

ТЕРМОДИНАМІЧНІ СИСТЕМИ І ПАРАМЕТРИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ

Основні означення, терміни і величини в термодинаміці.

Термодинамічні системи та їх класифікація. Робоче тіло і зовнішнє середовище. Ізольована, відкрита і замкнута (замкнута) термодинамічна системи. Адіабатна система. Однорідна і неоднорідна системи. Термічно однорідна система, гомогенна і гетерогенна системи. Термодинамічний стан. Рівноваговий і нерівноваговий стан. Стаціонарний стан. Агрегатний стан. Фази. Фазова рівновага. Однофазний, двофазний і трифазний стани. Поліморфізм. Фазові і поліморфні переходи.

Природа газового стану. Ідеальний і реальний газ.

Параметри і функції термодинамічного стану. Рівняння стану ідеальних і реальних газів.

Термодинамічні параметри стану і їх розмірність. Абсолютний тиск, питомий об'єм, кількість речовини, абсолютна температура (поняття температури, температурні скалі, прямі і непрямі методи вимірювання температур, абсолютна температурна скаля, температура плазми і атомних ядер, від'ємні абсолютні температури). Внутрішня енергія, ентальпія, ентропія. Класифікація параметрів термодинамічного стану.

2.1. ТЕРМОДИНАМІЧНІ СИСТЕМИ ТА ЇХ КЛАСИФІКАЦІЯ

1. Будь-який об'єкт, який виокремлений з простору для термодинамічної аналізи реальними або уявними фізичними замкненими поверхнями від зовнішнього щодо нього середовища називається **системою**.

2. Система, частини якої можуть енергетично взаємодіяти між собою та із зовнішнім середовищем і обмінюватися з ними речовиною називається **термодинамічною системою**.

Термодинамічною системою може бути сукупність тіл, одне окреме тіло або його частина, частина простору, що наповнена випромінюванням.

У загальному термодинамічна система є частиною простору, для якої поняття тепла (Q) і температури (T) має смисл* і може бути піддано дослідженням термодинамічними методами. Найпростішою термодинамічною системою є **робоче тіло (Р.Т.)** як об'єкт безпосереднього вивчення у кожному конкретному випадку, в якому і відбувається взаємне перетворення двох форм енергії– тепла та роботи, і яке взаємодіє із зовнішнім середовищем у вигляді різних джерел енергії– верхнього (**ВДТ**) з T_1 та нижнього (**НДТ**) з T_2 , при цьому $T_1 > T_2$, що

*смысл – 1. Уявлення про щось, поняття, розуміння чого-небудь. 2. Роль, важливість чого-небудь. 3. Внутрішній зміст, суть чого-небудь; значення. 4. Мета, завдання, призначення чого-небудь.

віддають енергію робочому тілу або дістають її від нього (рис. 2.1). Власне в робочому тілі і відбувається перетворення двох форм енергії– тепла (Q_0) в роботу (L_0) і навпаки.

3. Все, що знаходиться поза термодинамічною системою називається **зовнішнім** (навколишнім) **середовищем**.

Часто взаємодія термодинамічної системи (**Р.Т.**) і зовнішнього середовища відбувається з передачею тепла (**Q**) і звершенням роботи (**L**) як двох форм енергії.

4. Термодинамічна система, що не обмінюється енергією і речовиною через свою «межу» з іншими системами або зовнішнім середовищем та має постійний об'єм називається **ізолюваною** (для такої системи об'єм і енергія є сталими).

5. Якщо через «межу» системи переходить речовина, то система називається **відкритою**, а якщо ні – то **закритою** (замкнутою). При цьому в обох випадках обмін енергією з навколишнім середовищем можливий.

6. Система може бути піддана змінам, при яких вона обмінюється енергією у формі тепла і роботи із зовнішнім середовищем. При цьому змінюється як система, так і оточуюче середовище.

Якщо «межа» не пропускає енергію у формі тепла, то будь-які процеси, які відбуваються в системі носять назву **адіабатних** (гр. *adiabatos* – непрохідний) – різновидність ізолюваної системи, – а «межа» системи (явна або уявна) – **адіабатною оболонкою**.

Адіабатний процес спостерігається і тоді, коли реальна фізична оболонка відсутня, а швидкість течії робочого тіла набагато перевищує швидкість теплообміну робочого тіла і навколишнього середовища, наприклад плазма в електромагнітному полі, чи струмінь відпрацьованого палива у соплі реактивного літака.

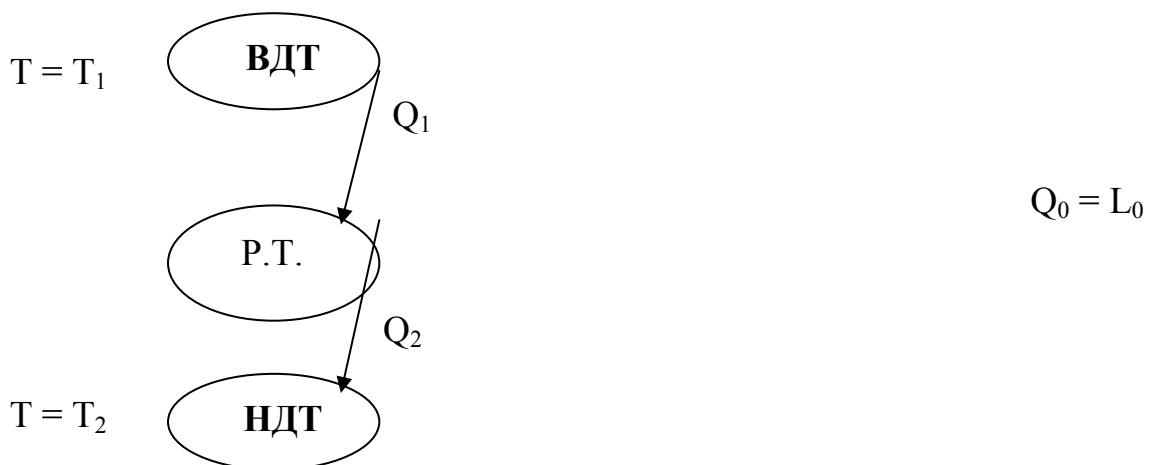


Рис. 2.1. Схема теплової машини (в широкому сенсі)

7. Ознаки, які не можуть бути однаковими для усієї системи та окремих її частин, називаються **екстенсивними**.

Ознаки, які можуть бути однаковими для усієї системи та її окремих частин, називаються *інтенсивними*. До них відносяться густина ρ , питома вага γ , температура T , тиск p , хемічний склад, діелектрична стала, коефіцієнт заломлення світла, тощо.

8. Система називається *однорідною*, коли кожна з інтенсивних ознак однакова у всіх її частинах, а якщо принаймні одна із цих ознак неоднакова у всіх її частинах, – система *неоднорідна*.

9. Однорідні системи, у всіх точках яких температура є однаковою i , відповідно, має місце термічна рівновага, називаються *термічно однорідними*.

10. Система називається *гетерогенною*, якщо вона складається із різних за своїми властивостями частин, розмежованих поверхнями розділу. Система, в якій відсутні поверхні розділу, що відокремлюють одну від одної частини системи, і які можуть навіть різнитися за властивостями, називається *гомогенною*. Гомогенні системи, в основному, однорідні, але може мати місце і неоднорідність, яка обумовлена безперервною від точки до точки зміною властивостей по всьому об'єму (наприклад, стовп повітря, що піднімається над вертикальною поверхнею).

11. Будь-яка термодинамічна система характеризується певним *термодинамічним станом* – сукупністю фізичних і хемічних властивостей, що її характеризують.

12. Якщо термодинамічний стан системи не змінюється у часі, тобто в системі відсутні потоки енергії речовини, та її сталість не обумовлена ніякими зовнішніми процесами, то система знаходиться у *рівноваговому стані*. Тобто, якщо стан системи залишається сталим при одночасній сталості оточуючого середовища, то такий стан є *термодинамічною рівновагою*. Під рівноваговим станом тіла розуміють такий стан, при якому у всіх точках його об'єму параметри стану p , v , T (де v – питоми об'єм) і всі інші фізичні властивості тіла однакові.

А якщо стан системи залишається сталим тільки завдяки певним змінам зовнішнього середовища, то він є *стаціонарним*.

13. У залежності від температури і тиску речовина може знаходитися у газовому (g), рідкому (l) і твердому (s) агрегатному стані та в плазменному стані.

Але не для всіх речовин всі ці стани можна досягти. Наприклад, для процесу:



стан (l) та (g) для CaCO_3 не існує. Поняття термодинамічного і агрегатного стану різні.

14. Частина системи (або вся система), якій властиві певний хемічний склад і макроскопічні властивості, називається *фазою*. Це сукупність всіх гомогенних частин системи, однакових за хемічними властивостями.

15. Фази розділені фізичними поверхнями, при переході через які властивості різко змінюються. Фаза – це термодинамічно рівноваговий стан речовин, що відрізняється за фізичними властивостями від інших рівновагових станів, інших фаз тієї ж речовини.

16. Іноді нерівноваговий стабільний стан речовини теж називають фазою, яка по суті своїй є метастабільною.

17. Перехід речовини від однієї фази до іншої носить назву фазового переходу, який пов'язаний з якісною зміною властивостей речовини. Наприклад, газовий, рідкий і кристалічний стани (фази) речовини суттєво різняться характером руху частинок (молекул) і наявністю або відсутністю упорядкованої структури.

18. Система, яка складається із однієї фази, гомогенна, а багатофазові системи – гетерогенні. Речовини, що входять до складу фаз називаються **компонентами системи**. Фази, які складаються з однієї будь-якої хемічно індивідуальної речовини, називаються **простими** (чистими), а фази, що містять дві і більше індивідуальні речовини, називаються **змішаними фазами**. Будь-яка гомогенна система являє собою одну фазу. Гетерогенні системи містять не менше двох фаз.

19. Однофазні системи: (т); (р); (г). Але речовина може перебувати одночасно у кількох агрегатних станах. Так, двофазні системи – якщо дві фази знаходяться у рівновазі: (т + р); (р + г); (т + г), або трифазні системи – якщо три фази знаходяться у рівновазі: (т + р + г).

20. Кожній хемічній сполуці або простій речовині відповідає одна форма газового стану і у більшості випадків одна форма рідкого стану (за виключенням двох форм для рідкого гелію та рідких кристалів). У твердому стані одній і тій же речовині відповідає одна, дві, три і більше форм (модифікацій), які різняться внутрішньою будовою і властивостями.

21. Явище існування кількох модифікацій твердого стану тіла у вигляді сполук або простих речовин з різною атомною кристалічною структурою носить назву **поліморфізму** (від гр. polymorphos – багатообразний). Відносна стійкість цих модифікацій (термодинамічних фаз) визначається температурою і тиском. Перехід із однієї модифікації твердого стану тіл до іншої називається **поліморфним перетворенням** або **переходом І роду**. Для рідких кристалів теж характерний поліморфізм.

Так, вуглець має кубічну (алмаз) і гексагональну (графіт) модифікації, які відрізняються фізичними властивостями. Біла цина має тетрагональну об'ємноцентровану ґратку – є пластичний метал, добрий електропровідник, а сіра цина має низькотемпературну модифікацію з типоалмазною тетрагональною решіткою – крихкий напівпровідник електрики.

22. При високих температурі і тиску речовина переходить у стан плазми, яка складається з електронів та йонів, атомів та недисоційованих молекул.

23. Різні кристалічні фази можуть відрізнятися одна від одної електропровідністю, наявністю електричного або магнітного моментів,

типом кристалічної структури, існуванням надпровідності. Різні рідкі фази відрізняються одна від одної концентраціями компонентів, наявністю або відсутністю надтекучості (у рідких ^3He та ^4He), анізотропією пружних і електричних властивостей.

24. У більшості випадків фази просторово однорідні. Але відомі винятки, коли фази просторово неоднорідні: змішаний стан надпровідників другого роду, феромагнетика в слабких магнітних полях і таке подібне.

25. Фазова рівновага – одночасне існування термодинамічних рівновагових фаз в багатофазній системі. Приклади:

а) рівновага рідини зі своєю насиченою парою;

б) рівновага рідкої води (р) і твердого льоду (т) при температурі плавлення;

в) рівновага води рідкої (р), її насиченої пари (г) і твердого льоду (т) в потрійній точці води при параметрах: $p_a=611$ Па, $t_a=0,01^\circ\text{C}$, $v_a=0,001\text{м}^3/\text{кг}$;

г) розшарування суміші води з триетаноламіном на два несумісні шари (дві фази), які просто відрізняються концентраціями.

26. Фазовий перехід, фазове перетворення – в широкому розумінні – перехід речовини з однієї фази в іншу при зміні зовнішніх умов – t , p , магнітних і електричних полів, а у вузькому розумінні – стрибова зміна фізичних властивостей при безперервній зміні зовнішніх параметрів.

27. Розрізняють фазові переходи двох родів:

а) **першого роду**, коли стрибком змінюються такі термодинамічні характеристики речовини, як густина, концентрація компонента, в одиниці маси поглинається або виділяється певна кількість тепла – тепло переходу I роду. До них відносяться такі процеси: випаровування і конденсація, плавлення і твердіння, перегін (сублімація) і конденсація у тверду фазу (деперегін), деякі структурні переходи у твердих тілах (наприклад, утворення мартенситу у сплаві Fe-C);

б) **другого роду**, коли певна фізична величина, яка дорівнює нулю з одної сторони від точки переходу, поступово зростає при віддаленні від точки переходу в інший бік. При цьому густина і концентрація змінюються неперервно; тепло не виділяється і не поглинається.

Приклад:

- 1) поява (нижче певної, в кожному випадку, температури) магнітного моменту у магнетика при переході «парамагнетик-феромагнетик»;
- 2) антиферомагнітного упорядкування при переході «парамагнетик-антиферомагнетик»;
- 3) виникнення надпровідності в металах і стопах*;
- 4) виникнення надтекучості в ^3He і в ^4He ;
- 5) упорядкування кристалів;
- 6) поява самочинної (спонтанної) поляризації речовини при переході «параелектрик – сегнетоелектрик» тощо.

**стоп* (укр.) – *сплав* (рос.), *alloy* (анг.), *Legierung* (нім.).

Л. Ландау (1937р.) запропонував розглядати фазові переходи II роду як точки зміни симетрії: вище точки переходу система має більш високу симетрію, чим нижче точки переходу.

28. Перехід речовини з рідкого стану в газовий називається **пароутворенням**, коли цей процес відбувається з поверхні рідини – **випаровуванням**.

Аналогічний перехід з твердого стану в газовий – **перегін** (сублімація), зворотні процеси носять назву **зрідження** при переході газу до рідкого стану, **деперегін** (десублімація) – при переході газу у твердий стан. Для обох випадків ці процеси – **конденсація пари** (у зв'язку з цим твердий і рідкий стани називають конденсованими).

Перехід з твердого стану до рідкого називається **плавленням**, а зворотній процес – **твердінням** (*тужавінням* для цементу) або замерзанням, коли процес відбувається при низькій температурі.

Всі ці процеси супроводжуються виділенням або поглинанням тепла (Q пароутворення, Q випаровування, Q перегону (сублімації), Q плавлення, Q поліморфного перетворення, тощо).

З двох станів або двох модифікацій речовини більш стабільна при більш високій температурі ($p = \text{const}$) та із форм, перехід в яку супроводжується поглинанням тепла. При більш низькій температурі ($p = \text{const}$) більш стабільна є та з форм, перехід в яку супроводжується виділенням тепла.

Плавлення $[(\text{т}) \rightarrow (\text{р})]$ і випаровування $[(\text{р}) \rightarrow (\text{г})]$ завжди супроводжуються поглинанням тепла, тому рідкий стан більш стабільний при високій температурі, ніж твердий, а газовий – ніж рідкий (при $p = \text{const}$).

2.2. ГАЗ І ПАРА. ІДЕАЛЬНИЙ, НЕІДЕАЛЬНИЙ ТА РЕАЛЬНИЙ ГАЗИ

1. Газ – це пара рідини або твердого тіла в стані, далекому від зрідження (конденсації).

2. Пара – це газ у стані, близькому до стану зрідження (конденсації).

Природа газового стану.

Газ складається з молекул, які пересуваються у наданому їм об'ємі з тепловими швидкостями і прямолінійно від одного стикання до іншого. Стикання відбуваються між молекулами газу або стінками посудини, в якій знаходиться газ.

Результати ударів молекул об стінку є сила, що неперервно діє на стінку. Величина цієї сили, віднесена до одиниці поверхні, є тиск газу. Незважаючи на дуже малі розміри молекул величини тиску газів показують, що кількість ударів молекул об стінку достатньо велика і що молекули рухаються з великими швидкостями.

Порівняно з об'ємом, що займає газ, об'єм простору, що займають самі молекули, у звичайних умовах, дуже малий. Так при конденсації газу

до рідини об'єм його зменшується в тисячі разів внаслідок зменшення вільного простору між молекулами, а не розмірів самих молекул.

Молекули деяких газів спроможні до асоціації в 2, 3 і більше об'єднань – асоціатів.

Ідеальний та неідеальний газ

Сукупність молекул як пружних матеріальних точок, які звершують хаотичний рух, і для яких не враховують: власний об'єм молекул; сили міжмолекулярної взаємодії між ними; асоціацію молекул, – називається **ідеальним газом**.

Цим терміном позначають газ, властивості якого точно описані законами ідеального газу. Фактично ідеальний газ уявляє собою фізичну модель, а в багатьох випадках – лише математичну модель. Якщо газ відхиляється від властивостей ідеального газу, вони є неідеальними. Реальні газы ще далі відхиляються за властивостями від ідеальних, ніж неідеальні.

До властивостей ідеального газу наближені реальні газы з малим радіусом молекул і при $T \rightarrow \max$, $p \rightarrow 0$. Для ідеального газу за законом Шарля тиск лінійно змінюється з температурою при $v = \text{const}$.

У тих випадках, коли маються на увазі різні реальні газы, які знаходяться в умовах, при яких їх властивості близькі до ідеальних газів і для яких прикладені закони ідеального газу, вживають термін «ідеальні газы».

Неідеальні і реальні газы відхиляються від властивостей ідеальних газів внаслідок наявності власного об'єму молекул, сил міжмолекулярної взаємодії і асоціації молекул, що і враховується при описі їх поведінки.

2.3. ПАРАМЕТРИ І ФУНКЦІЇ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ

2.3.1. Загальні означення. Класифікація параметрів термодинамічного стану

1. Термодинамічний стан можна охарактеризувати сукупністю величин – термодинамічними параметрами (p , v , T , S) та термодинамічними функціями (U , H , F , G) стану термодинамічної системи,

де p – абсолютний тиск;

v – питомий об'єм;

T – абсолютна температура;

S – ентропія;

U – внутрішня енергія;

H – ентальпія;

F – потенціал Гельмгольца;

G – потенціал Гіббса.

2. Розрізняють зовнішні і внутрішні параметри стану системи:

а) **зовнішні** – це є фізичні величини, які залежать від положення у просторі системи і різних властивостей тіл, які є зовнішні по відношенню до даної системи. Для газу – це об'єм посудини, так як об'єм газу залежить

від розташування зовнішніх тіл – стінок посудини. Для рідини, що знаходиться у відкритій посудині це є атмосферний тиск.

б) *внутрішні* – фізичні величини, які залежать як від положення зовнішніх тіл по відношенню до системи тіл, так і від координат і швидкості частинок, які утворюють дану систему. Для газу внутрішні параметри є його тиск і енергія.

3. Параметри p , V , T називають **основними**, бо через них можна визначити решту параметрів і функцій.

Разом з тим параметри p , V , T називають **термічними**, а U , H , S – **калоричними** параметрами термодинамічного стану.

4. У теплових розрахунках для термічних параметрів (p , V , T) термодинамічного стану характерні їх *абсолютні числові значення*, для калоричних параметрів (U , H , S), а також для *спеціальних функцій* (F , G) важливі їх зміни в термодинамічних процесах. Розрахунок зводиться до визначення відносних значень цих величин і виконується відносно так званого нульового стану.

5. Нульовим станом називається довільно вибраний стан тіла. Для якого значення будь-якої функції (або кількох функцій) стану вважається рівним нулю.

6. Параметри p , T – називаються *інтенсивними*, що не залежать від *кількості речовини* (наприклад, маси тіла), а V , U , H , S – називаються *екстенсивними* параметрами, що залежать від кількості речовин (маси тіла) (їх питомі величини v , u , h , s – стають *інтенсивними*).

7. В термодинаміці найбільшу зацікавленість становить дослідження простих тіл, тобто таких тіл, стан яких цілком визначається значенням двох незалежних змінних – характеристик стану, наприклад, T і p ; S і V ; S і p і т.і. Простими тілами є ізотропні тіла і, зокрема, гази, пара, рідини.

8. Поділ зазначених величин (p , V , T , S , U , H , F , G ,...) на параметри і функції стану до певної міри є умовним. До числа параметрів стану при цьому відносять ті величини, які при математичному описі загальних термодинамічних властивостей систем або робочих тіл найзручніше вибирати попарно як незалежні змінні (p , V , T , S).

Групу характеристичних функцій стану становлять величини, за допомогою яких (або через похідні яких) найпростіше можуть бути виражені термодинамічні властивості робочого тіла або системи (U , H , F , G).

2.3.2. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ СТАНУ І ЇХ РОЗМІРНОСТІ

1. Абсолютний тиск p [$\text{Н}/\text{м}^2$]

Одиниці розмірності:

$$1\text{Н}/\text{м}^2 = 1\text{Па}$$

Кратні одиниці:

$$1\text{кПа}(\text{кіло}) = 1 \cdot 10^3\text{Па}$$

$$1\text{МПа}(\text{мега}) = 1 \cdot 10^6\text{Па}$$

$$1\text{мПа}(\text{мілі}) = 1 \cdot 10^{-3}\text{Па}$$

$$1\text{мкПа}(\text{мікро}) = 1 \cdot 10^{-6}\text{Па}$$

$$1 \text{ ГПа (гіга)} = 1 \cdot 10^9 \text{ Па} \quad 1 \text{ нПа (нано)} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ Па}$$

$$1 \text{ ТПа*} = 1 \cdot 10^{12} \text{ Па} \quad 1 \text{ пПа (піко)} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ Па}$$

Інші (поза системою SI) одиниці розмірності тиску:

$$1 \text{ бар} = 0,1 \text{ МПа} = 10^5 \text{ Н/м}^2$$

Інші розмірні величини тиску пов'язані із стовпом рідини (в мм або м) Hg або H₂O, ..., що урівноважує тиск середовища при 0°C (для Hg) та 4°C (для води):

$$1 \text{ мм рт.ст.} = 133,322 \text{ Па} = 13,6 \text{ кгс/м}^2 = 13,6 \cdot 10^{-4} \text{ ат} = 13,6 \cdot 10^{-3} \text{ мм вод.ст.};$$

$$1 \text{ мм вод.ст.} = 10^3 \text{ кгс/м}^2 = 0,1 \text{ ат} = 73,56 \text{ мм рт.ст.} = 9803 \text{ Па};$$

$$1 \text{ кгс/м}^2 = 10^{-4} \text{ ат} = 7,356 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт.ст.} = 10^{-3} \text{ м вод. ст.} = 98,0665 \text{ кПа};$$

$$1 \text{ ат (технічна)} = 98,0665 \text{ кПа} = 10^4 \text{ кгс/м}^2 = 735,6 \text{ мм рт.ст.} =$$

$$= 10 \text{ мм вод.ст.} = 1 \text{ кгс/см}^2 = 0,0980665 \text{ МПа};$$

$$1 \text{ атм (фізична)} = 1,033 \cdot 10^4 \text{ кгс/м}^2 = 1,033 \text{ ат} = 760 \text{ мм рт.ст.} =$$

$$= 10,33 \text{ мм вод. ст.} = 101325 \text{ Па} = 0,101325 \text{ МПа}.$$

Абсолютний тиск p є повним тиском тіла або середовища, що відлічується від гіпотетичного абсолютного нуля тиску.

Тиск атмосферного повітря вимірюється *барометром* і називається *барометричним тиском $p_{\text{бар}}$* . Якщо тиск перевищує барометричний, то для вимірювання його застосовують *манометри*. При цьому різниця між абсолютним і барометричним тиском називається надлишковим або манометричним тиском $p_{\text{ман}}$:

$$p_{\text{ман}} = p - p_{\text{бар}}, \quad (2.1)$$

звідки абсолютний тиск:

$$p = p_{\text{ман}} + p_{\text{бар}}. \quad (2.2)$$

При вимірюванні тиску в технічних атмосферах (ат) числові значення надлишкового (манометричного) тиску позначають *ати*, а числові значення абсолютного тиску – розмірністю *ата*.

Якщо тиск у посудині нижчий від барометричного, то для його вимірювання застосовують *вакуумметри*. При цьому різницю між барометричним і абсолютним тиском називають *вакуумметричним тиском* або розрідженням (вакуумом) $p_{\text{вак}}$:

$$p_{\text{вак}} = p_{\text{бар}} - p, \quad (2.3)$$

звідки абсолютний тиск

$$p = p_{\text{бар}} - p_{\text{вак}}. \quad (2.4)$$

Особливості визначення тиску середовища і відповідних обчислень абсолютного тиску ілюструється схемою (рис.2.2).

2. Об'єм. Питомий об'єм

Одиниці об'єму V [м³], [л]. V_n [нм³] – об'єм, який займає газ при нормальних [н] фізичних умовах: $p = 760 \text{ мм рт.ст.} = 1 \text{ атм}$; $t = 0^\circ\text{C}$ (нормальні технічні умови, наприклад: $p = 1 \text{ ат.} = 1 \text{ кгс/см}^2 = 735,6 \text{ мм рт.ст.}$; $t = 20^\circ\text{C}$).

Питомий об'єм

$$v = V/m \quad [\text{м}^3/\text{кг}] \text{ – об'єм одиниці маси;} \quad (2.5)$$

об'єм одного кіломоля

*тера від гр. “teras” – чудовисько

V_{μ} [м³/кмоль]. Система SI: молярний об'єм V_{III} [м³/моль].

Густина ρ пов'язана з питомим об'ємом:

$$\rho = 1 / v \text{ [кг/м}^3\text{]} - \text{ маса одиниці об'єму.} \quad (2.6)$$

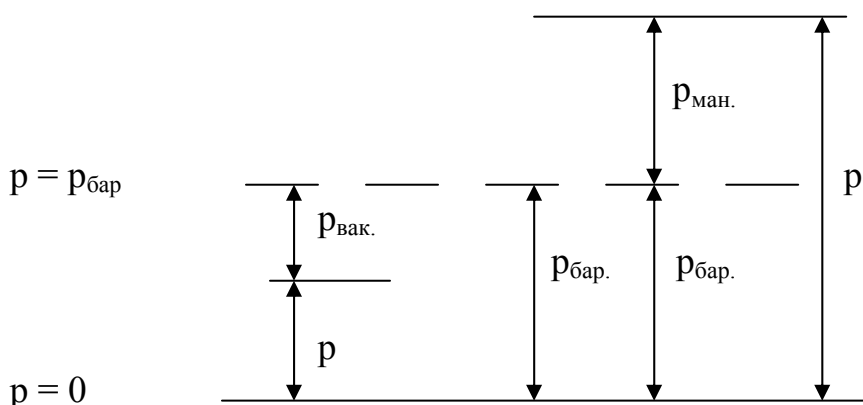


Рис.2.2. Схема визначення тиску

3. Кількість речовини

а) Позначення у системі SI:

1) **відносна атомна маса елемента** A_r (E), наприклад, заліза A_r (Fe) (r – relatio – лат. відношення);

2) **відносна молекулярна маса речовини**, наприклад, карбон (IV) оксиду M_r (CO₂);

3) **Об'єм газу**, наприклад, кисню V (O₂);

4) **Молярний об'єм** V_{III} [м³/моль] (V_{μ}), (V_M) у системі SI.

б) **Кількість речовини** – це фізична величина, яка визначається числом структурних елементів. Кількість речовини не є синонімом маси. Одиницею кількості речовини є *моль* і його похідні *кіломоль* [кмоль], *мілімоль* [ммоль], *мікромоль* [мкмоль] тощо.

в) **Моль** – міра кількості речовини. Моль – кількість простої або складної речовини, яка містить таку кількість структурних елементів (атомів, молекул, йонів або електронів), яка дорівнює кількості атомів у 12г ізотопу вуглецю ¹²C, а саме $N_A = 6,022045(31) \cdot 10^{23}$ з відносною похибкою $5,1477 \cdot 10^{-6}$ (за новітніми даними $N_A = 6,0220978 \cdot 10^{23}$) [моль⁻¹].

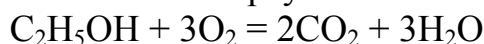
Тому говорять про молі атомів, молі молекул, молі йонів, молі електронів, тощо. Наприклад, 1 моль – це $6,022045 \cdot 10^{23}$ атомів Сульфуру або така ж кількість молекул етилового спирту або стільки ж йонів Купруму(II), або $6,022045 \cdot 10^{23}$ електронів і таке інше.

А $0,6022045 \cdot 10^{23}$ структурних одиниць – це вже 0,1 моль тих же атомів, молекул, йонів, електронів тощо. Можна говорити про кількість молей елементів в 1 молі сполуки, наприклад, 1 моль кальцій хлориду CaCl₂ містить 1 моль Кальцій – йонів ($6,022045 \cdot 10^{23}$ окремих йонів) і 2 моль хлорид-йонів ($12,04409 \cdot 10^{23}$ окремих атомів).

Подібно цьому, 1 моль натрій нітрату NaNO_3 містить 1 моль Натрій – йонів ($6,022045 \cdot 10^{23}$ атомів), 1 моль атомів Нітрогену ($6,022045 \cdot 10^{23}$ атомів) і 3 моль атомів Оксигену ($18,066135 \cdot 10^{23}$ атомів).

г) **Молярна маса** (M або μ) – відношення маси до кількості речовини. Її розмірність в системі SI: [кг/моль], [кг/кмоль], [г/моль], [мг/моль] тощо. Наприклад, молярна маса карбон(IV) оксиду CO_2 дорівнює 44 [г/моль] (а не 44г); молярна маса сульфатної кислоти H_2SO_4 , дорівнює 98 [г/моль] (а не 98г).

Для реакції згоряння етилового спирту:



правдиво, що з 1 моль етилового спирту утворюється 2 моль CO_2 і 3 моль H_2O і що з 46 г/моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ утворюється $2 \cdot 44 = 88$ г/моль CO_2 та $3 \cdot 18 = 54$ г/моль H_2O .

д) **Як пов'язані кількість молей і молекулярна маса?**

Кількість молей простої або складної речовини (n) знаходять із відношення маси (m) цієї речовини до її молекулярної маси (M):

$$n = \frac{m}{M} = \frac{m}{\mu} \cdot \left[\frac{z}{\frac{z}{\text{моль}}} \right] = [\text{моль}] \quad (2.7)$$

І навпаки, масу речовини визначають як добуток молярної маси на кількість речовини:

$$m = M \cdot n = \mu \cdot n [z]. \quad (2.8)$$

Розрахунок молярної маси газу або пари за рівнянням Клапейрона:

$$\mu = M = \frac{m R_{\mu} T}{V \cdot p} \cdot \left[z \cdot \frac{(\text{Дж})}{\text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^3} \cdot \frac{\text{К}}{\frac{\text{Н}}{\text{м}^2}} \right] = \left[\frac{z(\text{Н} \cdot \text{м}) \text{К} \cdot \text{м}^2}{\text{моль} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{Н}} \right] = \left[\frac{z}{\text{моль}} \right],$$

де R_{μ} – універсальна газова стала.

4. Абсолютна температура T [К]

4.1. Температура як параметр стану. Температура є величина, яка характеризує потенціал (рушійну силу) в процесах термічної взаємодії між робочим тілом і зовнішнім середовищем. Для нерівновагової термічної взаємодії характерна одностороння напрямленість процесів: тепловий потік між тілами ізольованої системи (без компенсації у вигляді додаткових змін у цій системі) можливий лише в одному напрямку – від більш нагрітих тіл до тіл більш холодніших. Тобто температура тіл, що контактують, прагне вирівнятися, щоби система перейшла у стан теплової рівноваги.

Великий закон природи полягає у тому, що в природі тіла, що контактують, прагнуть самочинно вирівняти свої температури. В механіці процеси протікають по-різному: маятник може коливатися у різних

площинах і припиняти коливання внаслідок тертя у підвісці та тертя до повітря; колесо може обертатися у будь-якому напрямі і припиняти рух внаслідок тертя колеса з віссю.

З теплом справи інші: гарячий чайник остигає в кімнаті сам по собі, але сам по собі нагрітися не може; щоб охолодити холодильник необхідно звершити роботу; можна нагріти кімнату електричним каміном, але неможливо нагріти камін тільки за рахунок охолодження кімнати.

Теплове випромінювання має парадоксальні властивості: якщо у фокусі увігнутого дзеркала помістити кусок льоду, то термометр, який розміщений у фокусі навпроти теж увігнутого дзеркала покаже зниження температури.

Якщо в систему не надходить енергія у формі тепла або в іншій формі, то система переходить у стан теплової рівноваги, в якій потоки тепла в кінці кінців зникають. Коли настає теплова рівновага, то система «забуває» про свою «історію», бо в системі відбулися необоротні процеси.

• **З цим можна зв'язати таке пояснення поняття температури: це – параметр стану, що визначає напрямок некомпенсованого теплообміну між тілами ізольованої системи.**

Отже, тепловий потік може бути направлений без компенсації від тіла А до тіла В, якщо температура тіла А вища, ніж температура тіла В.

Якщо тіла А і В мають однакові температури, то вони перебувають у стані термічної рівноваги. Про теплообмін при цьому можна говорити лише як про граничний випадок, що відповідає поняттю зовнішньо оборотнього процесу, коли неможлива як завгодно мала кінцева різниця температур між тілами.

• Будь-яка кінцева різниця температур є мірою відхилення тіл від стану термічної рівноваги і приводить до зовнішньо необоротних процесів теплообміну.

• **Температура** – міра інтенсивності теплового руху молекул, атомів, іонів, електронів; міра нагрітості тіла у стані рівноваги; міра середньої кінетичної енергії поступального руху молекул для одноатомних газів, близьких до властивостей ідеального газу у стані рівноваги.

4.2. Температура і температурні скали*

☆ Якщо температура є фізична величина, то повинні існувати і способи її визначення (не вимірювання, бо вимірюється величина термометричної властивості).

Температуру можна визначити непрямими методами – за зміною фізичних властивостей термометричного тіла. Тобто, температура безпосередньо не вимірюється. Її значення визначається за зміною певної властивості термометричної величини при підведенні або відведенні енергії у формі тепла:

1) розширення рідини при нагріві – ця зміна властивості покладена в основу рідинних термометрів;

2) зміна об'єму газу при $p = \text{const}$ або зміна тиску газу при $v = \text{const}$ при нагріві – газових термометрів;

3) зміна електричного опору матеріалу при нагріві – термометрів електричного опору;

☆ для поглибленого вивчення
*шкаля – шкала

ої сили з'єднаних високоомних спеціальних
стс ль-алюмель» – термопара ХА; «хромель-
копель» – термопара ХК; «платина-платинородієвий стоп» – термопара
ППР (ПП) – термопар.

Термопари використовуються в самих різних діапазонах температур.
Так, термопара «золото, леговане залізом, – мідь або хромель» перекриває
діапазон температур 4-270 К; «мідь-константан» – 70-800К; «хромель-
копель» – 220-900К; «хромель-алюмель» – 220-1400К; «платина-
платинородій» – 250-1900К; «вольфрам-реній» – 300-2800К.
Електрорушійна сила (ЕРС) термопар знаходиться в межах 5 – 60 мВ,
точність визначення температури – від 0,01 до кількох К;

5) порівняння випромінювання з еталонним випромінюванням тіл –
оптичних пірометрів.

Характеристиками випромінювання є чорні температури – це
температури, які б мало сіре тіло (випромінювання якого аналогічне
випромінюванню абсолютно чорного тіла, але меншої інтенсивності),
якби його випромінювання було чорним (рівноваговим для даної системи
тіл):

а) *радіаційна чорна температура* T_p , коли порівнюються поверхнева
густина потоків випромінювання сірого тіла $q(T)$ і абсолютно чорного
тіла $q(T_0)$:

$$q(T) \sim q_0(T_0). \quad (2.9)$$

Реальна температура тіла T пов'язана з радіаційною чорною
температурою T_p співвідношенням:

$$T = T_p \sqrt[4]{\frac{1}{\varepsilon}}, \quad (2.10)$$

де ε – інтегральна ступінь чорноти сірого тіла;

б) *кольорова чорна температура* T_k , коли порівнюються
співвідношення спектральних яскравостей J для довжин хвиль λ_1 і λ_2
сірого тіла і T та спектральних яскравостей абсолютно чорного тіла J_0 для
цих же довжин хвиль і T_0 :

$$\frac{J_{\lambda_1}(T)}{J_{\lambda_2}(T)} \sim \frac{J_{0\lambda_1}(T_0)}{J_{0\lambda_2}(T_0)} \quad (2.11)$$

Реальна температура тіла T пов'язана з кольоровою чорною
температурою T_k співвідношенням:

$$\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T} = \frac{\ln \frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}}}{c_2 \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)}, \quad (2.12)$$

де ε_{λ_1} і ε_{λ_2} – спектральна ступінь чорноти сірого тіла для довжин
хвиль λ_1 і λ_2 ;

c_2 – друга константа Планка ($c_2 = 0,01438786 \text{ м} \cdot \text{К}$);
 λ_1 і λ_2 – довжини хвиль.

в) **яскрава чорна температура** $T_{\text{я}}$, коли порівнюються спектральні яскравості для довжин хвиль λ сірого тіла з T та абсолютно чорного тіла для цієї ж довжини хвиль λ і T_0 :

$$J_{\lambda}(T) \sim J_{0\lambda}(T_0). \quad (2.13)$$

Реальна температура тіла T пов'язана з яскравою чорною температурою $T_{\text{я}}$ співвідношенням:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{я}}} = \frac{\varepsilon_{\lambda} \cdot \lambda}{c_2}, \quad (2.14)$$

де λ – довжина хвилі;

ε_{λ} – спектральна ступінь чорноти сірого тіла.

Всі чорні температури є псевдотемпературами. Найменше відхилення від реальної температури тіла дає $T_{\text{к}}$, потім $T_{\text{я}}$, найбільше $T_{\text{р}}$:

$$|T - T_{\text{к}}| < |T - T_{\text{я}}| < |T - T_{\text{р}}|. \quad (2.15)$$

Характерною особливістю температурних вимірювань за емпіричними скалями є залежність результатів вимірювань від умов порівняння стану тіл – вибір температурної ознаки і властивості термометричних речовин.

Співвідношення між різними температурними скалями приведені в табл.2.1.

Таблиця 2.1

Співвідношення між температурними шкалами (скалями)

Температурна шкала	Позначення	Шкала Цельсія $t(^{\circ}\text{C})$	Шкала Ранкіна $T(\text{Ra})$	Шкала Фаренгейта $T(^{\circ}\text{Fr})$	Шкала Реомюра $T(^{\circ}\text{R})$
Цельсія	$T(^{\circ}\text{C})$	–	$5/9T(\text{Ra}) - 273,15$	$T(^{\circ}\text{Fr}) - 32/1,8$	$1,25 t(^{\circ}\text{R})$
Ранкіна	$T(\text{Ra})$	$1,8[t(^{\circ}\text{C}) + 273,15]$	–	$T(^{\circ}\text{Fr}) + 459,67$	$1,8 [1,25t(^{\circ}\text{R}) + 273,15]$
Фаренгейта	$T(^{\circ}\text{Ф}),$ (Fr)	$1,8t(^{\circ}\text{C}) + 32$	$T(\text{Ra}) - 459,67$	–	$9/4 t(^{\circ}\text{R})$
Реомюра	$T(^{\circ}\text{R})$	$0,8 t(^{\circ}\text{C})$	$0,8(5/9T(\text{Ra}) - 273,15)$	$4/9 [t(^{\circ}\text{Fr}) - 32]$	–

☆ 4.3. Абсолютна термодинамічна скаля температур

4.3.1. На основі теореми Карно і співвідношення Карно-Клаузіуса :

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (2.16)$$

У. Томсон (Кельвін) у 1848 році запропонував нову температурну скалю – термодинамічну скалю температур, яка не залежить від властивостей робочого тіла. Так як у співвідношення (2.16) входить відношення температур, то щоби термодинамічна температура мала визначене значення, необхідно було задати довільно для однієї точки числове значення температури. Якщо встановити одну опорну точку (і абсолютний нуль температур) за допомогою ідеального циклу Карно, то всі решта точок можна виміряти, а не задавати довільно.

Термодинамічна скаля температур виявилася близькою до скалі газових термометрів і співпала з нею для ідеальних газів. Після чого всі основні значення температур визначалися за допомогою циклу Карно:

$$T_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot T_2, \quad (2.17)$$

вимірявши теплоти Q_1 і Q_2 .

Але практично реалізувати цикл Карно неможливо.

4.3.2. **Термодинамічна скаля має властивості симетрії:** якщо всі значення температур помножити на один і той же множник, то формули залишаться без змін. Це означає, що на пониження температури заданого тіла від 100 до 99 градусів і від 200 до 198 градусів необхідно витратити однакову кількість роботи.

4.3.3. **Постало питання про побудову скалі** еталонного термометра, який був би придатний для реальних вимірювань.

Так як точки плавлення льоду і кипіння води залежать від тиску та й погано відтворюються, то була выбрана реперна точка (точка відліку) – потрійна точка води $T_A = 273,16\text{K}$ ($0,01^\circ\text{C}$), для якої існують у рівновазі всі три фази води: пара (г) – вода (р) – лід (т).

Співвідношення між температурою Кельвіна і Цельсія:

$$T[\text{K}] = t [^\circ\text{C}] + 273,15 \quad (\text{при цьому } dT = dt). \quad (2.18)$$

Кельвіна і Ранкіна:

$$T [\text{K}] = 1,8T [\text{Ra}].$$

(Скаля Ранкіна теж відноситься до термодинамічних скаль).

Окрім потрійної точки у 1968 році для градування еталонних термометрів прийняті і інші точки, температури яких вважаються точними (K):

1) потрійні точки:

H_2O	273,16 ($v_a = 0,001\text{м}^3/\text{кг}$; $p_a = 611\text{Па}$)
H_2	13,81
O_2	54,361
Ar	83,798;

2) точки твердіння:

Sn	505,1181
Zn	692,73
Ag	1235,08
Au	1337,58;

3) запропоновані у 1976 році базові точки – температури переходу до надпровідникового стану (К):

Pb	7,1999
In	3,4145
Al	1,1795
Zn	0,851
Cd	0,519.

4.3.4. У лабораторній практиці користуються Міжнародною практичною температурною скалею – **МПТШ-68**, прийнятою у 1968 році. За цією скалею температура кипіння води дорівнює точно 100°C. Така скаля не співпадає з термодинамічною, так як температура опорних точок не абсолютно точна. Розходження між МПТШ-68 і термодинамічною скалею становить 0,004-0,005К у ділянці точки кипіння води. Таким чином, практичне вимірювання температури дає похибку в кілька десятих відсотка.

Температура мабуть сама неточна величина, що ми вимірюємо (а вірніше визначаємо) – найкращі вимірювання дають похибку $5 \cdot 10^{-3} \%$. Таку точність має і відоме на сьогодні значення газової сталої:

$$R_{\mu} = 8,3144 \text{ (26) [Дж/моль} \cdot \text{К]},$$

з відносною похибкою $3,247 \cdot 10^{-2} \%$.

4.3.5. За міжнародною скалею Кельвіном [К] називають $1/273,16$ частину температури потрійної точки води за термодинамічною скалею температур Кельвіна. За цією скалею (з покращенням техніки вимірювання) маємо температуру кипіння води 99,975°C при 760 мм рт.ст., відрахованої від точки плавлення льоду 0°C, що нижче рівноваги трьох фаз $t_a = 0,01^\circ\text{C}$. Якщо по-старому приписати температурі кипіння води 100°C, тоді температура абсолютного нуля за скалею Цельсія буде дорівнювати не $t_0 = -273,15^\circ\text{C}$ (як за скалею Кельвіна), а $t_0 = -273,22^\circ\text{C}$, що приводить до похибки у 0,5% формули для перерахунку

$$T = t + 273,15 \text{ (тобто } dT \neq dt).$$

У точці кипіння води випадково поставили число 100, що привело до того, що в рівнянні Карно – Клапейрона з'явилась газова стала:

$$R_{\mu} = 8,3157 \text{ [Дж/моль} \cdot \text{К]} \quad (\text{новітні дані } R_{\mu} = 8,3144(26)).$$

Зараз було б зручніше змінити визначення градуса і «прив'язати» його до рівняння ідеальних газів. Для цього необхідно зменшити величину градуса у 8,3157 раз і рахувати, що температура в такій «ідеально – газовій» шкалі:

$$\theta = 8,3157 T \quad (\text{чи } \theta = 8,3144 T), \quad (2.19)$$

а рівняння Карно – Клапейрона набуває вигляду:

$$pV = \theta, \quad (2.20)$$

де $R_{\mu} = 1$.

Це означає, що градуси можна вимірювати в джоулях – одиницях енергії. Градуси, джоулі, калорії (стара одиниця тепла $1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$ точно), є тільки різними одиницями для вимірювання однієї і тієї ж величини – енергії.

Зв'язок Кельвіна і джоуля визначає константа Больцмана:

$$\left. \begin{aligned} \bar{k} &= 1,380622 (44) \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \\ R_{\mu} &= \bar{k} \cdot N_A [\text{Дж/К}] \cdot [\text{моль}^{-1}], \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

де N_A -число (стала) Авогадро, що дорівнює $6,022045(31) \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ (або останні дані $6,0220978 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$).

4.3.6. Практична скаля температур буде відрізнятися від точної термодинамічної до того часу, поки не буде вирішена проблема вимірювання кількості тепла в джоулях.

4.3.7. Близькість термодинамічної і газової скаль не привела до необхідності відмовитися від градуса і замінити його одиницею енергії–джоулем. «Кельвін» термодинамічної скалі температур залишився в Міжнародній системі одиниць SI, поруч з «модем» – для кількості молекул, «ампером» – для сили електричного струму і «канделою» – для сили (інтенсивності) світла. А так температуру здорової людини треба було визначати не $36,6^{\circ}\text{C}$ чи $309,75\text{K}$, а $4,28 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$.

4.3.8. Внесення в систему SI додаткової одиниці температури привело до появи величини незвичної розмірності – *константи Больцмана* \bar{k} [Дж/К]. Але обидві величини (Дж і К) в точному (строгому) смислі мають однакову розмірність – розмірність енергії.

Тому в системі одиниць, в якій основними одиницями вважаються три величини – довжина, час і маса, стала Больцмана повинна рахуватися безрозмірною (подібно тому, як безрозмірним є коефіцієнт переведення морських миль у метри).

4.3.9. Енергія і температура відрізняються на \bar{k} .

Майер і Джоуль відкрили зв'язок між теплом і енергією, а ще раніше Карно зрозумів, як відбувається перетворення тепла в роботу.

Після цього прийшов час зрозуміти, що є температура. Температура виявилася схожою на енергію: додаємо тепла – зростає температура тіла; тіло звершує роботу – його температура падає.

4.3.10. Але такий простий зв'язок існує, якщо мова йде про одне тіло, для системи тіл все ускладнюється. Але й для одного тіла його нагрів не завжди супроводжується підвищенням температури. Коли таниє лід, то енергія у формі тепла, що йде на перетворення льоду у воду витрачається на руйнування кристалів. Питома теплота плавлення льоду ($3,4 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$) – це енергія, що йде на руйнування зв'язку в кристалі. Тільки після того, як лід весь розтане, температура почне підвищуватися. Такий же термодинамічний процес можна спостерігати і при 100°C кипіння води, коли рідина перетворюється в пару.

Фазові переходи лід-вода, вода-пара показують на різницю між теплом і температурою.

4.3.11. Порівняння теплової поведінки двох тіл (двох систем) приводить до певних труднощів у порівнянні енергії температури:

1) легко порівняти, яке з двох тіл тепліше, а яке холодніше, але неможливо «відібрати» у одного тіла один градус і нагріти на той же градус друге тіло. Теплоємність (кількість тепла, яка необхідна для нагріву одиниці кількості речовини на 1 градус) різних тіл теж різна, та ще й змінюється з температурою, тиском, тощо. Ясно, що якщо два тіла мають однакову температуру, то звідси зовсім не витікає, що в них заключена однакова енергія;

2) в адіабатному процесі газ не отримує тепла із зовні і не віддає його нікуди, але при цьому жоден з термодинамічних параметрів p , V , T , u , h (а для необоротного процесу і s) не лишається сталим;

3) з механіки відомо, що кінетична енергія може бути повністю перетворена в роботу, але з теплом цього зробити не можна – тільки певна частина тепла при взаємодії двох тіл може бути перетворена у роботу і ця частина залежить від двох температур – нагрітого і холодного тіл:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \frac{Q_0}{Q_1} = \frac{\Delta T}{T_1} = \eta_t \quad (2.22)$$

де $Q_0 = Q_1 - Q_2$ – тепло циклу; η_t – термічний коефіцієнт корисної дії.

4) температура – це характеристика системи, що знаходиться в тепловій рівновазі. І навіть у тепловій рівновазі не всі частинки (не всі ступені вільностей) мають однакову енергію. Навпаки, значення енергії частинок розкидані навколо деякого середнього значення (розсіяння характеризується дисперсією енергії σ_E^2 , яка пропорційна температурі системи).

• Дисперсія енергії може служити мірою температури, але тільки в стані рівноваги. Якщо рівновагу порушено, то σ_E^2 не пропорційна T .

Навіть, якщо два тіла мають однакову температуру, енергія «перетікає» від системи з більшим розсіянням енергії (з більшою дисперсією) до системи, у якій дисперсія менша. При такому процесі зростає ентропія і тільки вона управляє процесами в Природі.

Якщо дві системи мають рівні дисперсії, а не знаходяться в тепловій рівновазі (принаймні одна з них), то між ними може існувати потік енергії в сторону зростання ентропії (цього не могло бути, якби у системах були однакові температури). **Таким чином**, править тепловими процесами **ентропія**, а **температура** в цьому сенсі поняття не настільки загальне.

4.3.12. Так як реальні процеси, системи не є рівноваговими, то температура є характеристикою цих систем умовною, приблизною.

Тому розрізняють температури, які визначають за:

1) розподілом частинок системи за рівнем енергії (розподіл Больцмана) – T_B – температура збудження;

2) розподілом частинок за швидкостями руху (розподіл Максвелла) – кінетична температура T_M , яка характеризує рівноваговий стан і є мірою кінетичної енергії поступального руху молекул:

$$E_{\text{кін.}} = \frac{m\overline{\omega^2}}{2} = \frac{3}{2}kT, \quad (2.23)$$

де $\overline{\omega} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \omega_i^2}{n}}$ - середня квадратична швидкість молекул;

m – маса молекул;

k – константа Больцмана;

kT – фактор Больцмана.

Виникає питання про внесок потенціальної енергії енергій обертального і коливального рухів молекул в температуру. Тільки для одноатомного газу енергія системи пропорційна температурі, бо в цьому газі вся енергія у формі тепла, що надходить, йде на збільшення кінетичної енергії атомів. У більш складних системах енергія і температура – різні характеристики теплового стану тіла.

Нагріта плазма характеризується принаймні двома температурами рівновагового стану: T_i , T_e – температурою йонів і температурою електронів, так як швидкість енергетичної взаємодії e-e, і-і набагато більша, ніж e-і. То в системах e-e, і-і швидко досягається теплова рівновага. А між e-і рівновага встановлюється дуже повільно.

Для магнітних тіл, крім кінетичної частини температури, існують ще магнітні температури, бо рівноваги теплова і магнітна не співпадають.

3) розподілом частинок за ступенем іонізації речовини (формула Саха) – T_c – іонізаційна температура.

2.3.3. ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ

1. Термін «внутрішня енергія» ввів у науковий обіг у 1851р. англійський фізик, один із фундаторів термодинаміки та кінетичної теорії газів Уільям Томсон (лорд Кельвін) (1824-1907), визначаючи зв'язок між зміною внутрішньої енергії тіла і кількісними характеристиками зовнішніх енергетичних впливів.

Внутрішня енергія – термодинамічний параметр стану термодинамічної системи, термодинамічна функція стану системи, термодинамічний потенціал.

2. **Повна енергія робочого тіла** складається з його внутрішньої та зовнішньої енергій:

$$E = E_{\text{мех}} + U = E_K^* + E_{\Pi}^* + U, \quad (2.34)$$

де E_K^* – кінетична енергія тіла (в цілому);

E_{Π}^* – потенціальна енергія положення тіла (в цілому) в силовому полі (наприклад, у полі тяжіння);

$E_K^* + E_{\Pi}^* = E_{\text{мех}}$ – зовнішня (механічна $E_{\text{мех}}$) енергія, що властива всьому тілу (як макротілу), яка пов'язана з направленим макрорухом [Дж];

U – внутрішня енергія тіла, що пов'язана з хаотичним мікрорухом [Дж].

3. Фізичний зміст внутрішньої енергії. Внутрішня енергія як *фізична величина* характеризує загальний запас енергії тіла або системи без кінетичної енергії тіла або системи як цілого і потенціальної енергії положення в силовому полі. Ця енергія тіла, яка залежить тільки від його внутрішнього стану:

$$U = U_n + U_{\text{пост.}} + U_{\text{оберт.}} + U_{\text{кол.}} + U_{\text{мм}} + U_e + U_{\text{я}} + U_{\text{я+е}} + U_{\text{фаз}} + U_{\text{ел. маг.}} + \dots = U_n + U_K + U_e + \dots, \quad (2.35)$$

де U_n – потенціальна енергія частинок (енергія взаємного розташування частинок або їх структурних елементів);

$U_{\text{пост.}}$ – енергія поступального руху молекул;

$U_{\text{оберт.}}$ – енергія обертального руху молекул;

$U_{\text{кол.}}$ – енергія коливального, внутрішньомолекулярного руху атомів і атомних груп, які складають молекулу;

$U_{\text{мм.}}$ – енергія міжмолекулярної взаємодії молекул відносно одна одної (енергія міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних взаємодій);

U_e – енергія обертання електронів в атомах;

$U_{\text{я}}$ – енергія ядер атомів (внутрішньоядерна);

$U_{\text{фаз}}$ – енергія фазових переходів;

$U_{\text{я+е}}$ – енергія взаємодії ядра з електронами;

$U_{\text{ел. маг.}}$ – енергія електромагнітних взаємодій тощо.

У термодинаміці розглядають переважно $U = U_n + U_K + \dots$, а іноді й

$$U = U_n + U_K + U_e, \quad (2.36)$$

де $U_K = U_{\text{пост.}} + U_{\text{оберт.}} + U_{\text{кол.}}$ – кінетична енергія руху.

Таким чином, поняття внутрішньої енергії об'єднує всі види енергії тіла, за виключенням енергії його кінетичного руху як цілого, і потенціальної енергії, якою тіло як ціле може володіти, якщо воно знаходиться у полі будь-яких сил, наприклад, у полі сил тяжіння.

4. Внутрішня енергія має розмірність U [Дж], а її питомі характеристики:

$$u, u', u_{\mu} = \frac{U}{\text{кількість речовини}}; \quad (2.37)$$

$$\text{а) масова } u = \frac{U}{m} \text{ [Дж/кг];} \quad (2.38)$$

$$\text{б) об'ємна } u' = \frac{U}{V} \text{ [Дж/м}^3\text{]}, \quad (2.39)$$

як правило при нормальних фізичних умовах [$t = 0^\circ\text{C}$ ($T = 273,15 \text{ K}$),

$$p = 760 \text{ мм рт. ст. (0,101325 МПа)] } V = V_n, \text{ то } u' = \frac{U}{V_n} \text{ [Дж/нм}^3\text{]},$$

де нм – нормальні метри; V_n – нормальний об'єм;

$$\text{в) мольна } u_{\mu} = \frac{U}{n} \text{ [Дж/моль]},$$

$$\text{де } n \text{ – кількість молей [моль]}. \quad (2.40)$$

5. Внутрішня енергія є параметром термодинамічного стану, так як залежить від основних параметрів: p, V, T .

Згідно закону збереження енергії внутрішня енергія є однозначною функцією стану фізичної системи, тобто однозначною функцією незалежних змінних, які визначають цей термодинамічний стан (p, V, T, \dots). У загальному випадку внутрішня енергія, як параметер термодинамічного стану, визначається так:

$$U=U(T, V, N, x_i), \quad (2.41)$$

де N – число частинок системи;
 x_i – інші параметри.

При визначенні внутрішньої енергії в якості основних незалежних змінних вибирають T, V при $N, x_i = \text{const}$. Тоді, з (2.41) витікає, що

$$U = U(T, V), \quad (2.42)$$

але можливі визначення і через інші термодинамічні параметри:

$$U = U(T, p); U = U(p, V); U = U(T, S); U = U(V, S); \quad (2.43)$$

У разі простої фізичної системи – ідеального газу – зміна внутрішньої енергії, як показує кінетична теорія газів, зводиться до зміни кінетичної енергії молекул, що визначається лише температурою:

$$U = U_K(T). \quad (2.44)$$

Тому, зміна внутрішньої енергії ідеального газу (або близьких до нього за властивостями реальних газів з малою міжмолекулярною взаємодією) визначається лише зміною його температури (закон Джоуля):

$$\Delta U = \Delta U_K(\Delta T). \quad (2.45)$$

У разі складної фізичної системи, частинки якої взаємодіють між собою (реальні гази, пара, рідини, тверді тіла, плазма тощо), внутрішня енергія включає в себе також енергію міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних взаємодій. У цьому випадку:

$$U = U_K(T) + U_{\Pi}(V); \quad (2.46)$$

$$\Delta U = \Delta U_K(\Delta T) + \Delta U_{\Pi}(\Delta V). \quad (2.47)$$

6. Внутрішня енергія є функція термодинамічного стану. Термодинамічно вона досить точно визначається першим началом термодинаміки. У будь-якому процесі алгебраїчна сума кількості енергії у формі тепла Q , якою система обмінюється у ході процесу із зовнішнім середовищем, і кількості енергії у формі роботи L , яка звершується системою або над системою, дорівнює:

$$dU = \delta Q - \delta L, \quad (2.48)$$

де dU – диференціал внутрішньої енергії;
 δQ – елементарна кількість тепла;
 δL – елементарна кількість роботи.

Внутрішня енергія характеризує термодинамічний стан системи, а на відміну від неї поняття тепла і роботи відносяться не до термодинамічного стану системи, а до термодинамічних процесів. Бо процеси можуть бути «без роботи» і «без тепла».

Відносно роботи і тепла можна вести мову тільки про її нескінченно малі кількості (елементарні кількості роботи або тепла), а не про повний диференціал, так як робота і тепло залежить від шляху (виду) процесу і не

є функціями (параметрами) термодинамічного стану системи, а є функціями (параметрами) термодинамічного процесу.

Зміна внутрішньої енергії системи не визначається тільки тим, що система виконує механічну роботу або над нею виконується робота. Ця зміна може відбуватися і шляхом переходу внутрішньої енергії від іншої системи у формі тепла.

Так як U є функцією термодинамічного стану, то має смисл говорити про повний диференціал внутрішньої енергії dU (при незмінних N і x_i):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \text{ при визначенні за } U = U(T, V). \quad (2.49)$$

7. Внутрішня енергія відноситься до числа основних термодинамічних потенціалів, які характеризують стан термодинамічної системи при виборі в якості незалежних змінних ентропії S і об'єму V :

$$U = U(S, V, N, x_i), \text{ а при } N, x_i = \text{const } U = U(S, V). \quad (2.50)$$

Враховуючи (2.50) та перше і друге начала термодинаміки, повний диференціал U (при незмінних N і x_i) має вигляд:

$$\delta Q = dU + p dV \quad (2.51)$$

$$\text{І далі} \quad dU = T dS - p dV. \quad (2.52)$$

Внутрішня енергія залежить як від виду і кількості речовини, так і від умов її існування. При однакових умовах для даної речовини кількість внутрішньої енергії прямо пропорційна кількості речовини.

Рівноваговому стану системи в умовах сталих V , S відповідає мінімальне значення U . Якщо $T, V = \text{const}$, то зміна внутрішньої енергії ΔU системи характеризує тепловий ефект хемічної реакції, а перша похідна $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$ визначає ізохорну теплоємність системи C_V , а з (2.52) випливає:

$$\text{при } V = \text{const} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V; \quad (2.53)$$

$$\text{при } S = \text{const} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (2.54)$$

8. Загальні зауваги

8.1. Із умов однозначності U як функції термодинамічного стану, незважаючи на те, що кожна із величин (Q , L) рівняння (2.48) залежать від характеру (виду, шляху) термодинамічного процесу, що переводить систему із стану з U_1 до стану з U_2 , витікає, що зміна внутрішньої енергії ΔU в процесі $1 \rightarrow 2$ визначається лише значеннями внутрішньої енергії у початковому і кінцевому станах системи (рис.2.9), а не від шляху (виду, характеру) процесу, за яким протікає процес:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (2.55)$$

Криволінійний інтеграл взятий на будь-якому шляху:

$$\int_{(l)} dU = \int_{acb} dU = \dots = \int_{adb} dU = \int_{amb} dU = \dots = \int_A^B dU = U_B - U_A,$$

тобто внутрішня енергія є функція стану. З рис.2.9 видно, що для процесу ідеального газу, коли:

$$\begin{aligned}
 T_1 \rightarrow T_2 \quad \Delta U_{1 \rightarrow 2} &= U_2 - U_1 = U_{2'} - U_1 = U_{2''} - U_1; \\
 \text{або } a \rightarrow b \quad \Delta U_{a \rightarrow b} &= U_b - U_a = \Delta U_{a \rightarrow c \rightarrow b} = \Delta U_{adb}. \\
 \Delta U &= \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = f(T_2, V_2) - f(T_1, V_1)
 \end{aligned}
 \tag{2.56}$$

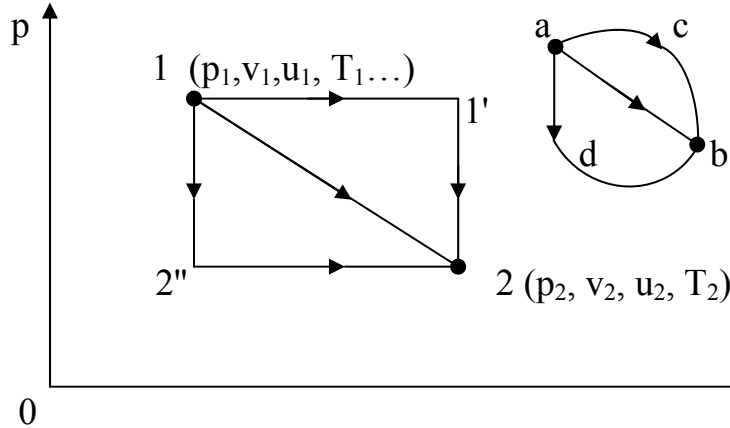


Рис.2.9. Графік, який демонструє незалежність зміни внутрішньої енергії системи від шляху (характеру, типу) термодинамічного процесу

8.2. Для термічних величин (параметрів) p, V, T характерні їх абсолютні числові значення, а для калоричних величин U, H, S і спеціальних функцій (F, G) – їх зміни $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta F, \Delta G$.

8.3. Для будь-якого замкнутого (кругового) процесу, який повертає систему у початковий стан ($U_2 = U_1$), зміна внутрішньої енергії дорівнює нулю:

$$\oint dU = U_1 - U_1 = 0.
 \tag{2.57}$$

8.4. Абсолютне значення внутрішньої енергії не визначається достовірно. Методи статистичної фізики дозволяють, в принципі, теоретично розрахувати внутрішню енергію фізичної системи, але з точністю до сталої складової, яка залежить від обраного нуля відліку.

Є і труднощі у визначенні нульового стану системи. За точку відліку (умовний нуль) приймають значення внутрішньої енергії при:

$$T_0 = 0\text{K}; t_0 = 0^\circ\text{C}; t_a = 0,01^\circ\text{C}; t = 20^\circ\text{C}; t = 25^\circ\text{C} (298,15\text{K}); \dots$$

Експериментально визначають тільки приріст внутрішньої енергії у фізико-хімічному процесі (за початок відліку можна взяти вихідний стан).

Абсолютне значення внутрішньої енергії для розрахунків часто і не потрібно знати, бо

$$\Delta U = (U_2 - U_0) - (U_1 - U_0) = U_2 - U_1.$$

8.5. Внутрішня енергія має властивості адитивності (рівного складання): енергія системи дорівнює сумі внутрішніх енергій її частин:

$$U_{\text{сист.}} = \sum_{i=1}^n U_i.
 \tag{2.58}$$

8.6. У ділянці низьких температур з наближенням до абсолютного нуля внутрішня енергія рівновагових конденсованих систем (рідких і твердих

тіл) наближається до певного сталого значення U_0 , стаючи незалежною від температури. Значення U_0 при $T = 0$ К можна прийняти за початок відліку внутрішньої енергії.

8.7. Математичні особливості характеристик стану мають тотожними співвідношеннями між частинними похідними. Якщо $\varphi = f(x, y)$, то

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_\varphi \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial \varphi}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (2.59)$$

Наприклад, $U=U(S, V)$, то

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = -1. \quad (2.60)$$

2.3.4. ЕНТАЛЬПІЯ

1. Термін «ентальпія»* введений в науковий обіг нідерландським фізиком і хеміком Хейке Камерлінг – Оннесом (Kamerlingh Onnes) (1853-1926), який займався криогенною технікою, перший досяг температур, близьких до абсолютного нуля, отримав рідкий гелій (1908 р.), вивчав фізичні властивості металів та інших речовин за низьких температур, відкрив явище надпровідності (1911 р.).

Ентальпія – термодинамічний параметер стану термодинамічної системи, термодинамічна функція стану системи, термічний потенціал, «тепловміст»**, теплова функція Гіббса.

2. Ентальпія – фізична величина, зміна якої під час процесу, що відбувається в тілі без зміни зовнішнього тиску, дорівнює кількості енергії у формі тепла, одержаної тілом: H [Дж].

3. Ентальпія має розмірність [Дж], а її питомі характеристики:

а) **масова** $h = \frac{H}{m}$ [Дж/кг] (2.61)

б) **об'ємна** $h' = \frac{H}{V}$ [Дж/м³]; $h'' = \frac{H}{V_H}$ [Дж/нм³] (2.62)

в) **мольна** $h_\mu = \frac{H}{n}$ [Дж/моль], (2.63)

де n – кількість молей [моль].

4. Ентальпія є параметром термодинамічного стану, бо визначається через два основних параметри p, T . У загальному випадку ентальпія визначається так:

$$H = H(p, T, N, x_i), \text{ а при } N, x_i = \text{const } H = H(p, T), \quad (2.64)$$

але можливе визначення і через інші термодинамічні параметри:

$$H = H(p, V); H = H(V, T); H = H(T, S); H = H(p, S); \dots \quad (2.65)$$

Тобто ентальпія є однозначною функцією стану фізичної системи, однозначною функцією незалежних змінних, які визначають цей стан.

* від гр. «enthalpo-» – нагріваю

** Цей термін дає привід до невірного розуміння фізичного смислу цієї величини, бо створюється враження, що вона характеризує «кількість енергії у формі тепла в тілі».

5. Ентальпія як функція термодинамічного стану. Якщо функція H однозначна, то, враховуючи перше та друге начала термодинаміки, з (2.64) витікає, що повний диференціал ентальпії (при незмінних N і x_i) має вигляд:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT; \quad (2.66)$$

$$\delta Q = dH - Vdp \text{ і далі } dH = TdS + Vdp, \quad (2.67)$$

$$\text{звідки: при } p = \text{const} \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p; \quad \text{при } S = \text{const} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S; \quad (2.68)$$

Рівноваговому стану системи в умовах сталих p і S відповідає мінімальне значення H . Якщо $T, p = \text{const}$, то зміна ентальпії (ΔH) системи характеризує тепловий ефект реакції, а перша похідна

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.69)$$

визначає ізобарну теплоємність C_p системи.

6. Ентальпія як термодинамічний потенціал характеризує стан термодинамічної системи при виборі в якості основних незалежних змінних ентропії S і тиску p :

$$H = H(S, p, N, x_i), \quad (2.70)$$

де N – число частинок системи;

x_i – інші параметри, а при $N, x_i = \text{const}$ $H = H(S, p)$.

7. Ентальпія пов'язана з внутрішньою енергією U і потенціальною енергією тиску $[(pV)]$ як роботою, яку необхідно витратити, щоб газ з об'ємом V внести в середовище з тиском p]:

$$H = U + pV \quad (2.71)$$

$$h = u + pv, \quad (2.72)$$

де pV, pv – потенціальна енергія тиску.

8. Ентальпія має також фізичний смисл повної енергії розширеної системи. Розглянемо розширену систему, яка складається з робочого тіла і зовнішнього середовища (рис. 2.10).

Її повна енергія:

$$E_\Sigma = U + m_0 h_0 = U + p f_0 h_0 = U + pV = H, \quad (2.73)$$

де $(m_0 h_0) = E_0$ – потенціальна енергія вантажу (тиску p).

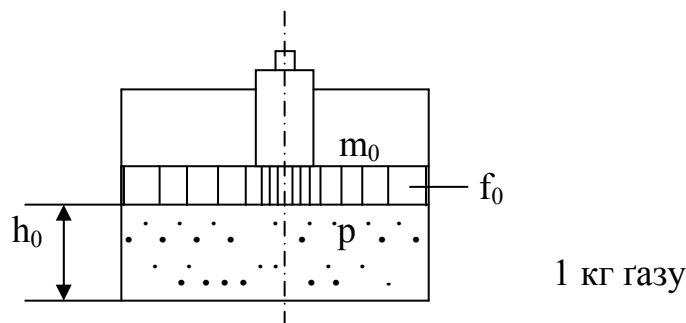


Рис.2.10. Схема розширеної системи: m_0 – маса вантажу; f_0 – площа поршня; p – тиск газу; $m = 1$ кг газу; h_0 – висота поршня у стані рівноваги

9. Фізичний зміст h стає зрозумілим для конкретного виду термодинамічного процесу:

$$h = u + pv; \quad (2.74)$$

$$dh = du + pdv + vdp; \quad (2.75)$$

але

$$du + pdv = \delta q; \quad (2.76)$$

$$dh = \delta q + vdp, \quad (2.77)$$

звідки $\delta q = dh - vdp; \quad (2.78)$

$$\begin{aligned} \delta q &= du + pdv = du + d(pv) - vdp = d(u + pv) - vdp = \\ &= dh - vdp = dh + \delta l_n, \end{aligned} \quad (2.79)$$

де l_n – робота переміщення.

$$I \text{ далі } q_{x,1 \rightarrow 2} = (h_2 - h_1) + l_{n, x, 1 \rightarrow 2}, \quad (2.80)$$

тобто зміна ентальпії менша від зовнішнього тепла на величину роботи переміщення:

$$l_n = - \int_{P_1}^{P_2} vdp. \quad (2.81)$$

а) **Якщо $v = \text{const}$ (ізохорний процес)**, то з (2.75) витікає:

$$dh = du + vdp; \quad (2.82)$$

$$dh = du - (-vdp); \quad (2.83)$$

$$h_2 - h_1 = (u_2 - u_1) + l_{n, v, 1 \rightarrow 2}. \quad (2.84)$$

Зміна ентальпії в ізохорному процесі більша зміни внутрішньої енергії на величину роботи переміщення в цьому процесі.

б) **Якщо $q = 0$ (адіабатний процес)**, то з (2.77) витікає:

$$dh = vdp; \quad (2.85)$$

$$h_2 - h_1 = - (l_{n, s, 1 \rightarrow 2}); \quad (2.86)$$

$$h_1 - h_2 = l_{n, s, 1 \rightarrow 2}. \quad (2.87)$$

В адіабатному процесі робота переміщення виконується за рахунок зменшення ентальпії.

в) **Якщо $T = \text{const}$ (ізотермний процес)**, то з (2.77) та другого начала термодинаміки витікає:

$$dh = TdS + vdp; \quad (2.88)$$

$$h_2 - h_1 = T(S_2 - S_1) - l_{n, t, 1 \rightarrow 2}; \quad (2.89)$$

$$h_2 - h_1 = q_{t, 1 \rightarrow 2} - l_{n, t, 1 \rightarrow 2}. \quad (2.90)$$

Зміна ентальпії в ізотермному процесі менша зовнішнього тепла на величину роботи переміщення.

г) **Якщо $p = \text{const}$ (ізобарний процес)**, то

$$dh = du + pdv = \delta q_p, \quad (2.91)$$

тобто, диференціал ентальпії дорівнює елементарній кількості тепла при ізобарному процесі або після інтегрування для кінцевого процесу:

$$\int_1^2 dh = \int_1^2 du + \int_{V_1}^{V_2} pdv; \quad (2.92)$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = (u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1) = q_{p, 1 \rightarrow 2}. \quad (2.93)$$

Зміна ентальпії в ізобарному процесі чисельно дорівнює сумарній кількості енергії у формі тепла цього процесу.

Тому ΔH характеризує теплові ефекти фазових переходів (топлення, кипіння тощо), хемічних реакцій та інших процесів, які протікають при постійному тиску. При тепловій ізоляції тіл (в умовах $p = \text{const}$) ентальпія зберігається, тому її називають «тепловмістом» або тепловою функцією. Умови збереження ентальпії покладені в основу теорії «ефекту Джоуля – Томсона», який знайшов практичне застосування при згорянні газів.

10. Для ідеального газу:

$$h = u + pv, \text{ звідки } h = u_K(T) + RT, \text{ тобто } h = f(T), \quad (2.94)$$

або в диференціальній формі:

$$dh = du(dT) + pdv + vdp, \quad (2.95)$$

а, враховуючи, що $pv = RT$, отримаємо після диференціювання цього виразу:

$$pdv + vdp = RdT, \quad (2.96)$$

тоді, (2.95) набуде вигляду:

$$dh = du(dT) + RdT; \text{ тобто } \Delta h = f(\Delta T), \quad (2.97)$$

де $u_K(T)$ – кінетична частина внутрішньої енергії.

11. Для реального газу:

$$h = u + pv; \quad (2.98)$$

$$h = u_K(T) + u_P(p) + pv, \quad (2.99)$$

або в диференціальній формі:

$$dh = du_K(dT) + du_P(dp) + pdv + vdp; \quad (2.100)$$

$$\text{тобто } h = f(T, p), \text{ а } \Delta h = f(\Delta T, \Delta p). \quad (2.101)$$

Загальні зауваги, які висловлені в 1-6 пунктах (точка 8) для внутрішньої енергії, відносяться і для ентальпії.

2.3.5. ЕНТРОПІЯ

1. Поняття ентропії* вперше (1865 р.) введено в науковий обіг німецьким фізиком, одним з фундаторів термодинаміки та молекулярно-кінетичної теорії тепла Рудольфом Юліусом Емануелем Клаузіусом (Clausius) (1822-1888) для визначення міри необоротного розсіяння енергії.

Ентропія – математична величина, якою характеризують тепловий стан тіла чи системи тіл; міра ступеня невизначеності, упорядкованості системи; її перебування в певному термодинамічному стані; міра

* ентропія [від гр. “entropia-” (en – в + tropia – гр. tropos – поворот, напрям – частина слів, що вказує на зв’язок з поняттям «зміна», «зміна напрямку»)– «перетворення», «поворот»].

нерівновагового стану системи, процесів; міра необоротності системи, процесу; міра відхилення властивостей реального газу від ідеального; міра термодинамічної ймовірності здійснення, знаходження системи у даному термодинамічному стані тощо, а, взагалі, ентропія – міра хаосу, безпорядку і т.і.

2. Поняття ентропії широко використовується, крім термодинаміки, і в інших галузях науки: в статистичній фізиці як міра ймовірності здійснення будь-якого макроскопічного стану; в теорії інформації як міра невизначеності будь-якого досліду (випробування), який може мати різні наслідки (результати) тощо.

3. Ентропія є чисто математичною величиною і простий фізичний смисл її важко визначити. Так, процес перетворення енергії у формі тепла в роботу відповідає загальній фізичній закономірності – другому началу термодинаміки, який можна сформулювати математично точно, якщо ввести особливу функцію стану – ентропію S . Для цього необхідно і достатньо, щоби вираз Клаузіуса:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad [\text{Дж/К}] \quad (2.102)$$

уявляв собою повний диференціал функції термодинамічного стану S (диференціальне означення ентропії).

4. Розмірність питомої ентропії:

а) **масової** $s = \frac{S}{m} \quad [\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})]$; (2.103)

б) **об'ємної** $s' = \frac{S}{V} \quad [\text{Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})]$; $s' = \frac{S}{V_n} \quad [\text{Дж}/(\text{нм}^3 \cdot \text{К})]$; (2.104)

в) **мольної** $s_\mu = \frac{S}{n} \quad [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$, де n – кількість моль [моль].(2.105)

За (2.102) та (2.105) мольна ентропія S_μ має назву розмірності «ентропійної одиниці [е.о.]». Враховуючи, що 1 калорія фізична [кал. ф.] дорівнює $4,1868 \approx 4,19$ Дж, а 1 калорія термохімічна [кал. тх.]= $4,1840$ Дж абсолютних, або $4,1833$ Дж міжнародних, то будемо мати співвідношення:

• **для масової ентропії**

$$1 \text{ е.о.ф.} = 1 \frac{\text{кал. ф.}}{\text{кг} \cdot \text{К}} = 4,1868 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \approx 4,19 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

$$1 \text{ е.о.тх.} = 1 \frac{\text{кал. тх.}}{\text{кг} \cdot \text{К}} = 4,184 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \approx 4,18 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}};$$

• **для об'ємної ентропії**

$$1 \text{ е.о.ф.} = 1 \frac{\text{кал. ф.}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} = 4,1868 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \approx 4,19 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}};$$

$$1 \text{ е.о.тх.} = 1 \frac{\text{кал. тх.}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} = 4,184 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \approx 4,18 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}};$$

- для мольної ентропії

$$1 \text{ е.о.ф.} = 1 \frac{\text{кал. ф.}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 4,1868 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 4,19 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$1 \text{ е.о.тх.} = 1 \frac{\text{кал. тх.}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 4,184 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 4,18 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

5. Абсолютне значення ентропії

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} + c_0 \quad (2.106)$$

визначається з точністю до сталої інтегрування c_0 . Різниця ентропії системи у двох довільних станах \mathbf{a} і \mathbf{b} , заданих, наприклад, значеннями T і V , дорівнює:

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_a^b \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.107)$$

(інтегральне визначення ентропії).

Для оборотнього адіабатного процесу ($\delta Q = 0$) функція стану S залишається сталою $S_b = S_a$, то такий процес називається *ізоентронним*.

Для *ізотермних* процесів:

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}; \quad (2.108)$$

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_{T,1 \rightarrow 2}}{T}. \quad (2.109)$$

6. Зміна ентропії дорівнює співвідношенню наданій системі енергії у формі тепла до абсолютної температури, при якій цей процес відбувається. Наприклад, зміна ентропії при випаровуванні рідини дорівнює співвідношенню тепла випаровування до температури випаровування $T_S = T_P$ при умові рівноваги рідини з її насиченою парою. Ця формула (2.109) визначає ентропію лише з точністю до адитивної сталої, тобто залишає початок відліку ентропії довільним.

7. Вираз $\delta Q = dU + p dV$ не є повним диференціалом. Для того, щоби перетворити цей вираз у повний диференціал, необхідно поділити диференціальний двочлен на інтегруючий множник T :

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + p dV}{T}. \quad (2.110)$$

Тоді, згідно з першим началом термодинаміки, диференціальне визначення ентропії приймає вигляд (рівняння стану системи):

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV), \quad (2.111)$$

звідки слідує, що при виборі в якості незалежних змінних U і V , часткові похідні ентропії пов'язані з абсолютною температурою і тиском співвідношеннями:

$$\text{при } V=\text{const} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} - \text{калоричне рівняння}; \quad (2.112)$$

$$\text{при } U=\text{const} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} - \text{термічне рівняння}. \quad (2.113)$$

Ці вирази є рівняннями стану системи [(2.112) – калоричне, (2.113) – термічне]. Рівняння (2.112) лежить в основі визначення абсолютної температури.

Згідно $\delta Q = dU + pdV$ та з (2.111)

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}. \quad (2.114)$$

$$\text{Якщо газ ідеальний, то } pV = RT, \text{ звідки } \frac{p}{T} = \frac{R}{V}; \quad (2.115)$$

$$dU = C_V dT; \quad (2.116)$$

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + R \frac{dV}{V}, \text{ тобто ентропія є функцією } S = f(T, V). \quad (2.117)$$

Після інтегрування та $C_V = \text{const}$:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad (2.118)$$

$$\ln e^{\Delta S} = \ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V} + \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^R = \ln \left[\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^R \right]; \quad (2.119)$$

$$\exp(\Delta S) = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^R.$$

Якщо $p = \text{const}$, то

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{RdT}{T} = \frac{C_V dT}{T} + R \frac{dT}{T} = (C_V + R) \frac{dT}{T} = C_P \frac{dT}{T} = \frac{dH}{T},$$

$$\text{тобто } S = f(T); \quad S_2 - S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.120)$$

Згідно

$$\begin{aligned} \delta Q &= dH - Vdp \\ \frac{\delta Q}{T} &= dS = \frac{dH}{T} - \frac{Vdp}{T}; \\ pV &= RT; \frac{V}{T} = \frac{R}{p}; \end{aligned} \quad (2.121)$$

$$dS = \frac{C_p dT}{T} - \frac{R dp}{p}. \quad (2.122)$$

Після інтегрування та $C_p = \text{const}$:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}; \quad (2.123)$$

$$\ln e^{\Delta S} = \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_p} + \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R = \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_p} \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R. \quad (2.124)$$

$$\exp(\Delta S) = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_p} \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_p} \cdot \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^R. \quad (2.125)$$

8. Ентропія – термодинамічна функція однозначна (але не термодинамічний потенціал), є параметром стану, бо залежить і визначається від інших параметрів стану:

$$\left. \begin{aligned} S &= S(p, v); \\ S &= S(p, T); \\ S &= S(v, T). \end{aligned} \right\} \quad (2.126)$$

Повні диференціали:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT. \quad (2.127)$$

9. Загальні зауваги, що висловлені в 1-5 пунктах (точка 8) при визначенні внутрішньої енергії, відносяться і до ентропії.

10. Абсолютне значення ентропії дозволяє встановити третє начало термодинаміки (теорема Нернста): при прагненні абсолютної температури до абсолютного нуля приріст ентропії ΔS для будь-якої чистої речовини в рівноваговому стані прагне до нуля незалежно від зовнішніх параметрів. Тому ентропію всіх речовин при абсолютному нулю можна прийняти рівною нулю (М. Планк, 1911 р.). Ґрунтуючись на теоремі Нернста за початкову точку відліку ентропії можна прийняти $S_0 = 0$ при $T = 0\text{K}$.

11. Приклади речовин і процесів, що характеризуються різними значеннями ентропії:

- **Ентропія збільшується** при переході речовини у стан з більшою енергією:

$$S_{\text{парі (г)}} > S_{\text{(р)}} > S_{\text{(т)}}; \quad (2.128)$$

наприклад, для води за стандартних умов $T^\circ = 298,15\text{K}$; $p^\circ = 0,101325 \text{ МПа}$; $n^\circ = 1 \text{ моль}$:

$$S_\mu^\circ (\text{т, крист.}) = 11,5 \text{ е.о.} < S_\mu^\circ (\text{р}) = 16,75 \text{ е.о.} < S_\mu^\circ (\text{г}) = 45,11 \text{ е.о.};$$

$$\Delta S_{\text{сублімації}} > \Delta S_{\text{пароутворення}} \gg \Delta S_{\text{топлення}} > \Delta S_{\text{поліморфного перетворення}} \quad (2.129)$$

- **Чим вища твердість речовини**, тим менша його ентропія. Так, для двох алотропічних модифікацій Карбону:

$$S_{\text{графіт}} = 1,37 \text{ е.о.} > S_{\text{алмаз}} = 0,57 \text{ е.о.} \quad (2.130)$$

- **Карбіди**, бориди і інші тверді речовини характеризуються малою ентропією.

- **Зростання ступеня дисперсності** системи також приводить до деякого збільшення її ентропії.
- **Ентропія аморфного тіла** більша від кристалічного:

$$S_{\text{аморф.}} > S_{\text{крист.}} \quad (2.131)$$

- **Ентропія зростає** по мірі ускладнення молекули речовини, наприклад, за стандартних умов для (г):

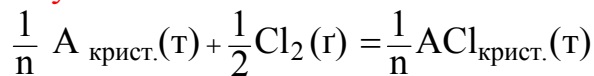
$$S(\text{N}_2\text{O}) = 52,6 \text{ е.о.} < S(\text{N}_2\text{O}_3) = 73,4 \text{ е.о.} < S(\text{N}_2\text{O}_5) = 85 \text{ е.о.}; \quad (2.132)$$

$$S_{\mu}^{\circ}(\text{CO}) = 197,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} < S_{\mu}^{\circ}(\text{CO}_2) = 213,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

- **При однаковій молекулярній масі** ентропія розгалужених вуглеводнів менша за ентропію нерозгалужених, наприклад, ентропія циклоалкану менша за ентропію відповідного йому алкену:

$$S_{\text{алкен}} > S_{\text{циклоалкан}} \quad (2.133)$$

- **Ентропія простих речовин і сполук** (наприклад, хлоридів ACl_n), а також її зміна при топленні і пароутворенні є періодичною функцією порядкового номера відповідного первня.
- **Періодичність зміни ентропії** для споріднених хемічних реакцій типу:



практично не виявляється

- **У сукупності речовин** – аналогів, наприклад ACl_4 (г), де $\text{A} \equiv \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), ентропія змінюється закономірно. Спорідненість речовин (наприклад: N_2 та CO ; CdCl_2 та ZnCl_2 ; Ag_2Se та Ag_2Te ; BaCO_3 та BaSiO_3 ; PbWO_4 та PbMoO_4 тощо) виявляється у близькості значень величин їх ентропій.

Закономірності зміни ентропії в рядах подібних речовин, обумовлені різницями їх будови і складу. Чим менше упорядкована речовина, тим більше її ентропія. Ентропія системи зростає зі збільшенням температури.

12. Для необоротних процесів

$$(S_B - S_A) > \int_a^b \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.134)$$

тому ентропія адіабатно ізольованої системи може лише зростати:

$$\Delta S > 0.$$

13. Таким чином, ентропія визначає характер процесів: в адіабатичній системі можливі лише такі процеси, при яких ентропія або лишається незмінною (оборотні процеси), або зростає (необоротні процеси). При цьому необов'язкове зростання ентропії кожного тіла, яке бере участь в процесах, зростає загальна сума ентропій тіл системи, в яких процес викликав зміни.

Термодинамічна рівновага адіабатної системи відповідає стану з максимальною ентропією. Ентропія може мати кілька максимумів, які відповідають декільком станам рівноваги. Рівновага, якій відповідає найбільший максимум ентропії, носить назву **абсолютно стабільної**.

З умов максимуму ентропії адіабатних систем у стані рівноваги витікає, що температура всіх частин адіабатичної системи в стані рівноваги однакова.

14. Зміна ентропії ΔS обумовлена як змінами p , V , T , так і процесами, які протікають при p , $T = \text{const}$ і пов'язаних з перетворенням речовин, зокрема зміною їх агрегатного стану, розчинення і хемічних взаємодій.

Ізотермічне стискання речовини приводить до зменшення, а ізотермічне розширення – до збільшення її ентропії, що відповідає рівнянням згідно з першим і другим началами термодинаміки:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \quad (2.135)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \quad (2.136)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{C}{T}. \quad (2.137)$$

15. Згідно зміни ентропії при хемічній реакції $\Delta S_{\text{x.p.}}$ визначається знаком зміни об'єму системи $\Delta V_{\text{x.p.}}$. Разом з тим, можливі процеси (ізомеризації, циклізації), в яких $\Delta S_{\text{x.p.}} \neq 0$ при $\Delta V_{\text{x.p.}} \approx 0$.

У відповідності з рівнянням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.138)$$

знак і абсолютне значення $\Delta S_{\text{x.p.}}$ важливі для висновків про вплив температури на хемічну рівновагу.

Можливі самочинні екзотермічні процеси ($\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$), які протікають із зменшенням ентропії $\Delta S < 0$. Такі процеси мають місце при розчиненні (наприклад, комплексоутворення), що свідчить про важливість хемічних взаємодій між речовинами.

16. Ентропія є критерієм можливості та спрямованості процесів, а також стану термодинамічної рівноваги в ізольованих або адіабатно-ізольованих системах. Якщо в ізольованій системі протікає довільний необоротний процес, то ентропія системи зростає, умови якого

$$\left. \begin{array}{l} TdS > 0 \\ dS > 0 \end{array} \right\} \quad (2.139)$$

є умовами здійсненності даного процесу в ізольованій системі.

Процеси, для яких ентропія зменшується $\Delta S < 0$, нездійсненні в ізольованих системах. Якщо процес можливий в прямому і зворотньому напрямках, то в ізольованій системі він буде протікати у тому напрямку, яке супроводжується збільшенням ентропії. При протіканні процесів в ізольованій системі ентропія її збільшується і одночасно система

наближається до стану рівноваги. Коли система досягає стану рівноваги, то всі процеси припиняються і ентропія буде максимальною.

Таким чином, рівноваговий стан ізольованої системи – це стан системи з максимальною ентропією.

Із визначення ізольованої системи витікає, що $\delta Q = 0$ і $\delta L = 0$, тоді з рівнянь $\delta Q = dU + \delta L$; $\delta Q = dU + pdV$ випливає

$$dU=0, dV=0, \quad (2.140)$$

це означає, що процеси в ізольованій системі протікають при $U=\text{const}$, $V=\text{const}$ – **ізохорно-ізодинамічно**:

$$(dS)_{U,V} = 0, \quad (d^2S)_{U,V} < 0. \quad (2.141)$$

При підведенні до системи, тіла енергії у формі тепла $\delta Q > 0$ ентропія зростає $dS > 0$, при відведенні енергії у формі тепла $\delta Q < 0$ ентропія зменшується $dS < 0$.