



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ



**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

В.Б. ДОЛГОШЕЙ

ТЕРМОДИНАМІКА СКЛАДНИХ СИСТЕМ

Конспект лекцій

**Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра за освітньою
програмою «Прикладна фізика»
спеціальності 105 «Прикладна фізика і наноматеріали»**

Київ

КПІ ім. Ігоря Сікорського

2020

УДК 536.7

Рецензенти: *Кондаков В.О.*, к.ф.-м.н., доцент кафедри "Прикладної фізики"
Фізико-технічного інституту КПІ ім. І.Сікорського

Недбайло О.М., д.т.н., старший науковий співробітник
відділу теплофізичних основ енергоощадних технологій
Інституту технічної теплофізики НАНУ

Відповідальний редактор *Смирнов С. А.*, канд. техн. наук, доц.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 4 від 10.12. 2020 р.)
за поданням Вченої ради Фізико-технічного інституту (протокол № 9 від 26.10.2020 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

Долгошей Володимир Борисович, канд. фіз.-мат. наук

Термодинаміка складних систем: Конспект лекцій. [Електронний ресурс]: Навчальний посібник для студ. спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» / В. Б. Долгошей; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – (1 файл: 2 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 83 с.

Анотація орієнтовно 267 символів

Розглянута термодинаміка систем, які окрім роботи розширення можуть виконувати інші види роботи: магнетиків та діелектриків у електромагнітному полі; пружних систем, гальванічних систем та паливних елементів та систем із змінною кількістю частинок. Окрема увага приділена термодинамічному опису випромінювання, описані процеси, що відбуваються на поверхні фаз гомогенних систем. У курсі лекцій наведено також основні поняття термодинаміки газів, з точки зору законів термодинаміки описані процеси розчинення та хімічних реакцій.

Конспект лекцій розраховано на студентів фізико-технічних та енергетичних спеціальностей, зокрема, спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

ЗМІСТ

Вступ.....	5
Розділ 1. Основи класичної термодинаміки.....	6
1.1. Основні терміни, поняття, вихідні положення термодинаміки.....	6
1.2. Перше начало термодинаміки.....	9
1.3. Термічне та калоричне рівняння.....	11
1.4. Друге начало термодинаміки.....	13
Розділ 2. Фундаментальне рівняння термодинаміки.	
Характеристичні функції (потенціали).....	14
2.1. Фундаментальне рівняння термодинаміки. Внутрішня енергія як термодинамічний потенціал.....	14
2.2. Претворення Лежандра. Ентальпія, вільна енергія та енергія Гіббса....	16
2.3. Співвідношення Максвелла. Якобіани.....	19
2.4. Системи із змінною кількістю частинок. Хімічний потенціал.....	22
2.5. Критерій самовільного протікання процесів і рівноваги системи.....	25
Розділ 3. Термодинамічний опис хімічних процесів. Хімічна рівновага..	27
3.1. Тепловий ефект реакції.....	27
3.2. Стандартні стани і стандартні умови хімічних реакцій.....	28
3.3. Закони термохімії.....	28
3.4. Термодинамічні функції і хімічний потенціал в хімічних реакціях.....	32
3.5. Термодинаміка хімічної рівноваги. Рівняння Гіббса-Дюгема. Принцип Ле-Шательє.....	35
Розділ 4. Термодинаміка розчинів.....	39
4.1. Основні поняття та класифікація розчинів.....	39
4.2. Термодинаміка розчинення.....	40
4.3. Хімічний потенціал компонентів у розчині.....	42
4.4. Термодинаміка ідеального розчину.....	42
4.5. Термодинаміка реального розчину.....	44

Розділ 5.Термодинаміка поверхневих явищ.....	46
5.1. Класифікація міжфазної поверхні.....	46
5.2. Термодинаміка поверхневого натягу.....	47
5.3. Коефіцієнт поверхневого натягу.....	49
Розділ 6.Термодинамічні співвідношення для діелектриків і магнетиків...	51
6.1. Діелектрики в електричному полі.....	51
6.2. Магнетики в магнітному полі.....	55
Розділ 7. Термодинаміка пружних деформацій.....	58
7.1. Основні термодинамічні співвідношення для пружних тіл.....	58
7.2. Рівняння стану стержня в умовах пружної деформації.....	59
7.3. Ентропія та внутрішня енергія пружної деформації.....	60
Розділ 8.Термодинаміка гальванічних елементів.....	62
8.1. Загальні поняття про гальванічний елемент.....	62
8.2. Окисні та відновні процеси на електродах.....	62
8.3. Рівняння Нернста.....	64
8.4. Робота хімічного гальванічного елементу.....	64
8.5. Елемент Якобі-Данієля.....	66
8.6. Термодинамічні співвідношення для гальванічного елемента.....	67
Розділ 9. Паливний елемент як складна термодинамічна система.....	70
9.1. Будова та принцип дії.....	70
9.2. Термодинаміка паливних елементів.....	73
9.3. Максимальний коефіцієнт корисної дії.....	75
Розділ 10. Термодинаміка випромінювання (термодинаміка фотонного газу).....	77
10.1. Рівноважне випромінювання.....	77
10.2. Термічне та калоричне рівняння стану. Ентропія.....	78
10.3. Термодинамічні потенціали для рівноважного випромінювання.....	79
10.4. Умови стійкості рівноважного випромінювання.....	80
Література.....	82

ВСТУП

Дисципліна «Термодинаміка складних систем» належить до циклу професійної та практичної підготовки і забезпечує підготовку студентів в галузі базових методів термодинамічного аналізу. На дисципліні «Термодинаміка складних систем» базуються інші курси, що пов'язані з розрахунками енергоефективності фізико-технічних систем різного класу.

Дисципліна «Термодинаміка складних систем» знайомить студентів з методами розрахунків енергоефективності різних видів термодинамічних систем: від простих закритих до складних відкритих. Дисципліна складається з розділів: 1. Аналітичний апарат термодинаміки; 2. Складна термодинамічна система як хімічна система; 3. Складна термодинамічна система як система з немеханічним видом роботи.

Основним методом дослідження в термодинаміці складних систем є термодинамічний метод, який спирається на основні закони природи. Тому реалізація даної програми передбачає широке використання знань студентів, які вони одержали при вивченні курсів: „Філософія”, „Фізика” (зокрема, «Термодинаміка і молекулярна фізика»), „Хімія”, „Вища математика”, „Математичний аналіз”, „Інформатика”.

Матеріал лекцій викладено в найбільш доступній формі: складні математичні розрахунки і виводи формул відсутні або наведені в дуже скороченому вигляді. До конспекту не ввійшли також приклади розв'язання типових задач, які надаються викладачем на лекціях з метою підготовки студентів до виконання домашніх завдань. Приклади розв'язання таких завдань будуть в методичних вказівках до виконання практичних завдань з дисципліни «Термодинаміка складних систем»

Конспект лекцій може бути корисним для студентів інших технічних спеціальностей, аспірантів, наукових співробітників й інженерів-дослідників, що вивчають фізичні явища, які відбуваються в складних термодинамічних системах.

Розділ 1. ОСНОВИ КЛАСИЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

1.1. ОСНОВНІ ТЕРМІНИ, ПОНЯТТЯ, ВИХІДНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ

Складними системами називають системи, що складаються з речовин, що знаходяться в різних станах. Компоненти, що становлять систему, можуть вступати в хімічні реакції і переходити з одного фазового стану в інший. Особливістю складних систем є те, що дані системи окрім роботи розширення можуть виконувати інші види робіт. В усіх випадках незалежно від природи складних систем для них характерні загальні закономірності, що встановлюються на базі підходів макротермодинаміки.

Класична термодинаміка – розділ науки, в якому вивчаються закони переходу енергії з однієї форми в іншу, енергетичні (зокрема, теплові) ефекти, що супроводжують різні фізичні і хімічні процеси, залежність цих ефектів від умов протікання процесів, а також можливість, напрямок і межа самовільного (тобто без витрати роботи ззовні) перебігу процесів.

Об'єктом дослідження термодинаміки є *термодинамічна система*. **Термодинамічною системою** називають частину простору, фактично або умовно виділену з навколишнього середовища. Ця система характеризується: кількістю речовини, об'ємом, хімічним складом, внутрішньою будовою, тиском, температурою, поляризацією, намагніченням, поверхневим натягом, станом механічної напруги.

Термодинамічні системи поділяються на:

Ізольовані – системи, які не можуть обмінюватися з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією (в формі теплоти і роботи) і має сталий об'єм ($V = \text{const}$);

Закриті – системи, які обмінюються з навколишнім середовищем лише енергією;

Відкриті – системи, які обмінюються з навколишнім середовищем речовиною і енергією.

Адіабатні – системи, що не обмінюються теплом (поміщені в адіабатичну оболонку), але водночас не ізольовані в механічному відношенні;

Основними в термодинаміці є ізольована та замкнута системи. Тільки в них досягається стан повної термодинамічної рівноваги. Ці системи зберігаються самі собою і з часом переходять в найбільш стійкий стан, з якого вони самовільно вийти не можуть.

Фізичні величини, що характеризують стан системи, називають **параметрами**. В термодинаміці застосовують три основних параметри: об'єм – V , тиск – p , температура – T .

Сукупність значень параметрів визначає **стан системи**.

Параметри термодинамічної системи поділяються на – **зовнішні** і **внутрішні**.

Внутрішні параметри залежать від властивостей системи (наприклад, тиск).

Зовнішні параметри – визначаються дією з боку тіл, що не входять в систему (наприклад, об'єм, температура).

Стан системи залежить і від внутрішніх, і від зовнішніх параметрів.

Параметри поділяються також на:

Інтенсивні – не залежать від маси, кількості речовини в системі (концентрація, тиск, температура – характеризують речовину, її стан).

Екстенсивні – характеризують систему як ціле. Залежать від маси і кількості речовини. Ці параметри є **адитивними**: $m = \sum m_i$, $n = \sum n_i$.

Інтенсивні параметри приймають певне значення в кожній точці.

В термодинаміці із усіх параметрів вибирають так звані **незалежні змінні**, через які виражають інші, **залежні змінні** – функції від цих незалежних змінних (параметрів). В більшості випадків за незалежні змінні обирають ті, які найбільш доступні для вимірювання. Такими є температура, об'єм тиск, концентрація, тоді як функціями є, наприклад, внутрішня енергія системи, ентальпія, ентропія тощо.

Будь-яка зміна параметрів системи називається **термодинамічним процесом**. Процеси поділяються на:

ізоермічний ($T = \text{const}$);

ізохорний ($V = \text{const}$);

ізобарний ($p = \text{const}$);

адіабатний (ізоентропійний) ($Q=0$);

ізобарно-ізоермічний (p і $T=\text{const}$);

ізохорно-ізоермічний (V і $T=\text{const}$).

Рівноважний процес – процес, що розглядається як безперервний ряд рівноважних станів системи.

В загальному випадку реальний процес можна вважати рівноважним, якщо швидкість зміни параметру в ході процесу $\frac{da}{dt}$ значно менша швидкості цього процесу при релаксації.

Релаксація – перехід системи із нерівноважного в рівноважний стан, τ – час релаксації.

$\frac{da}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau}$ середня швидкість релаксації.

В газах $\tau \leq 10^{-6} \text{ c}$, тому навіть швидкопротікаючі процеси є рівноважними.

Оборотний термодинамічний процес – процес, після якого система і навколишнє середовище можуть повернутися в початковий стан. Рівноважний процес завжди оборотний, а оборотний процес завжди протікає рівноважним шляхом.

Однорідна система – це система, у якій властивості всіх її ділянок однакові.

Гомогенна система – однорідна система, хімічний склад і фізичні властивості якої у всіх частинах однакові або змінюються неперервно; між частинами системи немає поверхонь розділу. У гомогенної складної багатокомпонентної системи кожен компонент розподілений в масі іншого у вигляді молекул, атомів, іонів. Складові частини гомогенної системи, як правило, не можна відокремити одну від одної механічним шляхом.

Гетерогенна система – система, що складається із різних за властивостями частин, розмежованих поверхнею розділу, тобто має дві або більше фаз. Під фазою розуміють сукупність усіх однорідних частин системи, що мають однакові властивості і відокремлені від інших частин системи поверхнею поділу.

Фаза – сукупність однорідних частин гетерогенної системи. Фаза характеризується певним складом, однаковими фізико-хімічними та термодинамічними властивостями і відокремлена від інших частин поверхнею розподілу. Гомогенні системи є однофазними, гетерогенні – складаються з двох і більше фаз.

Термодинамічні ступені вільності (ступені свободи) – незалежні параметри термодинамічної системи, які можна довільно змінювати (в певних межах), не порушуючи термодинамічної рівноваги цієї системи, тобто, їх зміна не викличе зникнення одних і утворення інших фаз.

Число термодинамічних ступенів вільності f визначається правилом фаз Гіббса:

$$f = k + 2 - n \quad (1.1)$$

де n – кількість фаз; k – кількість компонент термодинамічної системи [1,2,3,4].

1.2. ПЕРШЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ

Одним із основних понять термодинаміки є *внутрішня енергія*.

Внутрішня енергія U – це енергія руху і взаємодії частинок. В термодинаміці під внутрішньою енергією розуміють ту частину енергії яка змінюється в теплових процесах. Внутрішня енергія адитивна величина. Вона визначається середнім значенням руху і взаємодії структурних одиниць (атомів, іонів, молекул). Важливе значення внутрішньої енергії обумовлено законом збереження енергії. Виявлення особливостей перетворення внутрішньої енергії в інші види енергії, або передача її іншим тілам є основною задачею термодинаміки.

В термодинаміці основними формами передачі енергії є *робота* і *теплота*.

Робота A – це енергія, що не залежить від температури і не зв’язана з передачею речовини. В загальному випадку робота визначається як:

$$\delta A = \sum_i Y_i dX_i \quad (1.2)$$

де Y_i – узагальнена сила (тиск, напруженість електричного поля і т.д.); X_i – узагальнена координата (об’єм, вектор електричного зміщення і т.д.).

Приклади роботи:

$\delta A = pdV$ – робота газу;

$\delta A = \sigma dS$ – робота сил поверхневого натягу;

$\delta A = -\vec{E}d\vec{D}dV$ – робота поляризації.

Якщо виокремити роботу розширення газу та суму немеханічних видів роботи, то рівняння (1.2) запишеться як:

$$\delta A = pdV + \sum_i Y_i dX_i \quad (1.3)$$

Тут у формулі (1.3) доданок $\sum_i Y_i dX_i = A'$ корисна робота (за вирахуванням роботи за рахунок розширення).

Робота береться додатною, якщо вона здійснюється системою.

Кількість теплоти Q – це кількість енергії, що передається системі при теплообміні (без виконання роботи). Теплота вважається додатною, якщо енергія поступає в систему.

Теплота і робота характеризують різні способи передачі енергії.

Робота – макроскопічний спосіб передачі енергії упорядкованого руху.

Теплота макроскопічний спосіб передачі енергії неупорядкованого руху.

Математичним виразом першого начала є:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (1.4)$$

Тобто теплота δQ , що надається системі, витрачається на збільшення її внутрішньої енергії – dU та роботу – δA , що виконується цією системою.

У випадку, якщо термодинамічну систему представляє газ, робота по розширенню якого має вигляд: $\delta A = pdV$, перше начало термодинаміки запишеться як [2-14]:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (1.5)$$

1.3. ТЕРМІЧНЕ ТА КАЛОРИЧНЕ РІВНЯННЯ

Властивості термодинамічної системи можуть бути розділені на термічні та калоричні.

Термічні властивості – явища, пов’язані із зміною зовнішніх параметрів (наприклад, об’єм) або відповідно до них узагальнених сил (наприклад, тиск) при зміні температури.

Калоричні властивості – явища, пов’язані зі зміною тільки внутрішньої енергії або внутрішньої енергії спільно зі зміною інших внутрішніх параметрів при зміні температури і зовнішніх параметрів.

Рівняння, яке пов’язує зв’язок зовнішніх параметрів і узагальнених сил із температурою, називається термічним рівнянням стану. Для найпростішої системи термічним рівнянням буде:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.6)$$

Таким чином, щоб задати термічне рівняння стану необхідно конкретизувати вид функції f .

Калоричне рівняння стану для простої закритої системи відображає залежність внутрішньої енергії від термодинамічних параметрів стану (температури і об’єму, температури і тиску, об’єму і тиску). Так, наприклад, якщо за незалежні змінні взяти T і V , то калоричне рівняння стану запишеться:

$$U = U(V, T). \quad (1.7)$$

Сукупність цих двох рівнянь стану дозволяє визначати як термічні, так і калоричні властивості.

До калоричних властивостей відносяться перш за все теплоємності і приховані теплоти.

Теплоємність визначає кількість теплоти, необхідне для нагрівання системи на один градус, тобто

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.8)$$

Оскільки кількість теплоти δQ залежить від характеру процесу, то і теплоємність системи C також залежить від нього, тобто – від умов, при яких визначається відношення $\frac{\delta Q}{dT}$. Одна і та ж система, в залежності від процесу, характеризується різними теплоємностями.

Чисельно величина C змінюється в межах від $-\infty$ до $+\infty$. Найбільше практичне значення мають теплоємності C_p і C_V (C_V – кількість теплоти, надане системі для підняття температури на один градус при постійному об'ємі; C_p – те ж саме при постійному тиску). Отже, в залежності від умов протікання процесу розрізняють теплоємність при постійному об'ємі (C_V) – *ізохорну* і теплоємність при постійному тиску (C_p) – *ізобарну*.

На підставі першого закону термодинаміки можна знайти вирази для цих теплоємностей (через калоричне і термічне рівняння стану), а також встановити зв'язок між ними. Розрізняють також питому і мольну теплоємності.

Питома теплоємність c – кількість теплоти, затрачена на нагрівання 1 кг речовини на один градус:

$$c = \frac{\delta Q}{m dT}. \quad (1.9)$$

Молярна теплоємність C^μ – кількість теплоти, затрачена на нагрівання 1 моля речовини на один градус [11,12,13,14]:

$$C^\mu = \frac{C}{\mu} = \frac{\delta Q}{\mu \cdot dT}. \quad (1.10)$$

1.4. ДРУГЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМІКИ

Друге начало термодинаміки дає можливість зробити висновок про можливість та напрямок перебігу фізико-хімічних процесів. Існує декілька рівноцінних формулювань (постулатів) II-го начала термодинаміки.

– теплота не може самочинно переходити від холодного тіла до більш гарячого (постулат Клаузіуса).

– різні види енергії прагнуть перетворитися на теплоту, яка в свою чергу розсіюється, тобто рівномірно розподіляється в просторі (постулат Томсона).

– будь-яка форма енергії може повністю перетворитися на теплоту, але теплота перетворюється в інші форми енергії лише частково (постулат Планка).

– вічний двигун II-го роду, тобто машина, що повністю перетворює всю одержану теплоту на роботу, неможливий (постулат Освальда).

В ході самочинного процесу система із стану з меншою імовірністю реалізації переходить в стан з більшою імовірністю.

Відношення теплоти процесу до температури, за якою він відбувається, називається *приведеною теплотою*. Ця функція, що характеризує стан системи, пізніше дістала назву **ентропія** S , зміна якої визначається як:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1.11)$$

Звідси:

$$dQ = TdS \quad (1.12)$$

Для самочинних процесів:

$$S_2 - S_1 = \Delta S \geq 0, \quad (1.13)$$

де S_1 і S_2 – ентропія системи до і після перебігу в ній фізико-хімічного процесу.

Рівняння (1.11) є аналітичним виразом II-го закону термодинаміки. В ізольованих системах напрям перебігу самочинних процесів визначається зміною ентропії. Під час перебігу оборотних процесах ентропія не

змінюється ($S_2 = S_1$), а під час перебігу необоротних процесів – збільшується ($S_2 > S_1$), доки система не перейде в рівноважний стан, де ентропія сягає максимуму.

Ентропія – це функція стану системи, тому її зміна не залежить від шляху перебігу процесу [11,12,13].

РОЗДІЛ 2. ФУНДАМЕНТАЛЬНЕ РІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ.

ПЕРЕТВОРЕННЯ ЛЕЖАНДРА.

ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ (ПОТЕНЦІАЛИ).

СПІВВІДНОШЕННЯ МАКСВЕЛЛА

2.1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЕ РІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ. ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ ЯК ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

Термодинаміка не може дати нам вигляд співвідношень (1.5) та (1.6), оскільки вона не спирається на модельні уявлення. Якщо скористатися моделлю, то отриманий результат буде справедливим лише у межах запропонованої моделі.

Але ці співвідношення можна отримати *методом термодинамічних потенціалів Гіббса*.

Розглянемо термодинамічні потенціали або характеристичні функції стану.

Характеристичними в термодинаміки називаються функції стану, через похідні яких найбільш просто і в явному вигляді можуть бути виражені всі термодинамічні властивості системи. Особливості характеристичних функцій полягають у тому, що властивість характеристичності вони мають *при певних незалежних змінних, які отримали назву природних змінних* (іноді їх називають стандартними змінними). При іншому виборі природних незалежних змінних функція втрачає властивість характеристичності.

Властивості термодинамічних потенціалів:

Однозначність, адитивність (будь-який термодинамічний потенціал системи дорівнює сумі термодинамічних потенціалів підсистеми).

Перші похідні від термодинамічних потенціалів мають простий фізичний зміст.

При певних умовах зменшення термодинамічного потенціалу дорівнює роботі термодинамічної системи.

При певних умовах термодинамічні потенціали мають екстремум в стані рівноваги.

Основою математичного апарату термодинаміки є об'єднане рівняння першого і другого законів термодинаміки (1.4) і (1.11) або **фундаментальне рівняння Гіббса**, яке для оборотних процесів записується у вигляді:

$$dU = TdS - pdV - \sum_i Y_i dX_i \quad (2.1)$$

Для простих систем у випадку оборотних процесів фундаментальне рівняння запишеться у вигляді:

$$dU = TdS - pdV \quad (2.2)$$

Тут за незалежні змінні вибрано ентропію S та об'єм V . Залежна від цих змінних **внутрішня енергія є термодинамічним потенціалом або характеристичною функцією**. Внутрішня енергія – це ізохорно-ізоентропійний потенціал.

Запишемо повний диференціал внутрішньої енергії

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (2.3)$$

Порівнявши (2.2) і (2.3) можна записати:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (2.4)$$

Із співвідношень (2.3) і (2.4) випливає, що температура є мірою збільшення внутрішньої енергії при збільшенні ентропії за сталого об'єму, а тиск – мірою її зменшення при ізоентропійному (адіабатному) збільшенні об'єму.

Зв'язок між параметрами p і T можна встановити, продиференціювавши кожний із параметрів по параметру, який досі вважали сталим :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}.$$

Оскільки внутрішня енергія є повним диференціалом, то її мішані похідні рівні:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (2.5)$$

Це – *рівняння зв'язку Максвелла*. Воно пов'язує дві властивості системи: зміну температури під час адіабатного (ізоентропійного) розширення та зміну тиску під час ізохорного нагрівання. Встановлення таких зв'язків між різними властивостями системи становить зміст методу термодинамічних потенціалів, або ж характеристичних функцій [11,12,13,14].

2.2. ПРЕТВОРЕННЯ ЛЕЖАНДРА. ЕНТАЛЬПІЯ, ВІЛЬНА ЕНЕРГІЯ ТА ЕНЕРГІЯ ГІББСА

Незалежні параметри S і V в рівнянні (2.2) є незручними, оскільки ентропія безпосередньо не вимірюється, а об'єм легко визначається лише газів. Тому виникає задача переходу до нових незалежних змінних.

Перетворення, що міняє ролями залежні і незалежні змінні, носить назву *перетворення Лежандра*.

Означення:

Розглянемо функцію декількох змінних:

$$F_1(x, y, z) \quad (2.6)$$

Повний диференціал цієї функції рівний:

$$dF_1 = Xdx + Ydy + Zdz \quad (2.7)$$

$$\text{де } X = \left(\frac{\partial F_1}{\partial x} \right) \Big|_{y,z}, \quad Y = \left(\frac{\partial F_1}{\partial y} \right) \Big|_{x,z}, \quad Z = \left(\frac{\partial F_1}{\partial z} \right) \Big|_{x,y}$$

Введемо нову функцію:

$$F_2 = F_1 - xX \quad (2.8)$$

Повний диференціал цієї функції буде рівний:

$$dF_2 = dF_1 - Xdx - xdX \quad (2.9)$$

Підставивши (2.7) в (2.9), отримаємо:

$$dF_2 = (Xdx + Ydy + Zdz) - Xdx - xdX = -xdX + Ydy + Zdz \quad (2.10)$$

Отже, в результаті перетворення здійснено перехід від незалежних змінних x, y, z до незалежних змінних X, y, z , тобто змінна x стала залежною, а X – незалежною. Крім того, отримали нову функцію F_2 . Таким чином, щоб поміняти залежну змінну на незалежну, слід скористатися співвідношенням:

$$Xdx = d(xX) - xdX \quad (2.11)$$

Вперше перетворення Лежандра до термодинамічних функцій застосував Ф. Мас'є в 1869 році.

Ентальпія.

Скористаємося рівнянням (2.2) та перетвореннями Лежандра (2.11), щоб отримати нові термодинамічні потенціали.

$$dU = TdS - pdV$$

Запишемо добуток pdV як:

$$pdV = d(pV) - Vdp \quad (2.12)$$

Отримаємо:

$$dU = TdS - (d(pV) - Vdp) = TdS - d(pV) + Vdp$$

або

$$\begin{aligned} dU + d(pV) &= TdS + Vdp \\ d(U + pV) &= TdS + Vdp \end{aligned} \quad (2.13)$$

В результаті ми перейшли до незалежних змінних S і p і отримали під знаком диференціала в лівій частині (2.13) нову функцію – **ентальпію (H)**:

$$H = U + pV \quad (2.14)$$

Ентальпія – це *ізобарно-ізоентронійний потенціал*.

Диференціал ентальпії:

$$dH = TdS + Vdp \quad (2.15)$$

Вільна енергія (енергія Гельмгольца).

Скористаємося перетворенням Лежандра для добутку TdS в рівнянні (2.2):

$$TdS = d(TS) - SdT \quad (2.16)$$

Тоді:

$$dU = TdS - pdV = d(TS) - SdT - pdV$$

Звідси:

$$d(U - TS) = -SdT - pdV$$

Функцію:

$$F = U - TS \quad (2.17)$$

називають **енергією Гельмгольца**.

Енергія Гельмгольца є функцією стану при незалежних змінних T і V .

Диференціал енергії Гемгольца:

$$dF = -SdT - pdV \quad (2.18)$$

Вільна енергія (енергія Гельмгольца) – це *ізохорно-ізотермічний потенціал*.

Енергія (потенціал) Гіббса.

Перетворивши по Лежандру одразу обидва добутки: TdS і pdV (див. рівняння (2.12) і (2.15)), отримаємо:

$$dU = TdS - pdV = [d(TS) - SdT] - [d(pV) - Vdp] = d(TS) - SdT - d(pV) + Vdp$$

Звідси:

$$d(U - TS + pV) = -SdT + Vdp$$

Функція:

$$G = U - TS + pV = F + pV = H - TS \quad (2.19)$$

називається **енергією Гіббса**.

Енергія Гіббса є функцією незалежних змінних T і p :

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.20)$$

Енергія Гіббса – це *ізобарно-ізотермічний потенціал*.

Перетворення Лежандра дозволило отримати з фундаментального рівняння термодинаміки (2.2) три нові функції, незалежними змінними яких є p , S , V , T . Найбільш зручними з практичної точки зору є функції F і G , так як їх повні диференціали виражаються через основні параметри системи, тобто через ті параметри, які можуть бути виміряні (тиск, температура, об'єм). Графічно співвідношення між характеристичними функціями зображено на Рис.1 [1-14].

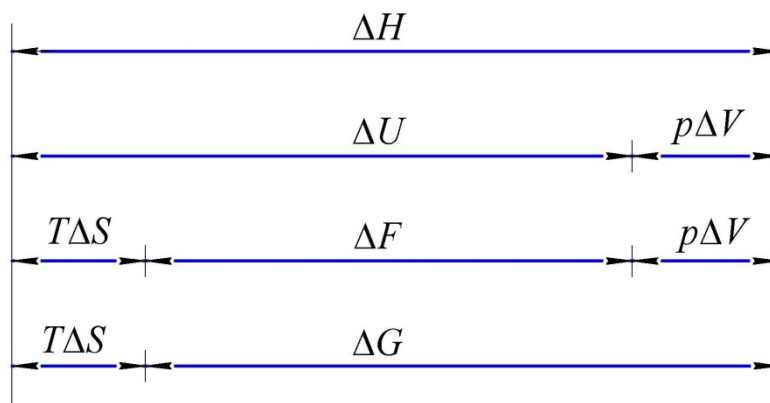


Рис.2.1. Співвідношення між характеристичними функціями

2.3. СПІВВІДНОШЕННЯ МАКСВЕЛЛА. ЯКОБІАНИ.

Із рівнянь (2.2), (2.15), (2.18) і (2.20) можна отримати наступні термодинамічні співвідношення – **співвідношення Максвелла**:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T, & \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -p, & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T, & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S &= V, & \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

Для кращого запам'ятання всіх частинних похідних у співвідношеннях Максвелла користуються термодинамічним (мнемонічним) квадратом:

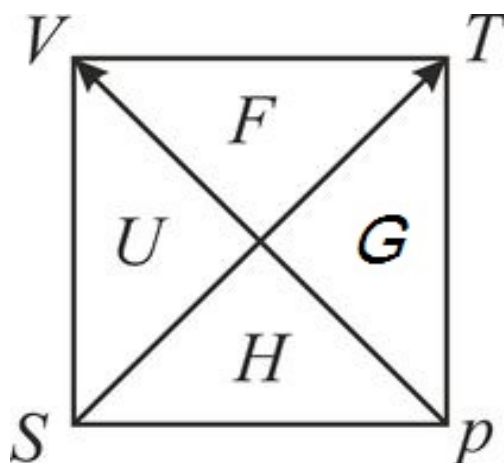


Рис. 2.2. Термодинамічний квадрат для визначення значень частинних похідних від характеристичних функцій

Правило користування квадратом: чотири функції знаходяться поблизу граней, у сусідніх до грані вершинах – характерні для цієї функції незалежні змінні. При написанні співвідношень (2.21) знак кожної частинної похідної встановлюється за допомогою діагональної стрілки: якщо стрілка показує в протилежний бік від незалежної змінної, яка стоїть в знаменнику частинної похідної, то частинна похідна береться із знаком «плюс».

Користуючись рівнянням (2.21) можна записати вирази для теплоємностей:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \quad (2.22)$$

та рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$F = U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (2.23)$$

Термодинамічні співвідношення можна отримувати також шляхом заміни змінних, використовуючи **якобіани** [11,12,13,14].

Якобіаном (функціональним визначником) для двох пар змінних (X,Y) і (U,V) називається визначник виду:

$$D = \frac{\partial(U,V)}{\partial(X,Y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial U}{\partial X} & \frac{\partial U}{\partial Y} \\ \frac{\partial V}{\partial X} & \frac{\partial V}{\partial Y} \end{vmatrix} = \frac{\partial U}{\partial X} \frac{\partial V}{\partial Y} - \frac{\partial V}{\partial X} \frac{\partial U}{\partial Y} \quad (2.24)$$

В геометричному сенсі якобіан є коефіцієнтом між однією і тією ж елементарною площею, записаною в різних системах координат.

Запишемо властивості якобіанів та операції з ними:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(U,V)}{\partial(X,Y)} &= -\frac{\partial(V,U)}{\partial(X,Y)} = -\frac{\partial(U,V)}{\partial(Y,X)} \\ \frac{\partial(U,V)}{\partial(X,Y)} &= \frac{\partial(U,V)}{\partial(L,M)} \frac{\partial(L,M)}{\partial(X,Y)} \\ \frac{\partial(U,V)}{\partial(X,Y)} &= \frac{1}{\frac{\partial(X,Y)}{\partial(U,V)}} \\ \frac{\partial(U,V)}{\partial(X,Y)} &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_V & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_V \end{aligned} \quad (2.25)$$

Застосовуючи якобіани до термодинамічних функцій, можна показати, що:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(...,...)} = \frac{\partial(p,V)}{\partial(...,...)} \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial(S,V)}{\partial(...,...)} = \frac{C_V}{T} \frac{\partial(T,V)}{\partial(...,...)} \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial(S,p)}{\partial(...,...)} = \frac{C_p}{T} \frac{\partial(T,p)}{\partial(...,...)} \quad (2.28)$$

Приклад:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial F}\right)_H = \frac{\partial(G, H)}{\partial(F, H)} = \frac{\partial(G, H)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(F, H)} = \frac{\frac{\partial(G, H)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(F, H)}{\partial(T, p)}} = \frac{\begin{vmatrix} -S & V \\ C_p & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T \\ C_p & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \end{vmatrix}}$$

2.4. СИСТЕМИ ІЗ ЗМІННОЮ КІЛЬКІСТЮ ЧАСТИНОК. ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

До цього часу ми розглядали процеси, в ході яких змінюються параметри стану системи – температура, тиск та об’єм при незмінному складі системи. Однак існують такі відкриті системи, в яких змінюються кількість речовин n_k , що складають систему. Ці зміни можуть відбуватися в результаті хімічних реакцій або фазових переходів. У цьому випадку кажуть про систему зі змінною кількістю частинок. При цьому змінюються значення термодинамічних потенціалів U , H , F , G системи:

$$dU \leq TdS - pdV + \sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{j \neq k}} dn_k \quad (2.29)$$

$$dH \leq TdS + Vdp + \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{S, p, n_{j \neq k}} dn_k \quad (2.30)$$

$$dF \leq -SdT - pdV + \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T, V, n_{j \neq k}} dn_k \quad (2.31)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \sum_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_{j \neq k}} dn_k \quad (2.32)$$

Виходячи із визначення dH , dF і dG , отримаємо:

$$\sum_k \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{j \neq k}} dn_k = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{S, p, n_{j \neq k}} dn_k = \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T, V, n_{j \neq k}} dn_k = \sum_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_{j \neq k}} dn_k$$

Введемо позначення:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq k}} = \mu_i \quad (2.33)$$

де μ_i називається **хімічний потенціал**.

Отже, хімічний потенціал даної речовини є похідної від будь-якої із зазначених термодинамічної функції по числу молей даної речовини при умові постійних відповідних природних параметрів стану системи і числа молей всіх інших речовин, що входять в систему. Тобто хімічний потенціал є парціальним мольним значенням тієї чи іншої термодинамічної функції (термодинамічної потенціалу) при певних умовах.

Термодинамічні потенціали – екстенсивні величини. У випадку системи із однакових частинок це значить, що при зміні маси речовини або молей n у деяке число раз, у стільки ж раз зміниться і значення термодинамічних потенціалів. Отже, залежність термодинамічних потенціалів від числа частинок (молей) повинна бути такою:

$$U = n \cdot f_1\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}\right), \quad H = n \cdot f_2\left(\frac{S}{n}, p\right), \quad F = n \cdot f_3\left(T, \frac{V}{n}\right), \quad G = n \cdot f_4(T, p).$$

Звідси виходить, що $\mu = f_4(T, p)$, тобто хімічний потенціал рівний потенціалу Гіббса в перерахунку на один моль:

$$G = n \cdot \mu \Rightarrow \mu = \frac{G}{n}, \quad (2.34)$$

Для інших потенціалів такої рівності не існує. Наприклад:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} \neq f_3\left(T, \frac{V}{n}\right) = \frac{F}{n}$$

Для суміші речовин потенціал i -го компонента записується як:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}, \quad (2.34 \text{ a})$$

($\mu_i = G_i$; G_i – парціальний мольний ізобарний потенціал).

Таким чином, термодинамічні потенціали запишуться:

$$dU \leq TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.35)$$

$$dH \leq TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.36)$$

$$dF \leq -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.37)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.38)$$

тут n_i – число молів i -го сорту.

Рівняння (2.35) - (2.38) описують термодинаміку процесів в системах будь-якого типу (відкритих, закритих, ізольованих). Співвідношення, аналогічні співвідношенням Максвелла:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S} \right)_{V,n_j} & \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} &= - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{S,n_j} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S} \right)_{p,n_j} & \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{S,n_j} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} &= - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{V,n_j} & \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} &= - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n_j} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} &= - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n_j} & \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} &= \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n_j} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Для чистої речовини (якщо існує тільки один тип речовини в системі):

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -\bar{S}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \bar{V} \quad (\text{на один моль речовини}) \quad (2.40)$$

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dp \quad (2.41)$$

$$\mu(T, p) = - \int_{T_0}^T \bar{S}dT + \int_{P_0}^P \bar{V}dp + \mu(T_0, p_0) \quad (2.42)$$

$$\mu(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T,p} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,p} = \bar{H} - T\bar{S} \quad (2.43)$$

$$\mu(T_0, p_0) = \bar{H}(T_0, p_0) - T_0 \bar{S}(T_0, p_0) \quad (\text{початок відліку}) \quad (2.44)$$

Для вибору початку відліку встановлюються стандартні стани і стандартні умови (див. нижче) [1-14].

2.5. КРИТЕРІЙ САМОВІЛЬНОГО ПРОТІКАННЯ ПРОЦЕСІВ І РІВНОВАГИ СИСТЕМИ

Ентропія:

Всі самовільні процеси в ізольованій системі можуть йти лише в напрямку збільшення її ентропії:

$$dS \geq 0 \quad (2.45)$$

В стані термодинамічної рівноваги ентропія набуває свого максимуму.

Внутрішня енергія:

При постійних S і V критерієм самовільного протікання процесів і рівноваги системи може служити **внутрішня енергія системи**: при протіканні самовільних необоротних процесів вона зменшується, а в стані рівноваги приймає мінімальне значення:

$$dU \leq 0 \quad (2.46)$$

Ентальпія

При постійних S і p критерієм самовільного протікання процесів і рівноваги системи може служити **ентальпія системи**: при протіканні мимовільних необоротних процесів вона зменшується, а в стані рівноваги приймає мінімальне значення:

$$dH \leq 0. \quad (2.47)$$

Вільна енергія Гельмгольца

При постійних V і T критерієм самовільного протікання процесів і рівноваги системи може служити **вільна енергія Гельмгольца**: при протіканні мимовільних необоротних процесів вона зменшується, а в стані рівноваги приймає мінімальне значення:

$$d F \leq 0 . \quad (2.48)$$

Вільна енергія Гіббса

При постійних p і T критерієм самовільного протікання процесів і рівноваги системи може служити **вільна енергія Гіббса**: при протіканні самовільних необоротних процесів вона зменшується, а в стані рівноваги приймає мінімальне значення:

$$d G \leq 0 . \quad (2.49)$$

Математично стан рівноваги можна записати наступними формулами:

$$\begin{array}{ll} (\partial U)_{V,S} = 0 & (\partial^2 U)_{V,S} > 0 \\ (\partial H)_{p,S} = 0 & (\partial^2 H)_{p,S} > 0 \\ (\partial F)_{V,T} = 0 & (\partial^2 F)_{V,T} > 0 \\ (\partial G)_{p,T} = 0 & (\partial^2 G)_{p,T} > 0 \\ (\partial S)_{U,V} = 0 & (\partial^2 S)_{U,V} < 0 \end{array} \quad (2.50)$$

Хімічний потенціал

За величинами хімічних потенціалів речовин визначають можливість і напрямки їх фазових переходів. Самочинний перехід компоненту здійснюється з фази, де значення його хімічного потенціалу більше, в фазу, де його потенціал менший. Перехід супроводжується зменшенням значення хімічного потенціалу компоненту в першій фазі і збільшенням його в другій. Під час фазового переходу різниця між хімічними потенціалами компоненту в обох фазах зменшується, і коли значення потенціалів зрівнюються, досягається стан фазової рівноваги. Таким чином, хімічний потенціал є критерієм, що характеризує здатність компонентів до виходу з фази шляхом випаровування, кристалізації, розчинення і т.д.

Оскільки при рівновазі повні диференціали термодинамічних функцій дорівнюють нулю, то із системи рівнянь (2.35-2.38) слідує умова рівноваги системи [1-14]:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 . \quad (2.51)$$

РОЗДІЛ 3. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ОПИС ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ.

ХІМІЧНА РІВНОВАГА

3.1. ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ РЕАКЦІЇ

Будь-яка хімічна реакція характеризується своїм тепловим ефектом.

Тепловий ефект хімічної реакції – це кількість теплоти, що виділяється або поглинається під час перебігу хімічної реакції за умов сталого тиску або об'єму.

Оскільки теплота хімічного процесу залежить від умов його перебігу, то розрізняють ізохорний і ізобарний теплові ефекти.

Ізохорний тепловий ефект реакції – теплота хімічного процесу, що відбувається при $V=\text{const}$ і $T_1 = T_2$. Ця теплота рівна зміні внутрішньої енергії цієї системи:

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (3.1)$$

Ізобарний тепловий ефект реакції – теплота хімічного процесу, що відбувається при $p=\text{const}$ і $T_1 = T_2$. Ця теплота рівна зміні ентальпії системи під час перебігу реакції:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (3.2)$$

Визначивши тепловий ефект реакції, що відбувається за сталого тиску – ΔH , можна розрахувати його значення за ізохорних умов – ΔU :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n \cdot RT \quad (3.3)$$

де Δn – різниця між числом молів газоподібних продуктів реакції та реагентів.

Хімічні реакції, що перебігають з виділенням теплоти називаються **екзотермічними**, а реакції, що супроводжуються поглинанням теплоти з навколишнього середовища – **ендотермічними**. Ендотермічні реакції мають додатний знак теплового ефекту ($\Delta H > 0$ або $\Delta U > 0$), а екзотермічні – від'ємний знак ($\Delta H < 0$ або $\Delta U < 0$). Під час написання термохімічних

рівнянь реакцій обов'язково вказують тепловий ефект реакції та агрегатний стан усіх реагентів [12,13,14].

3.2. СТАНДАРТНІ СТАНИ І СТАНДАРТНІ УМОВИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

У хімічних реакціях елементи один в одного не перетворюються. Тому в якості нуля відліку (базису) беруть сукупність всіх хімічних елементів (базисні речовини) у вигляді простих речовин, що знаходяться в найбільш стійких формах при 25 °С. Винятки: фосфор беруть у вигляді з'єднання Р₄ (білий фосфор), а олово в стані β- олово (біле олово).

Таким чином, табличні значення теплот різних процесів прийнято відносити до стандартного стану – температурі 298 К та тиску 101325 Па (1 атм або 760 мм.рт.ст). Величини теплових ефектів при цих умовах називають стандартними тепловими ефектами та позначають ΔH_{298}^0 (або $\Delta_r H_{298}^0$) і ΔU_{298}^0 (або $\Delta_r U_{298}^0$) відповідно. Індекс *r* означає «reaction» – реакція [1-6].

3.3. ЗАКОНИ ТЕРМОХІМІЇ

Закон Лавуазьє-Лапласа: “Тепловий ефект прямої реакції дорівнює тепловому ефекту зворотної реакції з протилежним знаком”.

Основний закон термохімії Гесса: Тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху перебігу реакції, а визначається лише станом реагентів (початковий стан системи) і продуктів реакції (кінцевий стан системи) при наступних умовах:

- 1) процес здійснюється при $V = const$ або $p = const$;
- 2) температура вихідного та кінцевого стану системи однакова (однак це не означає, що вона повинна бути постійною протягом усього процесу);
- 3) єдиним видом роботи є робота розширення (або стиску).

Дію закону Гесса зручно представити у вигляді схеми.

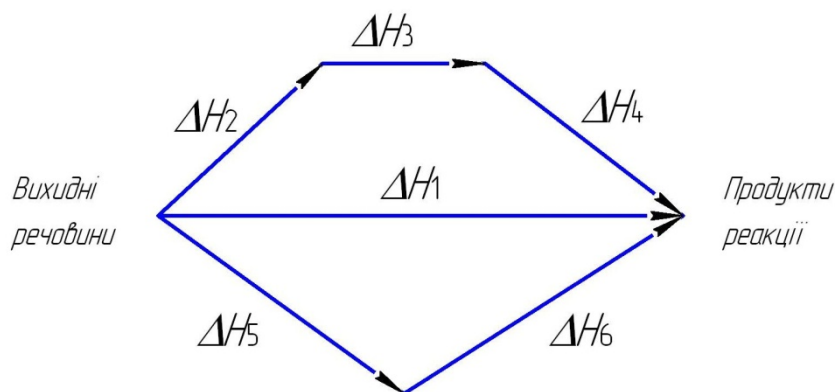


Схема ілюстрації закону Гесса

Згідно закону Гесса, теплові ефекти всіх цих реакцій зв'язані між собою як:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

1 наслідок: тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот утворення продуктів реакції і теплот утворення вихідних реагентів з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

$$\Delta H = \sum v_i \cdot \Delta_f H_{\text{продукт.}}^{\text{утв.}} - \sum v_i \cdot \Delta_f H_{\text{реаг.}}^{\text{утв.}}, \quad (3.4)$$

де v_i – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції; індекс f означає «formation» – утворення.

Стандартною ентальпією (теплотою) утворення речовини при заданій температурі називають тепловий ефект реакції утворення 1 моль даної речовини із відповідних простих речовин, що перебувають в найбільш стійкому стандартному стані. Теплоти утворення сполук наводяться у відповідних довідниках фізико-хімічних величин. Згідно рішення Міжнародного союзу фундаментальної та прикладної хімії (IUPAC) стандартні теплоти утворення простих речовин приймаються рівними 0 при будь-якій температурі.

2 наслідок: теплові ефекти реакцій можна визначити також за значеннями теплот згоряння реагентів. Тепловий ефект реакції дорівнює

різниці між сумами теплот згоряння реагентів і теплот згоряння продуктів реакції з урахуванням відповідних стехіометричних коефіцієнтів.

$$\Delta H = \sum \nu_i \cdot \Delta H_{\text{реаг.}}^{\text{згор.}} - \sum \nu_i \cdot \Delta H_{\text{продукт.}}^{\text{згор.}} \quad (3.5)$$

Закон Кірхгофа дозволяє визначати тепловий ефект хімічної реакції за будь-якої температури, якщо, відоме значення теплового ефекту цієї реакції за стандартною температурою 298 К. В інтегральній формі рівняння Кірхгофа має такий вигляд:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (3.6)$$

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_V dT, \quad (3.7)$$

де ΔC_p і ΔC_V – зміна теплоємності системи внаслідок перебігу цієї реакції при $p = \text{const}$ і $V = \text{const}$ відповідно.

$$\Delta C_p = \sum (\nu_i C_{p,i})_{\text{продукт}} - \sum (\nu_i C_{p,i})_{\text{реаг}} \quad (3.8)$$

$$\Delta C_V = \sum (\nu_i C_{V,i})_{\text{продукт}} - \sum (\nu_i C_{V,i})_{\text{реаг}} \quad (3.9)$$

Із рівнянь (3,6), (3,7) слідує, що вплив температури на тепловий ефект зумовлений знаком величини ΔC_p (ΔC_V):

- при $\Delta C_p > 0$, ($\Delta C_V > 0$), то із підвищенням температури тепловий ефект реакції буде зростати;
- при $\Delta C_p < 0$, ($\Delta C_V < 0$), то із підвищенням температури тепловий ефект реакції буде зменшуватися;
- при $\Delta C_p = 0$, ($\Delta C_V = 0$), то тепловий ефект не залежить від температури.

При розрахунку зміни теплового ефекту в широкому інтервалі температур необхідно враховувати температурну залежність теплоємності:

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2} \quad (3.10)$$

тут a , b , c , c' – сталі, що залежать від природи речовини, але не залежать від температури в певному температурному інтервалі. Ці сталі наведені в термодинамічних довідниках.

Тоді стрибок ізобарної теплоємності ΔC_p запишеться як:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}, \quad (3.11)$$

де

$$\begin{aligned} \Delta a &= \sum_i (\nu'_i a_i)_{\text{прод}} - \sum_j (\nu_j a_j)_{\text{вихід}}, \\ \Delta b &= \sum_i (\nu'_i b_i)_{\text{прод}} - \sum_j (\nu_j b_j)_{\text{вихід}}, \\ \Delta c &= \sum_i (\nu'_i c_i)_{\text{прод}} - \sum_j (\nu_j c_j)_{\text{вихід}}, \\ \Delta c' &= \sum_i (\nu'_i c'_i)_{\text{прод}} - \sum_j (\nu_j c'_j)_{\text{вихід}}. \end{aligned}$$

Підставивши (3.11) в (3.6) і про інтегрувавши, отримаємо:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right).$$

Якщо в інтервалі температур від 298 К до T один із реагентів зазнає зміни агрегатного стану (фазового перетворення), то інтервал температур розбивається на два інтервали: от 298 К до $T_{\text{ф.п.}}$ (температури фазового переходу) і от $T_{\text{ф.п.}}$ до T :

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298} + \int_{298}^{T_{\text{ф.п.}}} \Delta C_p dT + \Delta H_{\text{ф.п.}} + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^T \Delta C_p' dT.$$

У вузькому інтервалі температур нехтують залежністю теплоємності від температури, і тоді:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_p (T - 298) \quad (3.12)$$

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \Delta \bar{C}_V (T - 298) \quad (3.13)$$

де, наприклад, $\Delta \bar{C}_p = \sum_i (\nu'_i \bar{C}_{p,i})_{\text{прод}} - \sum_j (\nu_j \bar{C}_{p,j})_{\text{вихід}}$ - середня ізобарна теплоємність для реагентів [1-6].

3.4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФУНКЦІЇ І ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ В ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЯХ

Ентропія хімічного процесу

Зміна ентропії, як функція стану, в ході хімічного процесу визначається лише видом і співвідношенням вихідних реагентів і продуктів реакції і не залежить від шляху реакції. Вона розраховується як:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (v_i S_i^0)_{\text{продукт}} - \sum (v_i S_i^0)_{\text{реаг}} \quad (3.14)$$

З іншої сторони, наприклад, при протіканні реакції в ізобарних умовах ентропія при температурі T визначається як:

$$\begin{aligned} S_T &= S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T} = S_{298} + \int_{298}^T \frac{[a + bT + cT^2 + c'T^{-2}]}{T} dT = \\ &= S_{298} + a \ln\left(\frac{T}{298}\right) + b(T - 298) + \frac{c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{c'}{2}\left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2}\right) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Тоді зміна ентропії в ході реакції:

$$S_T = \Delta S_{298} + \Delta a \ln\left(\frac{T}{298}\right) + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2}\left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2}\right) \quad (3.16)$$

де $\Delta a = \sum (v_i' a_i)_{\text{прод}} - \sum (v_j a_j)_{\text{вихід}}$ і т.д.

Енергія Гіббса. Напрямок хімічної реакції

Зміна ентропії однозначно визначає напрямок і границю самовільного протікання процесу лише для найбільш простих систем – ізольованих. Однак на практиці доводиться мати справу із системами, що взаємодіють із навколишнім середовищем. Для характеристики таких систем найчастіше використовують ізобарно-ізотермічний потенціал (енергію Гіббса), оскільки більшість реакцій протікають при постійному тиску. Зміна енергії Гіббса (за стандартних умов) визначається:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum (v_i \Delta G_{298}^0)_{\text{продукт}} - \sum (v_i \Delta G_{298}^0)_{\text{реаг}} \quad (3.17)$$

тут ΔG_{298}^0 – зміна енергії Гіббса в хімічній реакції за стандартних умов.

З іншої сторони із рівняння Гіббса-Гемгольца $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ випливає:

1. Екзотермічна реакція; $\Delta H < 0$

- а) Якщо $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$, тобто реакція із виділенням тепла і збільшенням степеня неупорядкованості можлива при всіх температурах. Такі реакції завжди протікають самовільно.
- б) Якщо $\Delta S < 0$, то реакція буде протікати самовільно при $\Delta H > T\Delta S$ (низькі температури).

2. Ендотермічні реакції; $\Delta H > 0$

- с) Якщо $\Delta S > 0$, то реакція буде самовільною при $\Delta H < T\Delta S$ (високі температури).
- д) Якщо $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$ – реакція з поглинанням теплоти і збільшенням степені упорядкованості неможлива ні при яких умовах.

Хімічний потенціал в хімічних реакціях

Для хімічних реакцій, що протікають при $V=\text{const}$ і $T=\text{const}$ або $p=\text{const}$ і $T=\text{const}$ вираз для енергії Гемгольца і Гіббса спрощуються (див. формули 2.37 і 2.38):

$$dF \leq \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.18)$$

$$dG \leq \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.19)$$

Зміну числа молів учасника хімічної реакції dn_i можна виразити через його *стехіометричний коефіцієнт* і ступінь протікання реакції – хімічну змінну ξ :

$$dn_i = \nu_i d\xi_i \quad (3.20)$$

Звідси

$$dF = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi_i \quad ; \quad dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi_i \quad (3.21)$$

Із формул (2.48), (2.49) та (3.16) випливає, що реакції, що протікає самодовільно, маємо:

$$\sum_i \mu_i \nu_i d\xi_i < 0 \quad (3.22)$$

Оскільки величина $d\xi$ є додатня, то можливість і межа протікання реакції визначаються співвідношенням:

$$\sum_i \mu_i \nu_i < 0 \quad (3.23)$$

При протіканні хімічної реакції концентрація одних речовин зменшується, концентрація інших – росте, тому загальну суму $\sum_i \mu_i \nu_i < 0$ необхідно представити як різницю відповідних величин для продуктів реакції і вихідних речовин [1-7]:

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \nu_i = \sum_i (\mu_i \nu_i)_{\text{продукт}} - \sum_i (\mu_i \nu_i)_{\text{реаг}} \quad (3.24)$$

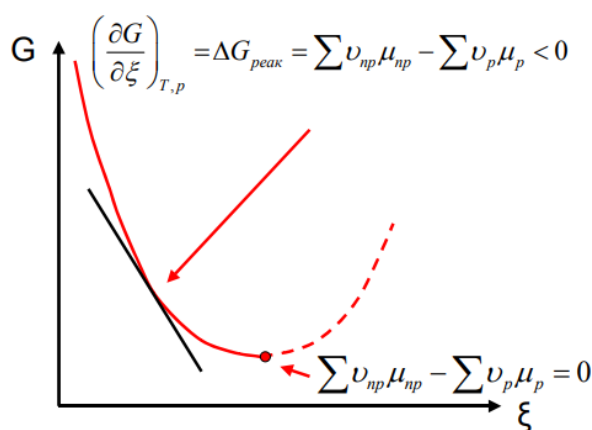


Рис. 3.1. Зміна енергії Гіббса при русі до хімічної рівноваги. Хімічна рівновага досягається в точці мінімуму енергії Гіббса при $p, T = \text{const}$

Хімічний потенціал ідеального і реального газу. Фугитивність

Вираз для хімічного потенціалу ідеального газу в індивідуальному стані можна отримати із енергії Гіббса (див. (2.20)), який при $T = \text{const}$ набуде вигляду:

$$dG = V dp \quad (3.25)$$

Для індивідуальних речовин поняття мольного термодинамічного і хімічного потенціалів ідентичні: $\mu_i = G_i$, $d\mu_i = dG_i$. Підставивши в (3.20) об'єм 1 моля із рівняння Менделєєва-Клапейрона: $V = \frac{RT}{p}$, отримаємо:

$$dG = d\mu_i = \frac{RT}{p_i} dp_i \quad (3.26)$$

Проінтегруємо при $T = \text{const}$:

$$\mu_i = RT \ln p_i + C \quad (3.27)$$

Константу інтегрування знайдемо із *стандартного стану*: $p_0 = 101325$ Па, $\mu_i = \mu_i^0$; тоді $C = \mu_i^0 - RT \ln p_0$ – стандартний хімічний потенціал. Отже, вираз для хімічного потенціалу *ідеального газу* матиме вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (3.28)$$

тут p_i – парціальний тиск.

Аналогічно, можна отримати хімічний потенціал як функцію концентрації:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (3.29)$$

Вираз для хімічного потенціалу *реального газу* в індивідуальному стані:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{p_0} \quad (3.30)$$

де f_i – *фугитивність*.

Фугитивність являє собою тиск реального газу, який при підстановці в рівняння для ідеального газу робить це рівняння придатним для опису поведінки реальних газів. Фугитивність має розмірність тиску і при даній температурі пропорційна тиску:

$$f = \gamma p \quad (3.31)$$

тут γ – коефіцієнт фугитивності.

3.5. ТЕРМОДИНАМІКА ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ. РІВНЯННЯ ГІББСА-ДЮГЕМА . ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЄ

Хімічна рівновага – це термодинамічна рівновага, що встановилася внаслідок рівності швидкостей двох протилежних за напрямком реакцій.

Хімічна рівновага є найбільш стійким станом хімічної системи, до якого вона прагне самодовільно. Хімічна рівновага – динамічна, вона характеризується сталістю рівноважних концентрацій (чи парціальних тисків) всіх учасників реакції при сталих зовнішніх умовах і мінімальному значенні енергії Гіббса чи енергії Гельмгольца.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є **константи рівноваги K** , які визначаються як:

для реакції в суміші ідеальних газів: $K_p = \prod p_i^{v_i}$

для реакції в ідеальному розчині: $K_c = \prod C_i^{v_i}$

для реакцій в суміші реальних газів: $K_p = \prod f_i^{v_i}$

для реакцій в реальному розчині: $K_p = \prod a_i^{v_i}$

тут v_i – *стехіометричний коефіцієнт*. Для вихідних речовин приймається від’ємним; для продуктів реакції – додатнім;

p_i – рівноважні парціальні тиски компонентів;

C_i – рівноважні концентрації;

f_i – фугитивність;

a_i – активність (див. нижче).

Можна показати, що константа рівноваги рівна відношенню констант швидкості прямої і зворотної реакцій: k_1 і k_2 , відповідно:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.32)$$

В закритій системі зміна числа молей одного компонента супроводжується зміною числа молів інших компонент. В загальному випадку умовою хімічної рівноваги є *рівняння Гіббса-Дюгема*, що визначається формулою

$$\sum n_i \mu_i = 0 \quad (3.33)$$

тут n_i – кількість молів (частинок) i -го компонента. (Див. також (2.51)).

Зміна енергії Гельмгольца та енергії Гіббса в стандартних умовах визначається як:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_c \quad (3.34)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (3.35)$$

Вплив температури на положення рівноваги

Підвищення температури означає набуття або втрату системою енергії і, отже, повинно змінювати величину константи рівноваги.

Знайдемо із рівняння (3.28) константу рівноваги:

$$RT \ln K_p = -\Delta G^0 \quad (3.36)$$

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^0}{RT} = \frac{-\Delta H^0 + T\Delta S^0}{RT} = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.37)$$

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (3.38)$$

Рівняння (3.38) називається рівнянням ізобари хімічної реакції – ізобарою Вант-Гоффа.

Аналогічно можна отримати ізохору Вант-Гоффа:

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \quad (3.39)$$

Ізобара та ізохора Вант-Гоффа пов'язують зміну константи хімічної рівноваги із тепловим ефектом реакції в ізобарних та ізохорних умовах відповідно. Очевидно, чим більший за абсолютною величиною тепловий ефект хімічної реакції, тим сильніше впливає температура на величину константи рівноваги. Якщо реакція не супроводжується тепловим ефектом, то константа рівноваги не залежить від температури.

Графічно температурну залежність константи рівноваги зображено на рис. 3.2.

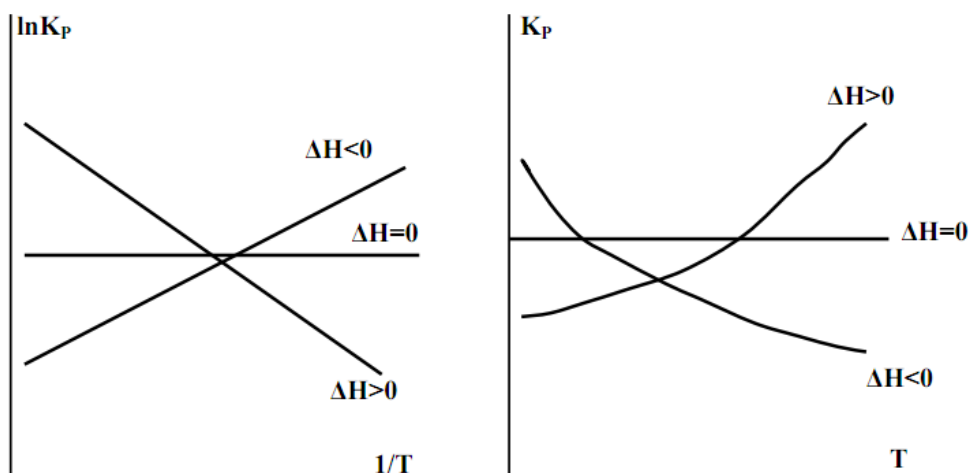


Рис. 3.2 Залежність константи рівноваги від температури

Дію температури (а також тиску, концентрації і інших факторів) на систему, що перебуває у рівновазі, узагальнює принцип зміщення рівноваги – *принцип Ле Шательє*: якщо система, що перебуває в стані термодинамічної рівноваги, зазнає зовнішнього впливу, то в такій системі виникає самовільний процес, який змістить рівновагу так, щоб протидіяти зовнішньому впливу [1-6].

Розділ 4. ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНІВ

4.1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ РОЗЧИНІВ

Розчинами називають гомогенні термодинамічно стійкі системи змінного складу з двох і більшого числа компонентів.

Розчини бувають будь-якого агрегатного стану:

газоподібні (*газові суміші*)

рідкі

тверді

Найбільше практичне значення мають рідкі розчини, оскільки в них відбувається більшість реакцій. Розчин складається з розчинених речовин і розчинника, тобто середовища, в якому ці речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або йонів.

Основним параметром стану розчину крім температури і тиску є його склад. Згідно з рекомендацією Міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії ІЮПАК (англ. IUPAC) склад розчину можна виразити як концентрацією, так і часткою розчиненої речовини:

Коефіцієнт розчинності – максимальне число грамів речовини, що може розчинитись в 100 г розчинника за даної температури.

Молярна концентрація (C_M) показує кількість розчиненої речовини (у молях) на літр:

$$C_M = \frac{m}{MV} = \frac{\nu}{V}, \text{ моль/л}, \quad (4.1)$$

де m – маса розчиненої речовини, ν – число молів розчиненої речовини, V – об'єм розчину.

Моляльна концентрація (C_μ) показує кількість молів розчиненої речовини на 1 кг розчинника:

$$C_\mu = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} = \frac{n \cdot 1000}{m_1}, \text{ моль/кг}, \quad (4.2)$$

де m – маса розчиненої речовини, n – число молів розчиненої речовини, m_1 – маса розчинника.

Молярна концентрація еквівалента (C_H) (нормальність розчину) показує еквівалентну кількість розчиненої речовини (у молярних масах еквіваленту) на літр:

$$C_H = \frac{m}{M_E V}, \text{ моль/л,} \quad (4.3)$$

де m – маса розчиненої речовини, M_E – молярна маса еквіваленту розчиненої речовини, V – об'єм розчину.

Мольна частка розчиненої речовини:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad (4.4)$$

де n_1 – число молів розчиненої речовини, n_2 – число молів розчинника.

Процентна концентрація ω – число грамів розчиненої речовини в 100 г розчину.

Мольна доля компоненту X_A – відношення числа молів даного компоненту A до загальної кількості молів усіх компонентів системи:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{\sum_i n_i} \quad (4.5)$$

Склад розчину можна також виражати титром.

Титром (масовою концентрацією) називають кількість грамів розчиненої речовини, що міститься в 1 мл розчину [14-18].

$$T(X) = \frac{m(X)}{V} \quad (4.6)$$

4.2. ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНЕННЯ

Розчинення – фізико-хімічний процес, що протікає в три етапи. Його простіше розглянути для речовин з йонною граткою, де йони існують уже в твердому стані.

1) Руйнування хімічних і міжмолекулярних зв'язків, що супроводжується поглинанням енергії. Тобто $\Delta H_{\text{кр}}^0 > 0$.

2) *Сольватація* – це процес взаємодії розчиненої речовини з молекулами розчинника й утворення комплексних сполук – сольватів, що супроводжується виділенням енергії (так звана сольватна теорія розчинів, розроблена Д.І. Менделєєвим). Тобто $\Delta H^0_{\text{сольв}} < 0$. Якщо розчинником є вода, процес взаємодії називається *гідратацією*, а аквакомплекси – *кристалогідратами*.

3) Спонтанне перемішування розчину, що супроводжується рівномірним розповсюдженням сольватів у розчиннику за рахунок дифузії.

Розчин є *ідеальним*, якщо в ньому молекули взаємодіють виключно однаковим способом, а всі міжмолекулярні сили – розчинник-розчинник, розчинник-розчинене і розчинене-розчинене є еквівалентними.

Розчин є *насиченим*, якщо у ньому за даної температури встановлюється динамічна рівновага між розчиненою речовиною у розчині та її осадом, а молярна концентрація насиченого розчину – розчинність s :

$$s = C_{M(\text{насич})} \quad (4.7)$$

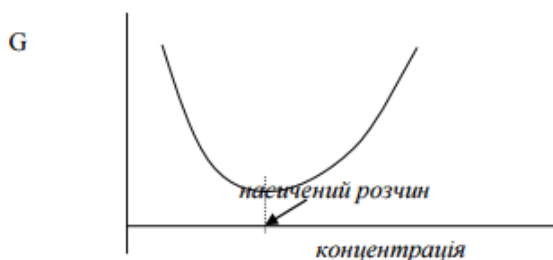
Розчин є *пересиченим*, якщо в ньому при певній температурі міститься більше розчиненої речовини, ніж це зумовлено межею розчинності.

На відміну від термодинамічно стійких ненасичених і насичених розчинів, *пересичений розчин* є *метастабільною системою*.

Результуюча теплота розчинення $\Delta H^0_{\text{розчин.}}$ дорівнює сумі теплот двох стадій: $\Delta H^0_{\text{розчин.}} = \Delta H^0_{\text{кр}} + \Delta H^0_{\text{сольв}}$ і може бути як негативною, так і позитивною.

При розчиненні, як самочинному процесі, вільна енергія Гіббса зменшується:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$



В переважній більшості випадків ентропія системи при розчиненні зростає: $\Delta S > 0$, тому ΔH може бути як менше нуля, так і більше – тобто теплота може виділятися або поглинатися в процесі розчинення [14-18].

4.3. ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ КОМПОНЕНТА У РОЗЧИНІ

Хімічний потенціал залежить від концентрації компонента в системі. За сталої температури хімічний потенціал визначається рівнянням:

$$\mu_i = \mu_0 + RT \cdot \ln C_i \quad (4.8)$$

де C_i – концентрація i -го компонента у розчині, μ_0 – стандартний хімічний потенціал i -го компонента, тобто його значення за стандартних умов.

4.4. ТЕРМОДИНАМІКА ІДЕАЛЬНОГО РОЗЧИНУ

Розчин називається ідеальним, якщо:

а) теплота змішування рівна нулю: $\Delta H^{\text{ідеальн. змішування}} = 0$.

б) зміна обсягу при змішанні чистих компонентів дорівнює нулю $\Delta V^{\text{ідеальн. змішування}} = 0$

в) парціальний тиск пари кожного компонента пропорційно його молярній частці.

г) зміна ентропії при змішуванні компонентів у розчині така ж, як при змішуванні газів: $\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_1 \ln x_1 + \dots)$.

Для ідеальних розчинів в усій області концентрацій виконується закон Рауля: парціальний тиск пару кожного компонента p_i над розчином дорівнює добутку молярної частки компонента x_i у розчині на пружність пара в його чистому вигляді (тиск пари чистого компонента) p_i^0 :

$$p_i = x_i \cdot p_i^0 \quad (4.9)$$

Розглянемо більш детально зміну вище описаних параметрів при утворенні ідеального розчину.

Теплота утворення ідеального розчину.

Оскільки сумарна енергія взаємодії частинок при утворенні ідеального розчину з чистих компонентів не змінюється, парціальні об'єми компонентів і їх парціальні ентальпії дорівнюватимуть відповідним мольним характеристикам: $\bar{V}_i = V_i^0$; $\bar{H}_i = H_i^0$. Таким чином, теплота випаровування компонента в ідеальному розчині дорівнює теплоті випаровування його в чистому вигляді. У цьому випадку ентальпія розчину адитивно складається із мольних величин:

$$H^{\text{ідеальн}} = x_1 \cdot H_1^0 + x_2 \cdot H_2^0 + \dots = \sum_i (x_i \cdot \bar{H}_i) \quad (4.10)$$

де $H^{\text{ідеальн}}$ - ентальпія 1 моля ідеального розчину;

$\sum_i (x_i \cdot \bar{H}_i)$ - ентальпія всіх компонентів розчину до змішування.

Із цього випливає, що ентальпія, або теплота змішування для ідеального розчину $\Delta H^{\text{ідеальн. змішування}}$, дорівнює нулю.

$$\Delta H^{\text{ідеальн. змішування}} = H^{\text{ідеальн}} - \sum_i (\bar{H}_i \cdot x_i) = 0. \quad (4.11)$$

Ентропія ідеального розчину записується як:

$$S_i = S_i^0 - R \cdot \ln N_i, \quad (4.12)$$

де S_i^0 - ентропія 1 моля цього компонента в чистому виді, S_i - у розчині, а N_i - молярна частка цієї речовини в розчині.

Зміна енергії Гіббса при утворенні ідеального розчину в такому випадку запишеться:

$$\Delta G_i^0 = -T \Delta S_i^0 = RT \cdot \ln N_i \quad (4.13)$$

Зміна об'єму при утворенні ідеального розчину.

Можна показати таким же чином, як це було зроблено вище, що зміна об'єму при утворенні ідеального розчину по відношенню до аддитивному дорівнює нулю.

Як було сказано раніше, $\bar{V}_i = V_i^0$, тобто парціальний об'єм компонента ідеального розчину дорівнює молярному об'єму чистого компонента. Підставляючи значення $\bar{V}_i$ для кожного компонента в рівняння аддитивного складання характеристик розчину, отримаємо [14-18]:

$$V^{ідеальн} = x_1 \cdot V_1^0 + x_2 \cdot V_2^0 + \dots = \sum_i (x_i \cdot \bar{V}_i) \quad (4.14)$$

де $V^{ідеальн}$ – об'єм 1 моля ідеального розчину;

$\sum_i (x_i \cdot \bar{V}_i)$ – об'єм всіх компонентів розчину до змішування.

4.5. ТЕРМОДИНАМІКА РЕАЛЬНОГО РОЗЧИНУ

На сьогодні не існує раціональної математичної теорії реальних розчинів. Тому для характеристики їх термодинамічних властивостей Льюїс і Рендал запропонували модифікувати термодинамічні рівняння для ідеальних систем, замінивши в них парціальний тиск i -го компонента на нову термодинамічну величину – парціальну фугітивність (або летучість).

Фугітивністю даного газу (або компонента газової суміші) називається величина, що цілком так само зв'язується з різноманітними термодинамічними властивостями даного газу, як із цими властивостями в ідеальних газах зв'язується тиск газу (f). Наприклад: робота розширення реального газу від тиску p_1 до p_2 дорівнює

$$A = RT \cdot \ln(f_1 / f_2) \quad (4.15)$$

Хімічний потенціал i -го компонента в газовому розчині в такому випадку запишеться формулою (3.30) (див. Розділ 3.4). Запишемо її ще раз:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln f_i \quad (4.16)$$

Для реальних рідких розчинів діючу концентрацію C_i в (4.8) замінюють термодинамічною активністю a_i . В такому випадку хімічний потенціал i -го компонента в реальному рідкому розчині запишеться як:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \quad (4.17)$$

Стандартним хімічним потенціалом в формулах (4.8) та (4.17) є одна і та ж величина, оскільки за стандартний стан вибраний розчин із властивостями ідеального. Віднімемо (4.8) від (4.17):

$$\mu_i - \mu_i^{\text{ідеал}} = RT \cdot \ln \left(\frac{a_i}{C_i} \right) \quad (4.18)$$

Величина в дужках під логарифмом називається *коефіцієнтом активності*:

$$\gamma = \frac{a_i}{C_i} \quad (4.19)$$

Він характеризує роботу переходу 1 моля i -го компонента із ідеального розчину в розчин реальний тієї ж концентрації. Активність і коефіцієнт активності залежать від температури, тиску та від концентрації розчину.

Таким чином, коефіцієнт активності є мірою відхилення термодинамічних властивостей компонента у реальному розчині від термодинамічних властивостей цього компонента в ідеальному розчині.

У випадку неідеальних розчинів зміна термодинамічних потенціалів запишеться:

$$\Delta G = \sum n_i \Delta G_i \quad (4.21)$$

$$\Delta G_i = RT \cdot \ln a_i \quad (4.22)$$

$$\Delta S_i = \Delta H_i / T - R \ln a_i \quad (4.23)$$

Коефіцієнт активності залежить від температури. Ця залежність виражається формулою [14-18]:

$$\left(\frac{d \ln a_i}{dT} \right)_{p,N} = \left(\frac{d \ln \gamma_i}{dT} \right)_{p,T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4.24)$$

Розділ 5. ТЕРМОДИНАМІКА ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ

5.1. КЛАСИФІКАЦІЯ МІЖФАЗНОЇ ПОВЕРХНІ

До поверхневих явищ належать процеси, які відбуваються на межі поділу фаз і в міжфазному поверхневому шарі. У наближенні Гіббса міжфазну область розглядають такою, що не має товщини, але має певні реальні властивості, характерними фазі.

Поверхневі явища поділяються на дві групи:

1. Явища, що визначаються зміною форми між фазної поверхні (змочування, капілярні явища і т.д.);
2. Адсорбційні явища, при яких відбувається зміна складу поверхневого шару.

Поверхневі явища залежать від природи поверхонь, а також від ступеня високорозвинутості поверхні – її площі. У міру зменшення розмірів частинок речовини однієї із фаз зростає абсолютна величина поверхні розділу і поверхневі властивості набувають більшого значення. Мірою роздробленості системи є дисперсність D , яка визначається як:

$$D = \frac{1}{r}, \quad (5.1)$$

де r – лінійний розмір частинки. Для сферичних частинок за лінійний розмір приймається їх діаметр, для кубічних – довжина ребра. Для частинок неправильної форми за лінійний розмір приймають деяку усереднену, ефективну величину.

Наступною характеристикою дисперсності системи є питома поверхня s_{num} [7,12,13]:

$$s_{num} = \frac{S}{V}, \quad (5.2)$$

де s – площа міжфазної поверхні; V – об'єм тіла.

5.2. ТЕРМОДИНАМІКА ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ

Поверхневі явища пов'язані із наявністю надмірної енергії у поверхні поділу фаз. Це пояснюється тим, що молекули та на межі поділу фаз перебувають в особливому стані. Наприклад, молекули поверхневого шару рідини внаслідок взаємодії із такими ж молекулами, що перебувають всередині рідини, зазнають рівнодійної сили, що втягує поверхневі молекули в рідину. Великою, що характеризує це явище, є коефіцієнт поверхневого натягу: σ .

Отже, для збільшення між фазної поверхні необхідно виконати роботу по розриву міжмолекулярних зв'язків. Ця робота тим більша, чим більша площа поверхні s і визначається для ізобарно-ізотермічних умов як:

$$dA_{\text{поверх}} = -dG = -\sigma ds \quad (5.3)$$

Внутрішня енергія

Згідно термодинамічної теорії капілярності в системі з двох однорідних фаз 1 і 2, які дотикаються у вузькій перехідній області, яка може бути плоскою чи викривленою, довільна екстенсивна термодинамічна властивість всієї системи можна розглядати як суму трьох внесків: внеску фази 1, внеску фази 2 і внеску міжфазної області (поверхні розриву) 12.

У цьому разі внутрішня енергія всієї системи є сумою окремих складових:

$$U = U_1 + U_2 + U^s. \quad (5.4)$$

У цьому рівнянні індексами 1, 2 і 12 позначаються відповідно внутрішня енергія об'ємних (масових) фаз 1 і 2 і міжфазного шару 12 – позначимо його як “ s ”. Величина U^s це певна надлишкова енергія, яка обумовлена наявністю в системі міжфазної області.

Згідно I та II законів термодинаміки для гетерогенної системи повна зміна внутрішньої енергії запишеться:

$$dU = TdS - pdV + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \phi dq \quad (5.5)$$

тут φ – електричний потенціал; q – заряд (кількість електрики); μ_i – хімічний потенціал i -го компонента; n_i – число молів i -го компонента, S – ентропія, s – площа поверхні. Поки що знехтуємо останнім доданком: $\varphi dq = 0$.

Аналогічно для між фазного шару можна записати:

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i \quad (5.6)$$

тут $p dV \approx 0$, оскільки $dV \approx 0$.

Таким чином із рівнянь (5.4), (5.5) та (5.6) для двофазної системи зміну внутрішньої енергії можна записати як:

$$dU = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \sum_i \mu_{1i} dn_{1i} + T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \sum_i \mu_{2i} dn_{2i} + T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i \quad (5.7)$$

У стані рівноваги: $T_1 = T_2 = T^s$, $\mu_{1i} = \mu_{2i} = \mu_i^s$, $dU = 0$.

Аналогічно можна записати для інших термодинамічних потенціалів.

Наприклад, для енергії Гіббса згідно:

$$\begin{aligned} dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i = -S_1 dT_1 + V_1 dp_1 + \sum_i \mu_{1i} dn_{1i} - S_2 dT_2 + \\ + V_2 dp_2 + \sum_i \mu_{2i} dn_{2i} - S^s dT^s + \sigma ds \end{aligned} \quad (5.8)$$

Якщо вважати, що всі параметри рівняння (5.8) крім s і σ не змінюються, або їх зміна в порівнянні зі зміною s і σ незначна, тоді зміна енергію Гіббса можна записати:

$$dG = d(s \cdot \sigma) \quad (5.9)$$

$$dG = s \cdot d\sigma + \sigma \cdot ds \quad (5.10)$$

а) якщо площа міжфазної поверхні залишається незмінною, то:

$$s = \text{const}, ds = 0, dG = S d\sigma$$

в цьому випадку будуть відбуватися процеси, в результаті яких зменшується поверхневий натяг ($d\sigma < 0$): адгезія, адсорбція, електричні та теплові явища на поверхні;

б) якщо поверхневий натяг залишається незмінним, то:

$$\sigma = \text{const}, d\sigma = 0, dG = \sigma ds$$

будуть відбуватися процеси, в результаті яких зменшується площа міжфазної поверхні ($ds < 0$): утворення рівної або сферичної поверхні, укрупнення частинок, коагуляція, коалесценція, ізотермічна перегонка [7,12,13].

5.3. КОЕФІЦІЄНТ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ

Коефіцієнт поверхневого натягу є частинною похідною G за площею поверхні s :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,p,n_i,q} \quad (5.11)$$

Це дозволяє вбачати аналогію між хімічним потенціалом і коефіцієнтом поверхневого натягу, якщо поверхню поділу фаз вважати як ще один компонент системи.

Аналогічно можна знайти коефіцієнт поверхневого натягу як частинну похідну по площі s від енергії Гельмгольца F (ізохорно-ізотермічного потенціалу), ентальпії H і внутрішньої енергії системи U :

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial s} \right)_{T,V,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S,p,n_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S,V,n_i} \quad (5.12)$$

Енергія Гіббса для міжфазної поверхні (G^s):

$$G^s = G_s \cdot s = G_s + s \left(\frac{dG_s}{ds} \right) \quad (5.13)$$

тут G_s – питома енергія Гіббса (енергія на одиницю площі поверхні).

Для індивідуальних речовин питома енергія Гіббса поверхні не змінюється зі зміною площі поверхні $\left(\frac{dG_s}{ds} \right) = 0$, тому поверхневий натяг дорівнює питомій енергії Гіббса поверхні.

$$\sigma = G_s \quad (5.14)$$

Для конденсованих систем стисливістю можна знехтувати: $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \approx 0$. Тоді внутрішня енергія рівна ентальпії, а енергія Гіббса рівна енергії Гельмгольца:

$$U = H, \quad G = F \quad (5.15)$$

Звідси питома внутрішня енергія (енергія на одиницю площі поверхні):

$$U_s = G_s + TS_s = G_s - T \left(\frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_p \quad (5.16)$$

Враховуючи рівність (5.14), отримаємо:

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v \quad (5.17)$$

Це рівняння називається рівнянням *Гіббса-Гельмгольца*.

Питому ентропію поверхневого шару можна виразити через питому теплоту утворення поверхневого шару q_s :

$$S_s = \frac{q_s}{T} \quad (5.18)$$

Тоді рівняння (5.16) запишеться як:

$$U_s = G_s + q_s = \sigma + q_s \quad (5.19)$$

Таким чином, внутрішня питома енергія складається із енергії Гіббса і теплоти утворення поверхні. Для індивідуальних речовин при утворенні енергії теплота поглинається: $q_s > 0$, отже внутрішня енергія більша за енергію Гіббса на величину q_s .

Теплоту утворення одиниці поверхні можна записати [7,12,13]:

$$q_s = \frac{dU + dA}{ds} = \frac{dU}{ds} + \frac{dA}{ds} = U_s + A_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v - G_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v - \sigma = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v \quad (5.20)$$

Розділ 6. ТЕРМОДИНАМІЧНІ СПІВВІДНОШЕННЯ ДЛЯ ДІЕЛЕКТРИКІВ І МАГНЕТИКІВ

Практично всі речовини в тій чи іншій мірі взаємодіють з електричними та магнітними полями. Тому при наявності даних полів вони набувають деяку додаткову енергію.

6.1. ДІЕЛЕКТРИКИ В ЕЛЕКТРИЧНОМУ ПОЛІ

Елементарна робота, що витрачається на поляризацію діелектрика:

$$\delta A = -\frac{V}{4\pi}(\vec{E} \cdot d\vec{D}) \quad (6.1)$$

Для ізотропного діелектрика можна записати:

$$\delta A = -\frac{V}{4\pi}(E \cdot dD) \quad (6.2)$$

Електрична енергія:

$$W = V \int \frac{1}{4\pi}(\vec{E} \cdot d\vec{D}) \quad (6.3)$$

Із врахуванням співвідношення: $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ вираз (6.3) можна записати як:

$$W = V \int \frac{\varepsilon}{4\pi}(\vec{E} \cdot d\vec{E}) = \frac{V\varepsilon}{8\pi}E^2 = \frac{V}{8\pi}(\vec{E} \cdot \vec{D}) = \frac{V}{8\pi}D^2 \quad (6.4)$$

Остання формула відповідає уявленню *теорії поля*: електрична енергія виражена через напруженість і індукцію електричного поля в діелектрику.

Об'ємна електрична енергія:

$$\omega = \frac{W}{V} = \int \frac{1}{4\pi}(\vec{E} \cdot d\vec{D}) \quad (6.5)$$

Із I-го та II-го начал термодинаміки для квазістаціонарних процесів основне рівняння для ізотропних діелектриків можна записати як:

а) при незалежній змінній D :

$$TdS = dU + pdV - \frac{V}{4\pi}\vec{E}d\vec{D} \quad (6.6)$$

У цьому рівнянні роль узагальнених термодинамічних змінних носять компоненти вектора $\vec{D} : D_1, D_2, D_3$, а роль узагальнених термодинамічних сил: $\frac{V}{4\pi}E_1, \frac{V}{4\pi}E_2, \frac{V}{4\pi}E_3$.

Для спрощення надалі будемо записувати рівняння для одиничного об'єму діелектрика ($V=1 \text{ м}^3$).

У цьому випадку рівняння (6.6) набуде вигляду:

$$TdS = dU + pdV - \frac{1}{4\pi} \vec{E} d\vec{D} \quad (6.7)$$

б) при незалежній змінній P :

$$TdS = d\left(U - \frac{E^2}{8\pi}\right) + pdV - EdP \quad (6.8)$$

де $U_s = U - \frac{E^2}{8\pi}$ - «власна» внутрішня енергія одиниці об'єму діелектрика. $\frac{E^2}{8\pi}$ - густина електричної енергії у вакуумі.

в) при незалежній змінній E :

$$TdS = d(U_s + [-PE]) + pdV + PdE, \quad (6.9)$$

де

$U_s + [-PE]$ - сума власної внутрішньої енергії поляризації діелектрика і його потенціальної енергії в електричному полі.

або

$$\text{г) } TdS = d\left(U - \frac{ED}{4\pi}\right) + pdV + \frac{1}{4\pi} DdE, \quad (6.10)$$

де

$U - \frac{ED}{4\pi}$ - внутрішня енергія діелектрика із врахуванням його потенціальної енергії в полі без енергії поля в вакуумі.

Запишемо термодинамічні функції:

Вільна енергія (енергія Гельмгольца): $F = U - TS$

Термодинамічний потенціал (енергія Гіббса): $G = F + pV - \frac{1}{4\pi} ED$

Ентальпія: $H = U + pV - \frac{1}{4\pi} ED$

Диференціалами цих функцій будуть:

$$\begin{aligned}
dU &= TdS - pdV + \frac{1}{4\pi} EdD \\
dF &= -SdT - pdV + \frac{1}{4\pi} EdD \\
dG &= -SdT + Vdp - \frac{1}{4\pi} DdE \\
dH &= TdS + Vdp - \frac{1}{4\pi} DdE
\end{aligned}
\tag{6.11}$$

Рівняння системи (6.11) є основними рівняннями термодинаміки діелектриків.

Для отримання із них конкретних висновків їх необхідно доповнити «рівняннями стану»:

$$D = f(E, T, \rho), \tag{6.12}$$

де ρ – густина матеріалу діелектрика.

Дане рівняння не може бути виведене термодинамічними методами. Його можна отримати із експерименту або із молекулярної теорії поляризації діелектриків.

Розрахуємо термодинамічні потенціали

Вільна енергія одиниці об'єму:

В умовах, коли незалежною змінною може бути електричне зміщення D (наприклад, при переміщенні зарядів, що створюють поле), проінтегруємо вираз

$dF = -SdT - pdV + \frac{1}{4\pi} EdD$ при постійних температурі та об'ємі для діелектриків, для яких справедлива рівність: $D = \varepsilon E$ отримаємо:

$$F(T, D) = \int dF = \int \frac{1}{4\pi} EdD = \int \frac{DdD}{4\pi\varepsilon} = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} + F_0 \tag{6.13}$$

де F_0 – вільна енергія діелектрика за відсутності електричного поля.

З останньої рівності бачимо, що зміна вільної енергії в ізохорно-ізотермічному процесі рівна енергії електричного поля в діелектрику:

$$\frac{D^2}{8\pi\varepsilon} = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}.$$

Нехтуючи в останньому рівнянні додатком F_0 , що не залежить від напруженості поля, отримаємо:

$$F(T, D) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} \quad (6.14)$$

Власна енергія одиничного об'єму діелектрика, що пов'язана з наявністю поля:

$$F_e(T, D) = F(T, D) - \frac{E^2}{8\pi} = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi} E^2 \quad (6.15)$$

Ентропія одиниці об'єму:

Із рівняння: $dF = -SdT - pdV + \frac{1}{4\pi} EdD$ при $V = \text{const}$ $D = \text{const}$ маємо:

$$S = -\left(\frac{dF}{dT}\right)_D = -\frac{dF}{d\varepsilon} \cdot \frac{d\varepsilon}{dT} = -\frac{d}{d\varepsilon} \left(\frac{D^2}{8\pi\varepsilon} \right) \cdot \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2} \cdot \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{E^2}{8\pi} \cdot \frac{d\varepsilon}{dT} \quad (6.16)$$

В загальному вигляді:

$$S = S_0(T) + \frac{\partial\varepsilon}{\partial T} \cdot \frac{E^2}{8\pi}$$

Внутрішня енергія

Внутрішню енергію знайдемо за рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\begin{aligned} U(T, D) &= F(T, D) - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_D = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} - T \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \right) \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} - T \left(-\frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) = \\ &= \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} + T \left(\frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2} \cdot \left(\varepsilon + T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \right) = \frac{E^2}{8\pi} \cdot \left(\varepsilon + T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \right) \end{aligned} \quad (6.17)$$

В загальному випадку внутрішня енергія записується з точністю до константи:

$$U(T, D) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon^2} \cdot \left(\varepsilon + T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \right) + U_0 = \frac{E^2}{8\pi} \cdot \left(\varepsilon + T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \right) + U_0 \quad (6.18)$$

де величина U_0 має смисл *внутрішньої енергії* діелектрика за відсутності у ньому електричного поля.

Причому справджується рівність:

$$U_0 = F_0 + TS_0 \quad (6.19)$$

Якщо діелектрична проникність не залежить від температури, то тоді $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = 0$, і

вираз для внутрішньої енергії співпадає із виразом для вільної енергії:

$$U(T, D) = F(T, D) = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon} \quad (6.20)$$

Якщо поляризація діелектрика відбувається квазістатично та адіабатично ($dS = 0$), то така зміна супроводжується зміною температури діелектрика. Дане явище називається *електрокалоричним ефектом*.

Дійсно, запишемо диференціал ентропії як:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \Delta E = 0 \quad (6.21)$$

Оскільки: $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E = \frac{1}{T} \left(\frac{T \partial S}{\partial T} \right)_E = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_E = \frac{C_E}{T}$

де C_E – теплоємність одиниці об'єму діелектрика при постійній напруженості електричного поля E .

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E = \frac{E}{4\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad (6.22)$$

Звідси:

$$\Delta T = - \frac{TE}{4\pi C_E} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dE \quad (6.23)$$

При зміні полі від E_1 до E_2 :

$$T_2 - T_1 = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{TE}{4\pi C_E} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dE \quad (6.24)$$

Термодинамічний потенціал (енергія Гіббса) одиниці об'єму

Введемо термодинамічний потенціал згідно визначення:

$$G = F + pV - \frac{1}{4\pi} ED \quad (6.25)$$

Диференціал цієї величина має вигляд:

$$dG = -SdT + Vdp - \frac{1}{4\pi} DdE \quad (6.26)$$

Звідси [7,11,12]:

$$S = - \left(\frac{dG}{dT} \right)_{p,E} \quad D = -4\pi \left(\frac{dG}{dE} \right)_{p,T} \quad (6.27)$$

6.2. МАГНЕТИКИ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ

Термодинаміка магнетиків багато у чому аналогічна термодинаміці діелектриків. Для встановлення термодинамічних співвідношень для

магнетиків достатньо у формулах, що визначають термодинамічні функції змінити: E на H , D на B , P на M .

Вираз для елементарної роботи запишеться як:

$$\delta A = -\frac{V}{4\pi}(H \cdot dB) \quad (6.28)$$

Таким чином, основні рівняння термодинаміки магнетиків набудуть вигляду:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \frac{1}{4\pi} HdB \\ dF &= -SdT - pdV + \frac{1}{4\pi} HdB \\ dG &= -SdT + Vdp - \frac{1}{4\pi} BdH \\ dI &= TdS + Vdp - \frac{1}{4\pi} BdH \end{aligned} \quad (6.29)$$

де I – ентальпія.

Із врахуванням «власної» роботи намагнічування магнетика:

$\delta A = -(\vec{H} \cdot d\vec{J})$ вираз для ентальпії краще записати як:

$$dI = TdS + Vdp - JdH \quad (6.30)$$

тут $\vec{J}$ – вектор намагніченості.

Роль рівняння стану відіграватиме рівняння:

$$B = f(H, T, \rho) \quad (6.31)$$

Скориставшись відомою формулою для зміни температури при оборотному адіабатному процесі:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \frac{T(\partial V / \partial T)_p}{C_p}$$

і замінивши: $p \rightarrow -H$ і $V \rightarrow J$, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_s = -\frac{T(\partial J / \partial T)_H}{C_H} \quad (6.32)$$

де C_H – теплоємність при сталій напруженості магнітного поля.

В слабких магнітних полях для ізотропних однорідних магнетиків: $J = \chi H$. Магнітна сприйнятливність парамагнетиків згідно закону Кюрі обернена до температури:

$\chi = \frac{C}{T}$, де $C > 0$ – постійна Кюрі.

Звідси: $J = \frac{C \cdot H}{T}$, а отже: $\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_H = -\frac{C \cdot H}{T^2}$ і як результат, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{CH}{TC_H} > 0 \quad (6.33)$$

Із останньої формули видно, що при розмагнічування магнетика ($dH < 0$) його температура знижується: $dT < 0$.

Це явище називається *магнітокалоричним ефектом* та використовується для отримання низьких температур (до 0,001 K).

При низьких температурах по закону Дебая: $C_{p,H} \sim T^3$, а отже:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S \sim \frac{1}{T^4} \text{ - магнітокалоричний ефект при низьких температурах стає}$$

досить відчутним.

Однак поблизу абсолютного нуля магнітна сприйнятливість перестає залежати від температури, і магнітокалоричний ефект зникає [7,11,12].

Розділ 7. ТЕРМОДИНАМІКА ПРУЖНИХ ДЕФОРМАЦІЙ

7.1. ОСНОВНІ ТЕРМОДИНАМІЧНІ СПІВВІДНОШЕННЯ ДЛЯ ПРУЖНИХ ТІЛ

Розглянемо деформацію розтягу (або стиску) стержня довжиною l під дією повздовжньої сили f . Робота розтягу визначається: $\delta A = -f \cdot dl$. Основна термодинамічна тотожність запишеться як:

$$TdS = dU + pdV - f \cdot dl \quad (7.1)$$

У більшості задач із деформацій стержня розглядається тиск середовища постійним: $p = const$, а зміна об'єму нівелюється (зміну об'єму необхідно враховувати лише при нагрівання стержня).

У цьому випадку рівняння (7.1) запишеться як:

$$TdS = dU - f \cdot dl \quad (7.2)$$

Рівняння Максвелла для пружних деформацій запишуться:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_{l,V} \quad (7.3)$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{f,p} = -\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_{S,p} \quad (7.4)$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_{l,V} \quad (7.5)$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{f,p} = \left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_{T,p} \quad (7.6)$$

Довжина стержня під дією навантаження визначається як:

$$l = (1 + \varepsilon)l_0 \quad (7.7)$$

тут ε – відносне видовження.

Тоді диференціал довжини:

$$dl = l_0 d\varepsilon + (1 + \varepsilon)dl_0 \quad (7.8)$$

Звідси об'єднане рівняння першого і другого законів термодинаміки запишеться:

$$\begin{aligned}
TdS &= dU - f[l_0 d\varepsilon + (1 + \varepsilon) dl_0] = dU - fl_0 \left[d\varepsilon + (1 + \varepsilon) \frac{dl_0}{l_0} \right] = \\
&= dU - f \frac{V_0}{\Omega} \left[d\varepsilon + (1 + \varepsilon) \frac{dl_0}{l_0} \right]
\end{aligned}
\tag{7.9}$$

тут Ω – площа поперечного перерізу стержня.

У випадку ізотермічної деформації зміною довжини стержня внаслідок його термічного розширення можна знехтувати. Тоді остання рівність набуде вигляду [7,13]:

$$TdS = dU - f \frac{V_0}{\Omega} d\varepsilon = dU - \sigma V_0 d\varepsilon \tag{7.10}$$

тут σ – механічна напруга; V_0 – об'єм нездеформованого тіла.

7.2. РІВНЯННЯ СТАНУ СТЕРЖНЯ В УМОВАХ ПРУЖНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

Рівняння стану стержня можна представити у вигляді:

$$l = l(T, f) \tag{7.11}$$

Отримаємо рівняння стану, виходячи із закону Гука для деформації розтягу:

$$\sigma = \varepsilon E \tag{7.12}$$

Тут E – модуль Юнга, який для не залежить від ε , але залежить від температури T за законом:

$$E = E_0 + \frac{dE}{dT}(T - T_0) \tag{7.13}$$

Підставивши (7.7) у (7.12) отримаємо:

$$\sigma = \frac{f}{\Omega} = E \left(\frac{l}{l_0} - 1 \right) \tag{7.14}$$

Із врахуванням температурного розширення внесемо поправку на довжину стержня:

$$l'_0 = l_0 (1 + \alpha [T - T_0]) \tag{7.15}$$

Тоді рівність (7.14) запишеться:

$$f = \Omega E \left(\frac{l}{l_0 (1 + \alpha [T - T_0])} - 1 \right) \approx \Omega E \left(\frac{l(1 - \alpha [T - T_0])}{l_0} - 1 \right) \quad (7.16)$$

Звідси:

$$l = l_0 (1 + \alpha [T - T_0]) \left(\frac{f}{E\Omega} + 1 \right) \approx \frac{l_0}{(1 - \alpha [T - T_0])} \left(\frac{f}{E\Omega} + 1 \right) \quad (7.17)$$

де l_0 - довжина недеформованого стержня при температурі T_0 ; E визначається формулою (7.12) [7,13].

7.3. ЕНТРОПІЯ ТА ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ ПРУЖНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

Ентропія пружної деформації

Для знаходження ентропії скористаємося однією із формул Максвелла (7.5):

$$\left(\frac{\partial l}{\partial S} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_{l,V} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,V}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_l dT + \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T dl = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_l dT - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l dl \quad (7.18)$$

Частинну похідну $\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l$ знайдемо із рівняння (7.16)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l = - \frac{\alpha E \Omega l}{l_0} \quad (7.19)$$

Звідси ентропія:

$$dS = \frac{C_l dT}{T} + \frac{\alpha E \Omega l}{l_0} dl \quad (7.20)$$

При не дуже низьких температурах молярна теплоємність C_l постійна і задовольняє закону Дюлогна і Пті: $C_l = 3R$.

Тоді

$$S = C_l \int \frac{dT}{T} + \frac{\alpha E \Omega l^2}{2l_0} + S^* = C_l \cdot \ln \left(\frac{T}{T^*} \right) - \frac{\alpha E \Omega (l^2 - l^{*2})}{2l_0} + S^* \quad (7.21)$$

тут S^* , T^* і l^* - параметри певного стану.

Внутрішня енергія

Знайдемо внутрішню енергію ідеального стержня:

$$dU = TdS + f \cdot dl = C_l dT + \left(\alpha E T \Omega \frac{l}{l_0} + f \right) dl = C_l dT + E \Omega \frac{l - l_0}{l_0} dl \quad (7.22)$$

$$U = \int C_l(T) dT + E \Omega \frac{(l - l_0)^2}{2l_0} + U_0 \quad (7.23)$$

В термодинаміці стержнів зручно користуватися трьома коефіцієнтами:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f, \left(\frac{\partial f}{\partial l} \right)_T, \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_f = \frac{C_f}{T} \quad (7.24)$$

Перші два коефіцієнти можна легко виміряти,

Зокрема для ідеальних стержнів маємо:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f = \alpha l_0 \quad (7.25)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial l} \right)_T = \frac{E \Omega}{l_0} (1 - \alpha T) \approx \frac{E \Omega}{l_0} \quad (7.26)$$

Різниця між теплоємностями визначається:

$$C_f - C_l = \alpha^2 T E \Omega l_0 \approx 0$$

Розглянемо коефіцієнт $\left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_s$, що характеризує зміну температури при

адіабатичному розтязі стержня (скориставшись заміною $p \rightarrow -f$, $V \rightarrow l$):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_s = -\frac{T}{C_f} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f \approx -\frac{\alpha l_0 T}{C_f} \quad (7.27)$$

Для більшості твердих тіл $\alpha > 0$, тоді $\left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_s < 0$. Тобто при збільшенні

навантаження стержні охолоджуються. Для деяких тіл (гума) $\alpha < 0$, тоді

$\left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_s > 0$ - стержень при розтязі нагрівається [7,13].

Розділ 8. ТЕРМОДИНАМІКА ГАЛЬВАНІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

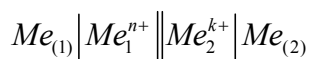
8.1. ЗАГАЛЬНІ ПОНЯТТЯ ПО ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ

Гальванічним елементом називається будь-який пристрій для безпосереднього перетворення хімічної енергії окиснювально-відновної реакції у електричну енергію.

Гальванічний елемент складається з зовнішнього і внутрішнього кіл, електрохімічно з'єднаних між собою. До зовнішнього кола відносяться електричні дроти та електричні прилади (вимірювачі величини струму і напруги, споживачі або джерело струму, тощо). Внутрішнє коло складається з електродів, причому електроліти з'єднуються між собою напівпроникною мембраною або електролітичним містком. Електролітичний місток виготовляється з скляної або пластмасової трубочки, заповненої насиченим розчином KCl і з обох кінців закритої пористим матеріалом. Мембрани виробляються з різних матеріалів, наприклад, щільних тканин, полімерних плівок. Через них можуть переміщуватися іони, але не переміщуються молекули розчинника.

Кожен електрод гальванічного елемента занурений у розчин відповідної солі. Якщо електродом є металічний провідник, то позначається як: Me .

Схематично гальванічний елемент із двох металічних електродів (електродів першого роду) записується як [3,4,5,6]:



8.2. ОКИСНІ ТА ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ НА ЕЛЕКТРОДАХ

Перш ніж з'ясувати роботу гальванічного елемента, розглянемо процеси, що відбуваються при зануренні кожного металічного електрода в розчин солі (розчин електроліту).

На кожному електроді, зануреному у електроліт, виникає *електродний потенціал*, причиною появи якого є виникнення подвійного

електричного шару (ПЕШ) на межі метал – електроліт і утворення стрибка потенціалу на межі розділу фаз. Стрибок потенціалу виникає за рахунок переходу частини катіонів металу або з твердої фази в рідку, або з рідкої в тверду. Ці процеси є самовільними. Напрямок переходу визначається величинами хімічних потенціалів іонів металів у твердій фазі - $\mu_{\text{ТВ}}$ і катіонів металу в розчині - $\mu_{\text{р}}$, а точніше значеннями активностей катіонів у твердій і рідкій фазах.

Якщо $\mu_{\text{ТВ}} > \mu_{\text{ж}}$, то катіони переходять з металу в розчин (в сторону зменшення хімічного потенціалу), до тих пір поки їх хімічні потенціали не вирівнюються. При цьому поверхня металу набуває надлишкового *негативного* заряду, а розчин, що прилягає до поверхні металу - позитивного. На межі метал-електроліт виникає іонний ПЕШ. Таким чином, ПЕШ створюється електричними зарядами (електронами), що знаходяться на металі, іонами протилежного заряду (протиіонами), орієнтованими в розчині біля поверхні електрода. Необхідно відзначити, що як метал, так і розчин зберігають в цілому свою електронейтральність.

Якщо $\mu_{\text{ТВ}} < \mu_{\text{ж}}$, то навпаки, катіони переходять з рідкої фази в тверду до тих пір, поки не настане рівновага. При цьому поверхня металу набуває надлишкового *позитивного* заряду, а розчин – негативного. Різниця потенціалів, що виникає на межі поділу твердої і рідкої фази, називається абсолютним рівноважним стрибком потенціалу.

За величиною електродний потенціал електрода розраховується як ЕРС елемента, складеного з даного електрода і *стандартного водневого електрода*, електродний потенціал якого прийнято рівним нулю. При цьому знак електродного потенціалу вважають позитивним, якщо в такому гальванічному елементі випробуваний електрод є катодом, і негативним, якщо випробовуваний електрод є анодом. Необхідно відзначити, що іноді електродний потенціал визначають як "різниця потенціалів на межі електрод - розчин", що не цілком правильно (хоча ці величини пропорційні) [3,4,5,6].

8.3. РІВНЯННЯ НЕРНСТА

Величина електродного потенціалу металевго електрода залежить від температури і активності (концентрації) іона металу в розчині, в який опущений електрод; математично ця залежність виражається **рівнянням Нернста**:

$$\varphi_{Me} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{Me}) \quad (8.1)$$

тут F - постійна Фарадея; n - заряд іона;

a_{Me} – активність металу у розчині (у випадку розбавлених розчинів рівна концентрації C), моль/дм³.

φ_0 – стандартний електронний потенціал. Виникає при зануренні металевго електроду у розчин власної солі за стандартних умов ($T = 298$ К, концентрація катіонів металу 1 моль/л), виміряний відносно водневого електроду. Часто φ_0 визначають як потенціал електрода при активності іона металу, що дорівнює одиниці.

Стандартні електродні потенціали електродів у водних розчинах зведені у таблицю, а самі метали *становлять ряд напруг металів* (або ряд активностей металу). Природно, що у цьому ряду присутній водень, тому що відносно стандартного водневого потенціалу визначаються усі інші потенціали [3,4,5,6].

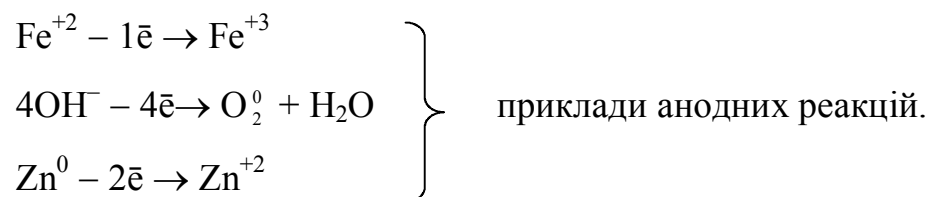
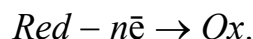
Li K Ba Ca Na Mg Al Ti Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H₂) Bi Cu
Ag Au

8.4. РОБОТА ХІМІЧНОГО ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТУ

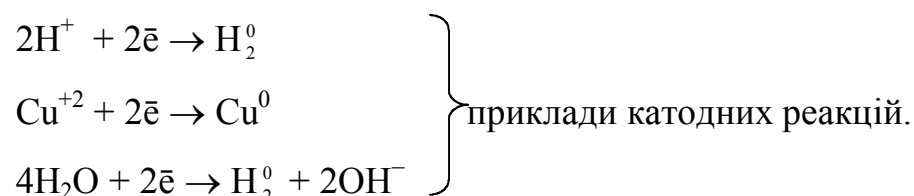
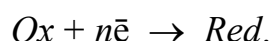
При розміщенні обох електродів у електроліті в результаті протікання окисно-відновлюваних реакцій один електрод (більш активний) стає *анодом* (позначається *Ox*), а інший (менш активний) – катодом (позначається *Red*).

Систему, що складається з двох електродів та електроліту називають *електролітичною коміркою*.

На аноді відбувається процес окислення (катіонів, аніонів або нейтральних молекул) – відщеплення електронів за схемою:



На катоді протікає процес відновлення – приєднання електронів за схемою:



У гальванічній парі *анодом* завжди буде електрод з меншим значенням електродного потенціалу ($\varphi_{\text{анода}}$), а *катодом* – електрод з більшим значенням ($\varphi_{\text{катода}}$).

Електрорушійна сила (ЕРС) хімічного гальванічного елемента визначається з рівняння Нернста як [3,4,5,6]:

$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \cdot \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} \right) \quad (8.2)$$

де E_0 – стандартна різниця електродних потенціалів.

a_{Ox} , a_{Red} – активності відповідно окисленої (окисника) та відновленої (відновника) форм;

$[Ox]$, $[Red]$ – їх молярні концентрації; (моль/л).

γ_{Ox} , γ_{Red} – коефіцієнти активності.

8.5. ЕЛЕМЕНТ ЯКОБІ-ДАНІЕЛЯ

Розглянемо приклад гальванічного елементу – елемента Якобі-Даніеля, одним з найпростіших і найрозповсюдженіших гальванічних елементів (рис.8.1).

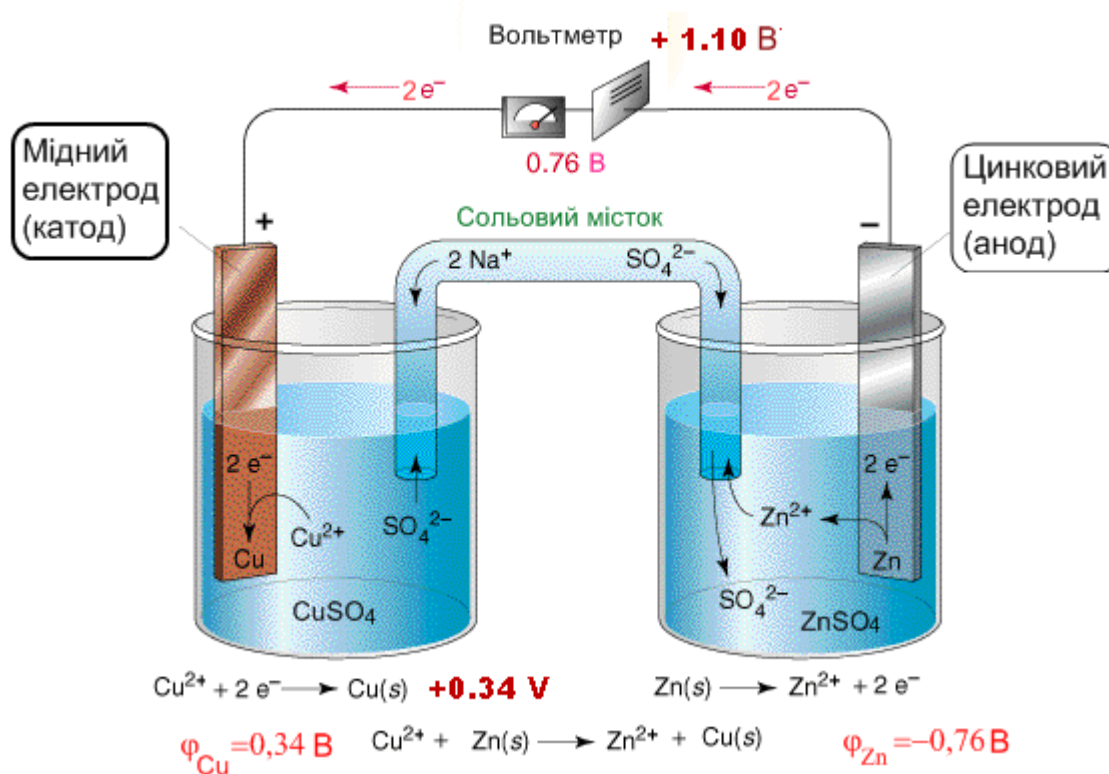


Рис. 8.1. Елемент Якобі-Даніеля

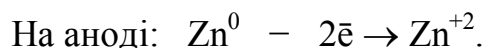
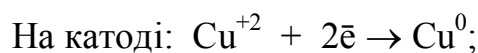
Він складається з двох напівелементів - цинкової і мідної пластин, поміщених в розчини сульфатів цинку і міді відповідно, які з'єднані між собою за допомогою електролітичного ключа - наприклад, смужки паперу, змоченою розчином будь-якого електроліту (Na₂SO₄ на малюнку). Схематично цей елемент зображується наступним чином:



або:



В елементі Якобі-Данієля анодом буде цинк, а катодом – мідь тому, що потенціал першого значно менший. Рівняння електродних процесів, що відбуваються при роботі елемента Якобі-Данієля, мають вигляд:



Потенціал цинкового електрода (згідно рівняння Нернста):

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{0\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{nF} \ln(C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Zn}^{2+}}) \quad (8.3)$$

Потенціал мідного електрода:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{0\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{nF} \ln(C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cu}^{2+}}) \quad (8.4)$$

ЕРС елемента Якобі-Данієля:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \left(\varphi_{0\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{nF} \ln(C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cu}^{2+}}) \right) - \\ &- \left(\varphi_{0\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{RT}{nF} \ln(C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Zn}^{2+}}) \right) = \\ &= (\varphi_{0\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{0\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Zn}^{2+}}} \right) \end{aligned} \quad (8.5)$$

тут $\varphi_{0\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ і $\varphi_{0\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ – стандартні потенціали цинкового і мідного електрода відповідно;

$C_{\text{Zn}^{2+}}$ і $C_{\text{Cu}^{2+}}$ – концентрація іонів цинку і міді у розчині відповідно, моль-екв/л;

$\gamma_{\text{Zn}^{2+}}$ і $\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$ – коефіцієнт активності іонів цинку і міді у розчині відповідно, моль-екв/л [3,4,5,6];

8.6. ТЕРМОДИНАМІЧНІ СПІВВІДНОШЕННЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА

Незалежно від того, за яким шляхом, хімічним або електрохімічним, проходить реакція, енергетичні зміни у системі однакові. З курсу термодинаміки відомо, що максимальна робота виконується системою у

рівноважному стані, тобто коли система є оборотною. Гальванічний елемент є оборотним, якщо виконуються дві умови: він складається з оборотних електродів; до нього підключено зовнішнє джерело електричного струму, ЕРС якого має протилежний напрямок і на нескінченно малу величину відрізняється від ЕРС самого елементу. При цих умовах максимальна робота рівна зменшенню потенціалу Гіббса:

$$A_{\text{макс}} = -\Delta G = n \cdot E \cdot F, \quad (8.6)$$

де n – кількість електронів у сумарній електродній реакції;

E – ЕРС гальванічного елементу, В;

F – число Фарадея (кількість електрики, яку переносить один еквівалент електронів): $F = e \cdot N_A$, Кл/моль.

Це рівняння встановлює зв'язок між хімічною й електричною енергіями. ЕРС гальванічного елемента подібно ΔG може служити критерієм рівноваги і можливості самовільного перебігу окислювально-відновних реакцій у певному напрямку: за цієї умови самовільний перебіг процесу ($\Delta G < 0$) відповідає умові $\Delta E > 0$. Критерієм рівноваги ($\Delta G = 0$) є рівність ЕРС нулю.

З останнього рівняння визначимо ЕРС:

$$E = \frac{A}{nF} \quad (8.7)$$

Далі, згідно рівняння Гіббса -Гельмгольца маємо:

$$A = -\Delta H + T \frac{dA}{dT} = -\Delta H + TnF \left(\frac{dE}{dT} \right)_p \quad (8.8)$$

Тоді ЕРС запишемо як:

$$E = \frac{A}{nF} = -\frac{\Delta H}{nF} + \left(T \frac{dE}{dT} \right)_p \quad (8.9)$$

Два останні рівняння показують, що

1) Електрична робота елемента може бути більше або менше теплового ефекту хімічної реакції (при $p=\text{const}$), дивлячись по тому, зростає або спадає ЕРС елемента з температурою. Тобто, у загальному випадку робота не еквівалентна тепловому ефекту реакції, але може бути більше або менше її. У першому випадку надлишок енергії виділяється у формі теплоти, і елемент охолоджується (якщо $\frac{dE}{dT} > 0$); у другому випадку відбувається нагрівання елемента, і він віднімає тепло в середовища (якщо $\frac{dE}{dT} < 0$).

2) ЕРС береться за рахунок теплового ефекту реакції ΔH . Множник $\frac{1}{nF}$ - коефіцієнт еквівалентності між електричною роботою і теплотою [3,4,5,6].

Розділ 9. ПАЛИВНИЙ ЕЛЕМЕНТ ЯК СКЛАДНА ТЕРМОДИНАМІЧНА СИСТЕМА

9.1. БУДОВА ТА ПРИНЦИП ДІЇ

Паливний елемент (ПЕ) (англ. fuel cell) – це електрохімічний генератор, який напряду забезпечує перетворення хімічної енергії на електричну, минаючи малоефективну стадію горіння. ПЕ позбавлений проміжних стадій отримання енергії (виконання механічної роботи або виділення тепла), отже термодинамічні обмеження теплових машин не застосовні до нього.

Будова:

ПЕ складається з двох електродів, розділених електролітом, і систем підведення палива на один електрод та окиснювача – на другий, а також системи для видалення продуктів реакції (схема). У переважній більшості випадків з метою її прискорення використовують каталізatori. Зовнішнім електричним колом паливний елемент з'єднаний із навантаженням, що й споживає електроенергію.

Особливості ПЕ:

1. для його роботи необхідно забезпечити *неперервний* потік палива (відновника) та окиснювача, які надходять із зовнішнього джерела;
2. хімічний склад електроліту в процесі роботи не змінюється, тобто паливний елемент не треба перезаряджати.

Паливо для ПЕ

Вибір палива – відновника та окиснювача, що подаються до ПЕ, визначається передусім їхньою електрохімічною активністю (тобто швидкістю реакцій на електродах), вартістю, можливістю легкого підведення реагенту до ПЕ і відведення продуктів реакції. Як паливо у ПЕ звичайно використовуються газ *водень*. Вибір водню пов'язаний з його високою густиною енергії, хорошою реакційною здатністю з певними каталізаторами і можливістю отримувати водень з вуглеводнів. Широко використовуваним

окислювачем став *газоподібний кисень*, який досить легко і з невеликими витратами отримується з повітря і так само легко зберігається в умовах замкнутого простору.

Можливі інші варіанти комбінацій палива та окислювача. Паливом можуть слугувати вуглеводні та спирти: CH_3OH , CH_4 та інші Н-вмісні органічні й неорганічні сполуки, а окислювачами повітря, хлор, оксид хлору.

Принцип дії.

Розглянемо воднево-кисневий ПЕ.

Принцип дії паливних елементів заснований на хімічній реакції окислювача і палива, в результаті якої безпосереднім шляхом отримують електроенергію. Реагенти – паливо та окислювач із заданою швидкістю подають від спеціальних насосів до електродів, занурених в електроліт з розчину їдкого калію. Електроди, які зазвичай виготовляють з нікелю, в реакції не беруть участь, і тому вони не вимагають постійних заміन. Водень подається високопористим анодом (негативним електродом) і надходить в електроліт через мікропори у матеріалі електрода. При цьому відбувається розкладання молекул водню на атоми, які в результаті хемосорбції, віддаючи кожен по одному електрону, перетворюються на позитивно заряджені іони. Таким чином, на негативному електроді, до якого подають відновник водень, утворюються електрони. Цей процес спрощено можна описати такими рівняннями:



Іони водню H^+ дифундують через електроліт (що має протону провідність) до позитивного боку елемента. Кисень, що надходить на катод, переходить в електроліт і також реагує на поверхні електрода за участю каталізатора. При взаємодії його з іонами водню та електронами, які надходять із зовнішнього ланцюга, утворюється вода:



Подібні хімічні реакції відбуваються у паливних елементах із лужним електролітом (як правило, це концентровані гідроксиди натрію або калію). Водень проходить через пористий анод і реагує за наявності каталізатора з існуючими в електроліті іонами гідроксилу з утворенням води та електрона:



На катоді кисень вступає в реакцію з водою, що містить електроліт, й електронами із зовнішнього ланцюга. У послідовних стадіях реакцій утворюються іони гідроксилу. Результуючу реакцію на катоді можна записати у вигляді:



Із врахуванням рівнянь (9.1)-(9.5) отримаємо рівняння окислення водню [19, 20, 21, 22]:



Роботу ПЕ зображено на рисунку 9.1:

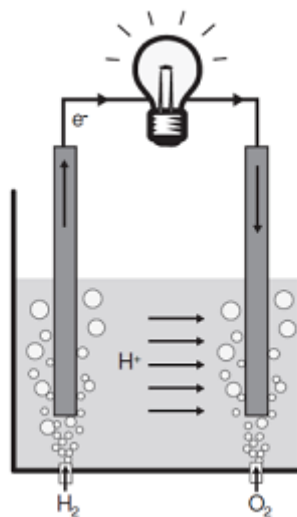


Рис. 9.1 Схема роботи паливного елемента

9.2. ТЕРМОДИНАМІКА ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Термодинаміка дозволяє розрахувати параметри ПЕ при рівновазі: ЕРС та ККД. Згідно першого начала термодинаміки корисна зовнішня робота, яка може бути виконана тілом при ізобарному переході деякої системи із стану 1 в стан 2, визначається формулою:

$$A = Q_{1-2} + H_1 - H_2 \quad (9.7)$$

де Q_{1-2} – підведена теплота в процесі 1-2; H – ентальпія.

Хімічні реакції зазвичай розглядаються як ізотермічні, адже у цьому випадку можливо провести хімічну реакцію оборотно, використовуючи яке-небудь єдине джерело теплоти з температурою T (в окремому випадку навколишнє середовище з температурою T_0).

Для такого ізобарно-ізотермічного оборотного процесу корисна робота виявиться максимальною, а рівняння (9.7) набуде вигляду:

$$A = T(S_2 - S_1) - (H_2 - H_1) = -\Delta G \quad (9.8)$$

де $\Delta G = G_2 - G_1$, G – енергія Гіббса системи.

Отже, максимальна електрична робота, яку можна отримати в реакції (9.6) відповідає зміні вільної енергії (доступної енергії в ізотермічному процесі). Реакція (9.6) є самовільною і термодинамічно вигідно, оскільки вільна енергія продуктів реакції менша за вільну енергію вихідних реагентів.

При необоротному процесі, що здійснюється між початковими і кінцевими станами 1 і 2, корисна зовнішня робота менша максимальної на позитивну величину $T_0\Delta S$, рівну добутку абсолютної температури оточуючого середовища T_0 на приріст ентропії всієї системи ΔS .

Оскільки робота в ПЕ – це електрична роботи, то її можна записати у вигляді добутку ЕРС (рівноважної напруги) на кількість електрики, що пройшла у електричному колі.

$$A = E \cdot q_e \quad (9.9)$$

За законом Фарадея при електрохімічному перетворенні 1 грам-еквівалента речовини через систему протікає один Фарадей електрики, тобто кількість електрики, віднесена до 1 грам-моля речовини, що реагує, рівна

$$q_e = nF \quad (9.10)$$

де $F = 96500 \text{ А} \cdot \text{с}/(\text{г} \cdot \text{екв})$ – число Фарадея, n – число електронів, що приймають участь при електрохімічному перетворенні однієї молекули речовини. Значення ЕРС оборотного паливного елемента можна записати:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{-\Delta H}{n \cdot F} + T \frac{\Delta S}{n \cdot F} \quad (9.11)$$

де ΔH – зміна ентальпії в реакції, ΔS – зміна ентропії в реакції, T – температура.

Наприклад, розрахунок за рівнянням (9.11) для реакції (9.6) і води у рідкому стані при тисках O_2 і H_2 , рівних 100 кПа, дає значення $E = 1,23 \text{ В}$ (при температурі 25°C).

Оскільки:

$$S = -\left(\frac{dG}{dT}\right)_p \text{ і } \Delta S = -\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p, \text{ то}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p \quad (9.12)$$

Це рівняння відоме як рівняння Гіббса-Гемгольца.

Тоді максимальна робота:

$$A_{\max} = -\Delta G = -\Delta H - T\left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p \quad (9.13)$$

Оскільки при постійних p і T $\Delta G = -A_{\max}$ і $\Delta H = -Q_p$ то рівняння (9.13) можна представити як:

$$A_{\max(p,T)} = Q_p + T\left(\frac{dA_{\max(p,T)}}{dT}\right)_p, \quad (9.14)$$

а вираз для ЕРС

$$E = \frac{Q_p}{nF} + T \left(\frac{dE}{dT} \right)_p \quad (9.15)$$

Другий член правої частини рівний теплоті, що поглинається (чи виділяється) при роботі ПЕ (ця величина зовсім не рівна Q_p). В залежності від знаку $\left(\frac{dE}{dT} \right)_p$, тобто від характеру реакції, можливі три види ПЕ:

а) ті, які працюють із виділенням теплоти у навколишнє середовище $\Delta S > 0$,

$$E > \frac{Q_p}{nF};$$

б) без виділення чи поглинання теплоти (адіабатичний режим) $\Delta S = 0$, $E = \frac{Q_p}{nF}$;

в) з поглинанням теплоти із навколишнього середовища $\Delta S < 0$, $E < \frac{Q_p}{nF}$.

Це рівняння представляє собою математичний вираз двох основних законів термодинаміки і є досить важливим для розрахунків, пов'язаних з хімічною рівновагою [19, 20, 21, 22].

9.3. МАКСИМАЛЬНИЙ КОЕФІЦІЄНТ КОРИСНОЇ ДІЇ

Оскільки процес перетворення енергії не має проміжної стадії генерації теплоти, то для електрохімічного способу не існує обмеження циклу Карно, отже, теоретичний (максимальний) коефіцієнт корисної дії (ККД) перетворення енергії розраховується за рівнянням:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 + \frac{T\Delta S}{-\Delta H} \quad (9.16)$$

де ΔH – зміна ентальпії у результаті перебігу хімічної реакції. Наприклад, ККД, визначений за рівнянням (9.16), дорівнює 0,98 для метану та 0,93 – для водню.

Електрохімічні реакції, що протікають в ТЕ, є екзотермічні. Тому величина ΔH в рівнянні (9.16) буде мати від'ємне значення. Зміна ентропії може набувати як додатного, так і від'ємного значення. Отже, в принципі $\eta_{\text{макс}}$ може бути навіть

більше одиниці (>100%) при $\Delta S > 0$. В цьому випадку ПЕ буде працювати, охолоджуючись і використовуючи тепло навколишнього середовища, тобто в електричне енергію буде перетворюватися не лише хімічна енергія вихідних реагентів системи, але і частина енергії навколишнього середовища. Максимальний ККД відповідає повному використанню речовин, що вступають в реакцію у відповідності із законом Фарадея і теоретичної ЕРС елемента.

Оскільки ентропія газоподібних речовин зазвичай більша ентропії рідких і твердих речовин, то основний внесок в ентропію реакції вносять газоподібні реагенти і продукти реакції. Можна в першому наближенні оцінити знак ΔS реакції по мольному балансу газів продуктів реакції і вихідних речовин.

Як відомо на практиці елементи віддають у зовнішнє коло при розряді значно меншу енергію, за ту, що відповідає теоретичній ЕРС. Напруга при розряді значно менша, ніж ЕРС через наявність необоротних процесів: пасивності електродів, необхідності подолати внутрішній омичний опір елемента і т.д. Коефіцієнт корисної дії із врахуванням вказаного явища буде рівним:

$$\eta = \eta_{\max} \frac{U}{E} \quad (9.17)$$

де U – клемова напруга елемента; E – ЕРС елемента.

Якщо врахувати втрати активних матеріалів через побічні процеси, то повний коефіцієнт корисної дії по відношенню до можливої теплоти згоряння буде рівний:

$$\eta_{\text{повн}} = \eta_{\max} \frac{U}{E} \eta_F \quad (9.18)$$

де $\eta_F = \frac{q_p}{nF}$ – коефіцієнт корисної дії по струму.

Коефіцієнт η_F в значній мірі є умовним, його призначення врахувати втрати, які можна було б в принципі використати для отримання енергії і які не використані через витік, саморозряд, видалення з циркулюючими рідинами, газами і т.д. Зазвичай η_F можна приймати рівним 0,95-0,98 [19, 20, 21, 22].

Розділ 10. ТЕРМОДИНАМІКА ВИПРОМІНЮВАННЯ (ТЕРМОДИНАМІКА ФОТОННОГО ГАЗУ)

10.1. РІВНОВАЖНЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ

Універсальність законів термодинаміки полягає у їх застосовності до будь-яких систем великої кількості частинок довільної природи, а також – до опису полів. Зокрема у даному розділі будуть використані закони термодинаміки для опису електромагнітного поля – випромінювання, що складається з ансамблю корпускулярних частинок – фотонів.

Розглянемо рівноважне випромінювання – випромінювання в певній області простору, що перебуває в рівновазі із оточуючими тілами. Таке випромінювання має температуру цих тіл.

Отримаємо закон випромінювання Стефана-Больцмана з використанням термодинамічного підходу.

Для цього застосуємо до рівноважного випромінювання рівність, що пов'язує термічне і калоричне рівняння стану:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \quad (10.1)$$

Залежність тиску випромінювання від температури на основі законів термодинаміки визначити не можливо, але із законів електродинаміки слідує, що тиск p можна визначити через густину енергії рівноважного випромінювання u як:

$$p = \frac{1}{3} u \quad (10.2)$$

Повна енергія випромінювання:

$$U = uV \quad (10.3)$$

Тоді:

$$\frac{1}{3} T \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = u + \frac{1}{3} u \quad (10.4)$$

або:

$$T \frac{du}{dT} = 4u \quad (10.5)$$

Проінтегрувавши, отримаємо залежність повної густини випромінювання від температури – закон *Стефана-Больцмана*:

$$u = \alpha T^4 \quad (10.6)$$

Тобто, густина енергії рівноважного випромінювання пропорційна четвертій степені термодинамічної температури.

Тут $\alpha = 7,6 \cdot 10^{-16}$ Дж/(м³К⁴) – постійна густини випромінювання (радіаційна стала). Причому:

$$\alpha = \frac{4\sigma}{c} \quad (10.7)$$

де $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²К⁴) – постійна Стефана-Больцмана; c – швидкість світла у вакуумі.

Дана константа α термодинамічно не визначається. Її значення можна отримати із досліду або із законів статистичної фізики [12,13].

10.2. ТЕРМІЧНЕ ТА КАЛОРИЧНЕ РІВНЯННЯ СТАНУ. ЕНТРОПІЯ

Запишемо тепер термічне і калоричне рівняння стану рівноважного випромінювання:

$$p = \frac{1}{3} \alpha T^4 \quad (10.8)$$

$$U = \alpha T^4 V \quad (10.9)$$

На основі цих рівнянь знайдемо ентропію випромінювання:

$$\begin{aligned}
dS &= \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \\
&= \frac{d(uV) + pdV}{T} = \frac{(Vdu + u dV) + pdV}{T} = \frac{Vdu + (u + p)dV}{T} = \frac{V(4\alpha T^3 dT) + \left(\frac{1}{3}\alpha T^4 + \alpha T^4\right)dV}{T} = \\
&= V4\alpha T^2 dT + \frac{4}{3}\alpha T^3 dV = \frac{4}{3}\alpha (3VT^2 dT + T^3 dV) = \frac{4}{3}\alpha \cdot d(VT^3) = d\left(\frac{4}{3}\alpha VT^3\right)
\end{aligned}$$

Проінтегрувавши, отримаємо:

$$S = \frac{4}{3}\alpha VT^3 + S_0 \quad (10.10)$$

Оскільки згідно третього начала термодинаміки: при $T \rightarrow 0$ К ентродія $S \rightarrow 0$, то звідси постійна інтегрування: $S_0 = 0$.

Отже, ентродія матиме вигляд:

$$S = \frac{4}{3}\alpha VT^3 \quad (10.11)$$

Для адіабатного процесу [12,13]: $S = \frac{4}{3}\alpha VT^3 = \text{const}$,

Звідси

$$VT^3 = \text{const} \quad (10.12)$$

або

$$pV^{\frac{4}{3}} = \text{const} \quad (10.13)$$

10.3. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ ДЛЯ РІВНОВАЖНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

Внутрішня енергія випромінювання, як термодинамічний потенціал, повинна бути записана як функція змінних V і S : $U(V,S)$. Для цього використаємо вище отримані рівняння для рівноважного випромінювання:

$$\begin{cases} U = \alpha T^4 V \\ S = \frac{4}{3}\alpha VT^3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} U = \alpha T^4 V \\ T = \sqrt[3]{\frac{3S}{4\alpha V}} \end{cases} \quad (10.14)$$

Звідси:

$$U = \alpha V \left(\frac{3S}{4\alpha V} \right)^{\frac{4}{3}} \quad (10.15)$$

Енергія Гельмгольца:

$$F(V, T) = U - TS = \alpha T^4 V - T \cdot \left(\frac{4}{3} \alpha V T^3 \right) = -\frac{1}{3} \alpha V T^4 \quad (10.16)$$

Термодинамічний потенціал (Енергія Гіббса):

$$G(T, p) = F + pV = -\frac{1}{3} \alpha V T^4 + \frac{1}{3} \alpha T^4 V = 0 \quad (10.17)$$

Як бачимо, енергія Гіббса не може бути характеристичною функцією для випромінювання. Це пояснюється тим, що характеристичні змінні p і T в рівнянні $p = \frac{1}{3} \alpha T^4$ не є для випромінювання незалежними [12,13].

Ентальпія:

$$H(S, p) = U + pV = G + TS = 0 + TS = S \cdot \left(\frac{3p}{\alpha} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (10.18)$$

10.4. УМОВИ СТІЙКОСТІ РІВНОВАЖНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

Розглянемо адіабатичний процес розширення випромінювання, оскільки саме в такому процесі відсутній обмін частинками між ним та білими стінками, що його оточують. Таким чином, стійкість випромінювання визначається однією із умов, а саме:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S < 0 \quad (10.19)$$

Знаючи рівняння адіабати випромінювання $pV^{\frac{4}{3}} = \text{const}$ легко побачити, що ця умова його стійкості виконується. Дійсно, із рівняння адіабати отримаємо:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = -\frac{4p}{3V} = -\frac{4\alpha T^4}{9V} \quad (10.20)$$

Оскільки $T > 0$ і $V > 0$, то останній вираз автоматично є *від'ємним* [12,13]:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = -\frac{4\alpha T^4}{9V} < 0 \quad (10.21)$$

Література

1. Л.А. Булавін, О.О.Ключников, Ю.О.Плевачук, В.М. Склярчук, В.М.Сисоєв Термодинаміка розплавів/ Могографія, Чорнобиль, 2014
2. Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М. Молекулярна фізика. – К.: Знання, 2006. – 560 с.
3. Бугрім С.П, Хоружа І.А., Лосєв С.С. Короткий курс з загальної хімії: Навчальний посібник – Луганськ: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2010. – 147 с.
4. Диханов С.М., Цикало А.Л. Фізична хімія. (Хімічна термодинаміка , Фізико-хімічний аналіз, Кінетика). Навчальний посібник . Одеська державна академія холоду, 2009. – 132 с.
5. Костржицький А.І., Калінков О.Ю., Тіщенко В.М., Берегова О.М. Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
6. Льюис Дж., Рендалл М. Химическая термодинамика. – Л.: ОНТИ, 1936. – 532 с.
7. Сычев В.В. Сложные термодинамические системы. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Энерготомиздат, 1986, 208 с
8. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика / Пер. с англ.; под. ред. Я.И. Герасимова. – М.: Мир, 1971. – 296 с.
9. Белонучкин В.Е. Краткий курс термодинамики -2е узд., перераб. и доп. – М.: МФТИ, 2010. – 164 с.
10. Белонучкин Курс общей физики. Осн. физики. Учеб. пособие в 2т. Т.II Квантовая и статистическая физика. Термодинамика / под ред. Ю.М. Ципенюка. – 2-е изд. испр. – М.: ФЗМАТЛИТ, 2007. – 608 с.
11. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц т.VIII Элетродинамика сплошных сред – М.: 1982. – 629 с.
12. Базаров И.П. Термодинамика. – М.:, Высшая школа, 1991, 376 стр.
13. Румер,Рывкин,_Термодинамическа статистическая физика и кинетика - М.: Нука, 1972. – 400 с.

14. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамика растворов неэлектролитов. Ч. 1. Идеальные и бесконечно разбавленные растворы. – М.: Химфак МГУ, 1980. – 92 с.
15. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. – М.: Энергия, 1980. – 288 с.
16. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов. – Л.: Химия, 1982. – 240 с.
17. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. – М.: Изд-во МГУ, 1980. – 184 с.
18. Шиляева Л.П., Судакова Н.Н., Белоусова В.Н., Курзина И.А. Термодинамика растворов неэлектролитов: учебное пособие. – Томск: Издательский дом Томского государственного университета 2015. – 168 с.
19. В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьев Электрохимия топливных элементов : учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 155 с.
20. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. – М.: Энергоатомиздат, 1991. -264 с.
21. Э. Юсти, А. Винзель Топливные элементы, М., из-во «Мир», 1964
22. Г. О. Ковтун, Є.В. Полункін Паливний елемент – основа водневої енергетики. Вісник НАН України, №3, 2006