{,}6) dT = 36460 \text{ Дж/моль} = 36{,}46 \text{ кДж/моль}$$

# ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

## Ентропія – функція стану

Першого закону термодинаміки недостатньо для повного опису термодинамічних процесів. Він дозволяє точно визначити енергетичний баланс цих процесів, але не дає ніяких вказівок щодо їх напрямку та можливості їх перебігу. Знання ентальпії (теплового ефекту) реакції для цього недостатньо. Наприклад, розглянемо ентальпію утворення білого та сірого олова, величина якої $\Delta H_f^O = -2{,}09$ кДж /моль (сіре); $\Delta H_f^O = 0$ (біле). Якщо розглядати перетворення

Sn (біле, 298) = Sn (сіре, 298),

то за цією реакцією виділиться 2,09 кДж /моль теплоти. Це означає, що сіре олово знаходиться у більш низькому енергетичному стані, ніж біле. Але встановлено, що за температури 298 К стійкою формою є саме біле олово. Зрозуміло, що для передбачення стійкості необхідно вибрати якийсь інший критерій. Таким критерієм є функція, яка називається **ентропія**. Відповідно до другого закону термодинаміки, у той час, як внутрішня енергія ізольованої системи лишається незмінною, її ентропія за всіх самочинних процесів збільшується.

Уявимо зворотний процес, у якому система поглинає нескінченно малу кількість теплоти $\delta Q$. Тоді для ентропії справедливе рівняння

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ (реакція зворотна).} \qquad (20)$$

Не зважаючи на те, що $\delta Q$ не є функцією стану, відношення $\delta Q/T$ – функція стану. Для ілюстрації цього застосуємо перший закон до зворотного процесу для ідеального газу. Відповідно до формули Менделєєва–Клапейрона для ідеального газу

$$PV = RT\,. \qquad (21)$$

У диференційній формі перший закон можна записати як

$$dU = \delta Q - PdV \qquad (22)$$

а внутрішню енергію – як $U = f(T,V)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV\,.$$

Для ідеального газу $(\partial U/\partial V)_T = 0$, а $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ і тому

$$dU = C_V dT . \tag{23}$$

Підставивши рівняння (23) і (21) у рівняння (22), отримуємо

$$\delta Q = C_V dT + \frac{RT}{V} dV . \tag{24}$$

Розділимо обидві частини рівняння (24) на *T:*

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} . \tag{25}$$

Права частина рівняння (25) перетворилась на повний диференціал, тому і ліва частина $\frac{\delta Q}{T}$, або *dS*, повинна бути повним диференціалом. У результаті цього функція *dS* залежить тільки від стану системи і не залежить від шляху, яким система приходить до цього стану.

Ентропія – адитивна функція. Це означає, що ентропія системи дорівнює сумі ентропій складових частин. Ентропія пропорційна масі. Звідси випливає, що величина ентропії може відноситись до різної кількості речовини. Найчастіше цю величину відносять до моля, грам-атому або граму речовини, тобто

Дж/(г · град); Дж/(г-атом · град); Дж/(моль · град).

Розмірність ентропії збігається з розмірністю теплоємності. Але ці величини мають різний фізичний зміст. Теплоємність характеризує кількість теплоти, потрібної для нагрівання тіла на один градус. Ентропія характеризує кількість розсіяної енергії, віднесеної до одного градусу цієї температури.

По’єднання рівнянь (20) та (22) дає зручний математичний запис першого закону для зворотних процесів:

$$dU = TdS - PdV.$$

## Розрахунок зміни ентропії різних процесів

У разі переходу системи із стану *1* у стан *2* зміну ентропії визначають співвідношенням

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T},$$

де знак “дорівнює” стосується зворотного процесу, а знак “нерівності” – незворотного.

Оскільки ентропія є функцією стану, її зміна під час проходження як зворотного, так і незворотного процесу однакова. Для визначення кінцевої зміни ентропії необхідно використовувати математичні формули для зворотних процесів, бо тільки у випадку зворотних процесів у виразі (9) стоїть знак рівняння.

Зміна ентропії у складному процесі дорівнює сумі змін ентропій на окремих стадіях процесу. Абсолютне значення ентропії будь-якої речовини за будь-якої температури можна розрахувати, якщо відома абсолютна величина ентропії $S_1$ за будь-якої температури:

$$S_2 = S_1 + \Delta S.$$

Значення $S_1$ зазвичай знаходять з довідникових таблиць за температури 25 °С і стандартного тиску $1{,}013 \cdot 10^5$ Н·м$^{-2}$.

Зміну ентропії обчислюють за такими рівняннями:

1. Зміну ентропії під час нагрівання $n$ молів будь-якої речовини від температури $T_1$ до $T_2$ при $P$ = const розраховують за формулою

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T}. \qquad (26)$$

Якщо залежність $C_P$ від температури описує вираз

$$C = a + bT + cT^2,$$

то

$$\Delta S = 2{,}303na \lg \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + n\frac{c}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right).$$

2. Зміну ентропії під час фазового переходу розраховують за формулою

$$\Delta S = \frac{n\Delta H}{T}, \qquad (27)$$

де $\Delta H$ – теплота фазового переходу одного моля речовини; $T$ – абсолютна температура фазового переходу.

3. Зміну ентропії під час переходу $n$ молів ідеального газу з одного стану в інший обчислюють за рівнянням:

$$\Delta S = 2{,}303 n C_V \lg \frac{T_2}{T_1} + 2{,}303 n R \lg \frac{V_2}{V_1}, \qquad (28)$$

або

$$\Delta S = 2{,}303 n a \lg \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + \frac{c}{2} n(T_2^2 - T_1^2) + 2{,}303 n R \lg \frac{V_2}{V_1},$$

$$\Delta S = 2{,}303 n C_P \lg \frac{T_2}{T_1} - 2{,}303 R n \lg \frac{P_2}{P_1},$$

або

$$\Delta S = 2{,}303 n a \lg \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + \frac{nc}{2}(T_2^2 - T_1^2) - 2{,}303 n R \lg \frac{P_2}{P_1},$$

$$\Delta S = 2{,}303 n C_V \lg \frac{P_2 V_2^{\gamma}}{P_1 V_1^{\gamma}},$$

де $V_1$, $P_1$, $T_1$ та $V_2$, $P_2$, $T_2$ – об'єм, тиск, температура, що характеризують початковий і кінцевий стани ідеального газу відповідно; $C_P$ і $C_V$ – відповідно істинні мольні теплоємності ідеального газу за постійного тиску й об'єму; $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$.

4. Зміну ентропії під час дифузії у разі змішування ідеальних газів (якщо $P$ = const і $T$ = const), тобто під час ізотермно-ізобарного процесу, розраховують за рівнянням

$$\Delta S = 2{,}303 R \left( n_1 \lg \frac{V}{V_1} + n_2 \lg \frac{V}{V_2} \right), \qquad (29)$$

або

$$\Delta S = -2{,}303 R(n_1 + n_2)\left[N_1 \lg N_1 + N_2 \lg N_2\right],$$

де $n_1$, $n_2$ – кількість молів першого і другого газів; $N_1$, $N_2$ – мольні долі обох газів; $V_1$, $V_2$ – початкові об'єми обох газів; $V$ – кінцевий об'єм суміші газів $(V=V_1+V_2)$.

5. Розрахунок зміни ентропії за електрохімічними даними виконують за рівнянням

$$\Delta S = \frac{\Delta H + zFE}{T},$$

де $\Delta H$ – тепловий ефект хімічної реакції; $F$ – число Фарадея; $E$ – електрорушійна сила електрохімічного елемента, у якому перебігає реакція; $z$ – кількість електронів, які беруть участь в елементарному акті електродної реакції.

**Задача 1.** Визначити зміну ентропії при перетворенні 2 г води на пару за зміни температури від 0 до 150 °С і тиску $1{,}013\cdot10^5$ Н/м$^2$, якщо прихована питома теплота пароутворення води $\Delta H$ = 2,255 кДж/г, мольна теплоємність пари за постійного тиску

$$C_P = 30{,}13 + 11{,}3\cdot10^{-3}T \text{ Дж/(моль}\cdot\text{град)};$$

$C_P$ рідкої води = 75,30 Дж/(моль·град).

Уважати приблизно теплоємність рідкої води постійною.

**Розв'язування.** Цей процес складається з трьох стадій:

1) нагрівання рідкої води від 0 до 100 °С,
2) перехід рідкої води у пару за температури 100 °С,
3) нагрівання водяної пари від 100 до 150 °С.

1. Зміну ентропії на стадії 1 розраховують за формулою (26), беручи до уваги, що $C_P$=const,

$$\Delta S_1 = \frac{2}{18}75{,}30\cdot2{,}3\lg\frac{373}{273} = 2{,}61 \text{ Дж/град}.$$

2. Зміну ентропії на стадії 2 визначають за формулою (27):

$$\Delta S_2 = \frac{2\cdot2{,}255\cdot10^3}{373} = 12{,}09 \text{ Дж/град}.$$

3. Зміну ентропії на стадії 3 розраховують за формулою (28):

$$\Delta S_3 = \frac{2}{18}30{,}1\cdot2{,}3\lg\frac{423}{373} + \frac{2}{18}11{,}3\cdot10^{-3}(423-373) = 0{,}49 \text{ Дж/град}.$$

**Задача 2**. В одній із посудин місткістю 0,1 м$^3$ знаходиться кисень, у другій місткістю 0,4 м$^3$ – азот. У обох посудинах температура 17 °С і тиск $1{,}013\cdot10^5$ Н/м$^2$. Знайти зміну ентропії за умови взаємної дифузії газів з однієї посудини в другу, якщо $P$ і $T$=const. Уважати обидва гази ідеальними.

**Розв'язування.** Зміну ентропії визначають за формулою (29). Кількість молів кожного газу знаходять з рівняння Менделєєва – Клапейрона:

$$n_{O_2} = \frac{1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 0{,}1}{8{,}314 \cdot 290} = 4{,}2 \text{ моль},$$

$$n_{N_2} = \frac{1{,}013 \cdot 10^5 \cdot 0{,}4}{8{,}314 \cdot 290} = 16{,}8 \text{ моль},$$

$$\Delta S = 2{,}3 \cdot 8{,}314 \left( 4{,}2 \lg \frac{0{,}5}{0{,}1} + 16{,}8 \lg \frac{0{,}5}{0{,}4} \right) = 91{,}46 \text{ Дж/град}.$$

**Задача 3.** Обчислити зміну ентропії у процесі ізотермічного розширення 2 молів метану від $P = 101{,}3 \cdot 10^5$ Н/м$^2$ до $P = 1{,}013 \cdot 10^5$ Н/м$^2$. Газ вважати ідеальним.

**Розв'язування.** За формулою (28) при $T$ = const знаходять як

$$\Delta S = -2 \cdot 8{,}314 \cdot 2{,}3 \lg \frac{1{,}013 \cdot 10^5}{101{,}3 \cdot 10^5} = 76{,}4 \text{ Дж/град}.$$

## ТРЕТІЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Третій закон термодинаміки, на відміну від перших двох, не вводить ніяких фундаментальних величин, таких як внутрішня енергія або ентропія, а тільки обмежує значення однієї з них. Через це третій закон термодинаміки часто називають тепловим законом, що вказує на його відмінність від першого та другого законів термодинаміки. Цей закон має важливе значення для хімічної термодинаміки.

Ентропія є мірою безладу системи. Зі зниженням температури теплоємність усіх речовин знижується , оскільки при цьому уповільнюється рух атомів у кристалічній гратці. А це означає, що в системі зростає порядок і ентропія системи зменшується. Яка межа зниження теплоємності, зростання порядку та зменшення ентропії? За якої температури ця межа досягається?

Ентропія пов'язана з імовірністю стану системи формулою

$$S = k_B \ln W,$$

де $k_B$ – стала Больцмана; $W$ – імовірність даного стану; $S$ – ентропія системи у цьому стані.

Із наближенням температури системи до 0 К система переходить у стан з найменшою енергією. У цьому стані припиняються усі види рухів атомів та

молекул. Такий стан з найменшою енергією може бути лише один, і тому імовірність існування такого стану дорівнює одиниці. Отже,

$$S_0^0 = R \ln W = R \ln 1 = 0 .$$

Таким чином, абсолютна величина ентропії ідеального кристала дорівнює нулю за температури 0 К. Це і є суть третього закону термодинаміки. Якщо температура системи прямує до нуля, її ентропія прямує до сталого значення $S_0$, яке не залежить від тиску, агрегатного стану і та ін.

## Список літератури


1. *Радушкевич Л. В.* Курс термодинамики. – М.: Просвещение, 1971. – 288 с.
2. *Монстер А.* Химическая термодинамика. – М.: Мир, 1971. – 296 с.
3. *Кричевский И. Р.* Понятия и основы термодинамики. – М.: Химия.– 1970.– 440 с.
4. *Крестовников А. Н., Выгдорович В. Н.* Химическая термодинамика. Изд. 2-е. – М.: Металлургия.– 1973. – 256 с.
5. *Свелин Р. А.* Термодинамика твердого состояния: Пер. с англ. – М.: Металлургия.– 1968. – 316 с.
6. *Третьяков Ю. Д.* Твердофазные реакции. – М.: Химия. – 1978. – 360 с.
7. *Сборник* задач по химической термодинамике: Учеб. пособие для хим.- тех. вузов./ А. И. Картушинская, Х. А. Лельчук, А. Т. Строй–берг / Под ред. А. Т. Стройберга.. – М.: Высш. шк. – 1973. – 224 с.
8. *Карапетьянц М. Х.* Примеры и задачи по химической термодинамике. – 4-е изд., испр. – М.: Химия. – 1974. – 302 с.
9. *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Химия. – 1975. – 536 с.