

Істинна теплоємність

- Суттєвий вплив на теплоємність чинить температура. В залежності від температури, до якої відноситься теплоємність, розрізняють істинну і середню теплоємності.
- **Істинна молярна теплоємність (C)** – це теплоємність при певній температурі, яка дорівнює відношенню нескінченно малої кількості теплоти (δQ), яку необхідно підвести одиниці маси речовини, до нескінченно малої зміни температури системи (dT), що відбувається при цьому

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

Оскільки при сталому тиску $Q_p = \Delta H$, а при сталому об'ємі $Q_v = \Delta U$, то

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{та} \quad C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

- Отже, **істинна ізобарна теплоємність** – це часткова похідна ентальпії за температурою при сталому тиску; **істинна ізохорна теплоємність** – це часткова похідна внутрішньої енергії за температурою при сталому об'ємі. Внутрішня енергія залежить лише від температури, тому часткові похідні в рівняннях слід замінити на повні

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad C_v = \frac{dU}{dT}$$

Середня теплоємність

На практиці користуються середніми теплоємностями (\bar{C}).

Середня теплоємність дорівнює відношенню кількості теплоти, наданої одиниці маси речовини (Q), до відповідної зміни температури, що при цьому відбувається.

$$\bar{C}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H}{T_2 - T_1} = \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1} \quad \bar{C}_V = \frac{Q_V}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta U}{T_2 - T_1} = \frac{U_2 - U_1}{T_2 - T_1}$$

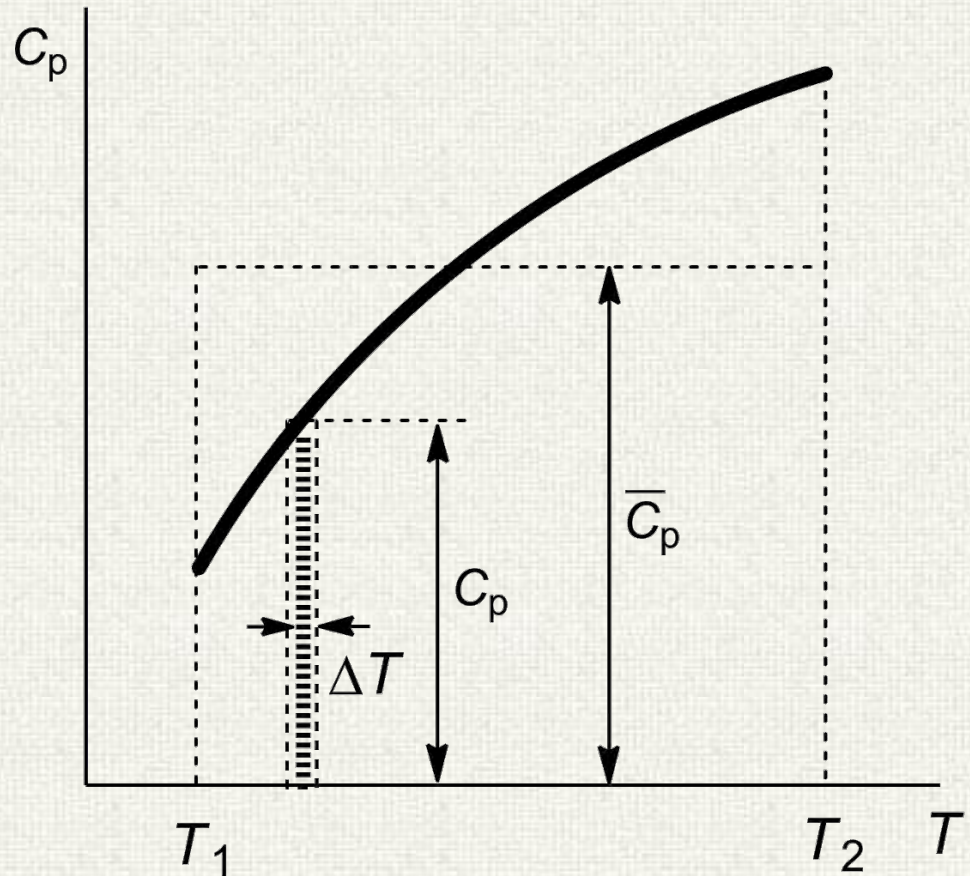
- Середня теплоємність постійна в інтервалі температур $T_1 \div T_2$. Співвідношення між істинною і середньою теплоємностями впливає з аналізу рівнянь

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad \rightarrow \quad \delta Q_p = C_p \cdot dT$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \delta Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \quad Q_{p, T_1 \div T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT \quad \bar{C}_{p, T_1 \div T_2} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT}{T_2 - T_1}$$

Середня теплоємність

- Співвідношення між середньою та істинною теплоємностями можна пояснити схемою, що відбиває графічний сенс інтегрування. Площа під криволінійною залежністю в межах від T_1 до T_2 наближено дорівнює площі прямокутника, обмеженого віссю абсцис, значеннями ординат температур та \bar{C}_p

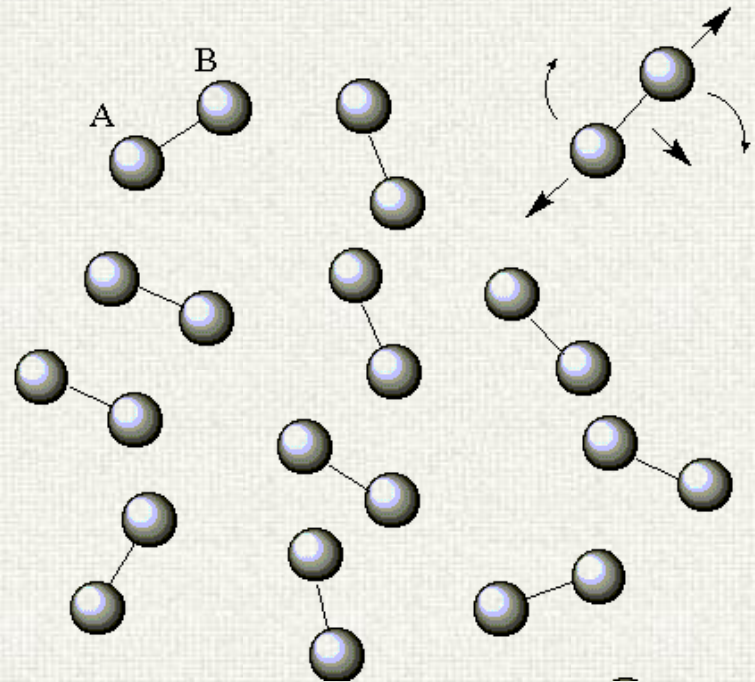


Теплоємності газів і твердих тіл

- В ідеальних газах взаємодія між частинками відсутня, тому вся теплота, що відповідає за підвищення внутрішньої енергії, іде на зростання кінетичної енергії.
- Молярну теплоємність ідеального газу при $V=\text{const}$ можна надати рівнянням:

$$C_v = C_p + C_o + C_k + C_e,$$

де C_i - теплоємності газу, пов'язані з поступальним, обертальним та коливальним рухом молекул і електронними переходами, відповідно. C_e - має місце тільки за високих температур ($T > 2000\text{K}$), тому її внеском нехтують.



Теплоємності газів

- За молекулярно – кінетичною теорією теплоємність, що припадає на одну ступінь свободи, дорівнює $R/2$ для одного моля газу.
- **Ступінь свободи** – число незалежних видів руху, на які може бути розкладений складний рух молекул.
- Оскільки молекули газу мають 3 поступальні ступені свободи, тобто можуть переміщуватись у просторі в 3 координатах, то молярна теплоємність газу, пов'язана з поступальним рухом, становить $3 R/2$.
- Для одноатомного ідеального газу маємо:
$$C_v = 3 R/2,$$
$$C_p = 5 R/2$$
- Молярна теплоємність газу, що складається з багатоатомних нелінійних молекул, і обумовлена обертальним рухом, також становить $3 R/2$, тому для молярної теплоємності нелінійних молекул газу:
$$C_v = 3 R + C_k,$$
а для лінійних $C_v = 5 R/2 + C_k$

Теплоємності твердих тіл

- Теплоємність твердих речовин з атомною кристалічною ґраткою можна обчислити за **рівнянням Дебая**:

$$C_v = C_D(x); x = \Theta/T$$

де $\Theta = hv/k$ – характеристична температура даного твердого тіла, h – стала Планка, k – константа Больцмана, v – частота коливання атомів або іонів в кристалічних ґратках, $C_D(x)$ - функції Дебая, табульовані для різних $x = \Theta/T$.

При підвищенні температури $x \rightarrow 0$, тому функція $C_D(x)$ і $C_v \rightarrow 3R$, за низьких температур виконується так званий **закон кубів Дебая**

$$C_v = aT^3$$

Теплоємність C_p для речовин з атомною кристалічною ґраткою:

$$C_p = C_v (1 + b C_v T/T_{пл})$$

Для визначення теплоємності кристалічних речовин застосовують **правило адитивності**, за яким молярна теплоємність складних речовин дорівнює сумі молярних теплоємностей елементів, що входять до їх складу.

Наприклад:

$C(\text{CaCO}_3) = C(\text{Ca}) + C(\text{C}) + 3/2 C(\text{O}_2) = 26.3 + 8.5 + 3/2 \cdot 29.4 = 79$ Дж/мольК,
а експериментально встановлено значення 81,8 Дж/моль К.

Температурна залежність теплоємності

- В загальному вигляді температурна залежність теплоємності

$$C_p = a + bT + cT^2 + c_1T^{-2}$$

- Для неорганічних речовин $C_p = a + bT + c_1T^{-2}$

- Для органічних речовин $C_p = a + bT + cT^2$

a, b, c, c_1 – коефіцієнти, що є індивідуальними для кожної сполуки (наведені в довідниках із розрахунку на 1 моль)

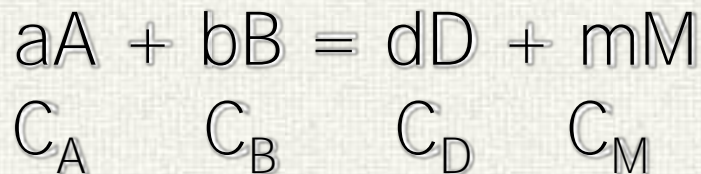
- **Приклад:** Розрахувати теплоємність CO_2 при $T = 400 \text{ K}$

$a = 44.14$, $b = 9.04 \cdot 10^{-3}$, $c_1 = -8.53 \cdot 10^5$.

$$C_{p,400} = 44.14 + 9.04 \cdot 10^{-3} \cdot 400 - 8.53 \cdot 10^5 \cdot 400^{-2}$$

$$C_{p,400} = 42.43 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$$

Визначення зміни теплоємності в результаті перебігу хімічної реакції



$$\Delta C_{p,x.p.} = \sum n C_{p, \text{прод}} - \sum n C_{p, \text{реакт}}$$

$$\Delta C_{p,x.p.} = (dC_D + mC_M) - (aC_A + bC_B)$$

Приклад:



$$\Delta C_{p,x.p.} = 2 C_{p, \text{Ag}} + 2 C_{p, \text{NO}_2} + C_{p, \text{O}_2} - 2 C_{p, \text{AgNO}_3}$$

$$2 \cdot 25.48 + 2 \cdot 37.11 + 29.36 - 2 \cdot 93.05$$

$$\Delta C_{p,x.p.} = - 31.56 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Таким чином, сумарна теплоємність в результаті перебігу реакції зменшилась

Залежність теплового ефекту реакції від температури. Закон Кірхгофа

- Розглянемо залежність теплоти процесу від температури при $P = \text{const}$, коли система зі стану I переходить у стан II.

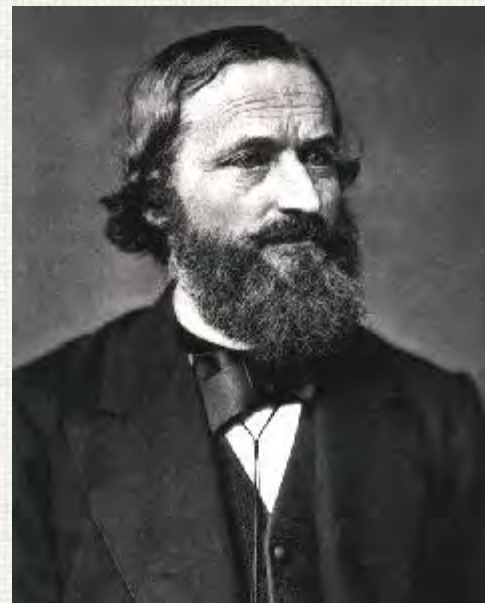
$$\Delta H = H_2 - H_1, C_p = dH/dT.$$

- $d\Delta H/dT = dH_2/dT - dH_1/dT = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p$

$$d\Delta H/dT = \Delta C_p$$

$$d\Delta U/dT = \Delta C_v$$

- Ці рівняння носять назву **закона Кірхгофа у диференціальній формі**: температурний коефіцієнт процесу (теплового ефекту реакції, фазового переходу..) дорівнює зміненню теплоємності в результаті перебігу цього процесу.



Густав Кірхгоф
(1824-1887)

Залежність теплового ефекту реакції від температури

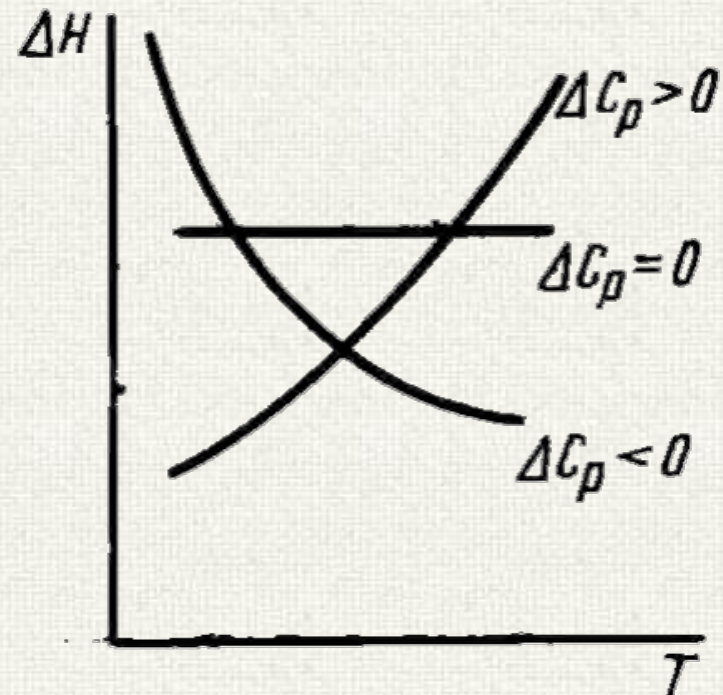
З наведених рівнянь витікає, що коли зміна теплоємності ΔC_p за рахунок процесу позитивна, то тепловий ефект із зростанням температури також стає позитивнішим:

$$\Delta C_p > 0 \rightarrow (d\Delta H/dT) > 0$$

і навпаки,

$$\Delta C_p < 0 \rightarrow (d\Delta H/dT) < 0$$

Якщо теплоємність під час процесу не змінюється, то тепловий ефект не залежить від температури.



Залежність теплового ефекту реакції від температури : **приклад**

- Розглянемо хімічну реакцію :



$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \left[k \frac{\partial \Delta H(K)}{\partial T} + d \frac{\partial \Delta H(D)}{\partial T} \right] - \left[n \frac{\partial \Delta H(N)}{\partial T} + m \frac{\partial \Delta H(M)}{\partial T} \right].$$

Одержане співвідношення являє собою також **рівняння Кірхгофа у диференціальній формі**.

Інтегральна форма закону Кірхгофа

- Для визначення теплового ефекту реакції ΔH_2 при T_2 , якщо відомий тепловий ефект ΔH_1 при T_1 рівняння Кірхгофа необхідно інтегрувати

$$d\Delta H/dT = \Delta C_p \rightarrow \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int \Delta C_p dT \text{ (від } T_1 \text{ до } T_2)$$

Закон Кірхгофа в інтегральній формі: Тепловий ефект реакції при будь-якій температурі (T_2) дорівнює тепловому ефекту цієї реакції при певній температурі (T_1) плюс **інтеграл Кірхгофа**.

Аналогічна залежність має місце і для теплового ефекту при сталому об'ємі, але при проведенні розрахунків треба звертати увагу, щоб в температурному інтервалі від T_1 до T_2 не було фазових переходів для речовин, що беруть участь у реакції.