

# PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES

УДК 536.632

## МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ТЕПЛОЄМНОСТІ КОНДЕНСОВАНИХ РЕЧОВИН З ВИКОРИСТАННЯМ СЕРЕДНІХ МОЛЬНИХ ОБ'ЄМІВ ЕЛЕМЕНТІВ

**Козуб Павло Анатолійович**

к.т.н., доцент

Харківський національний університет радіоелектроніки

**Мірошніченко Наталія Миколаївна**

к.т.н., науковий співробітник

Швейцарський федеральний технологічний інститут в Лозанні

Лозанна, Швейцарія

**Лук'янова Вікторія Анатоліївна**

к.пед.н., доцент

Харківський національний університет радіоелектроніки

**Гуріна Галина Іванівна**

к.х.н., доцент

Харківський національний університет

міського господарства імені О. М. Бекетова

**Козуб Світлана Миколаївна**

к.т.н., доцент

Харківський національний медичний університет

**Анотація:** Отримано математичну залежність ізобарної теплоємності від середніх мольних об'ємів хімічних сполук та кількості атомів у формульній одиниці для конденсованого стану в максимально широкому діапазоні температур. Встановлено, що на відміну від ентропії вплив розміру сполуки (кількість атомів формульної одиниці) є меншим ніж вплив середнього мольного об'єму. Показано, що запропонована математична модель дозволяє

розраховувати ентропію сполуки з середньою точністю до  $\pm 8$  Дж/(моль К).

**Ключові слова:** середній молярний об'єм, ізобарна теплоємність, температурна залежність.

Мольна ізобарна теплоємність речовин у конденсованому стані є необхідною складовою для розрахунків термодинамічних параметрів реакцій і як і для ентропії її оцінка можлива на основі об'ємно-базованої термодинаміки [1,2]. Причому використання молекулярних об'ємів речовин для прогнозування значень теплоємності дозволяє отримати їх оцінки навіть з більшою точністю ніж оцінки значень ентропії [3].

Як і для ентропії, важливими є не стільки значення для стандартних умов (295.15 К), скільки температурну залежність теплоємності для максимально широкого значення температур.

Для отримання такої залежності було використано досвід створення такої залежності для ентропії сполук [4]. Для створення математичної моделі використовувались дані з бази даних NIST та програми HSC Chemistry 9.0, які використовувались для розробки моделі середніх мольних об'ємів для різних температур та температурної залежності ентропії.

В результаті було встановлено, що для будь якої температури залежність ізобарної ентальпії від середнього мольного об'єму вище ніж для ентропії і для температур вище 250К коефіцієнт детермінації  $R^2$  досягає значень 0.94 що забезпечує середню похибку оцінки  $\pm 8$  Дж/(моль К).

Як і для ентропії для кожної температури така залежність може бути представлена лінійною функцією з трьома членами

$$C_{pT} = k_V \cdot V + k_N \cdot N + k_C \quad (1)$$

де  $C_{pT}$  - ентропія сполуки, Дж/(моль К);

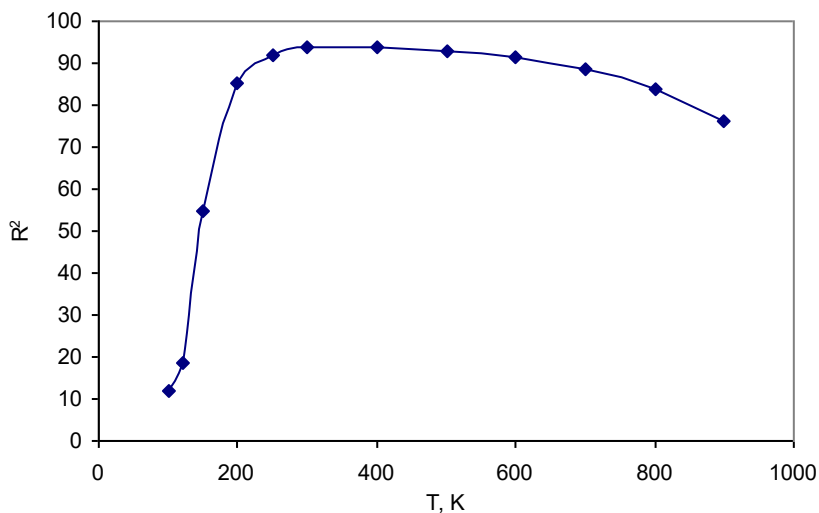
$V$ - середній мольний об'єм сполуки,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ;

$N$ - кількість атомів у сполуці;

$k_V, k_N, k_C$  - коефіцієнти рівняння.

Як видно з рис.1 коефіцієнт множинної регресії  $R^2$  для цього рівняння

майже не змінюється при підвищенні температури і дуже сильно знижується при температурі нижче 250 К. Це пов'язано з використанням для апроксимації значень ентропії стандартних поліноміальних залежностей, які дають для деяких сполук похибку більше 3000 Дж/моль, а при низьких температурах від'ємні значення.



**Рис.1. Залежність коефіцієнту множинної регресії для моделі за рівнянням (1) від температури**

Як видно з рис.2 для температур більше 250 К коефіцієнт множинної регресії залишається майже незмінним. При менших температурах коефіцієнт множинної регресії швидко знижується, що спричинено використанням для розрахунків ентальпії у цих базах даних поліноміальних залежностей.

При температурах більше 250К значення коефіцієнтів рівняння (1) змінюються послідовно і можуть бути апроксимовані достатньо простими залежностями, які як і для ентропії впливають з раніше встановленої загальної температурної залежності ентропії та ізобарної теплоємності для конденсованих сполук [5].

$$k_v = 0.663 \cdot \left( \frac{T^2}{T^2 + 62.5^2} \right) \cdot (1 - 3.37 \cdot 10^{-4} \cdot T) \quad (2)$$

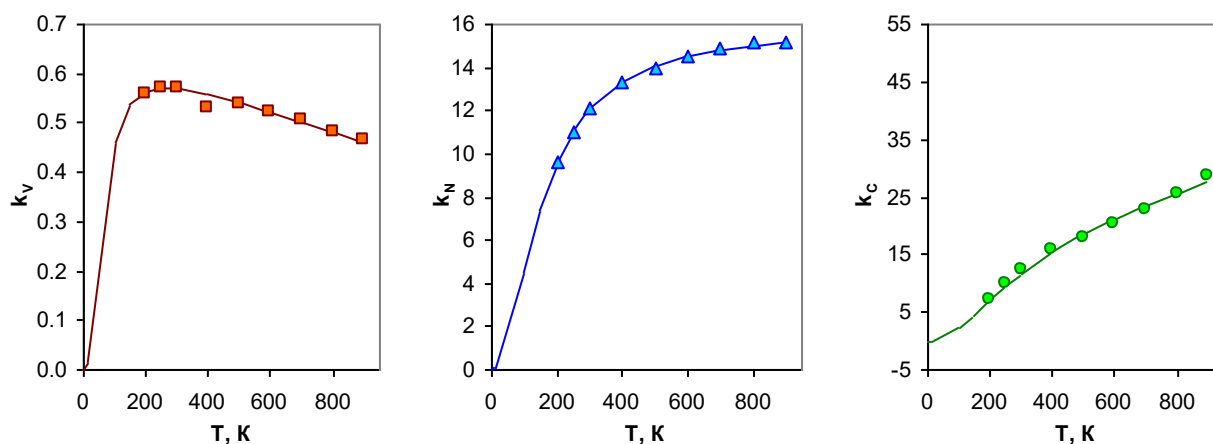
$$k_N = 15.03 \cdot \left( \frac{T^2}{T^2 + 152.5^2} \right) \cdot (1 + 4.50 \cdot 10^{-5} \cdot T) \quad (3)$$

$$k_c = 15.69 \cdot \left( \frac{T^2}{T^2 + 260.3^2} \right) \cdot (1 + 1.00 \cdot 10^{-3} \cdot T) \quad (4)$$

де  $T$  - температура, К.

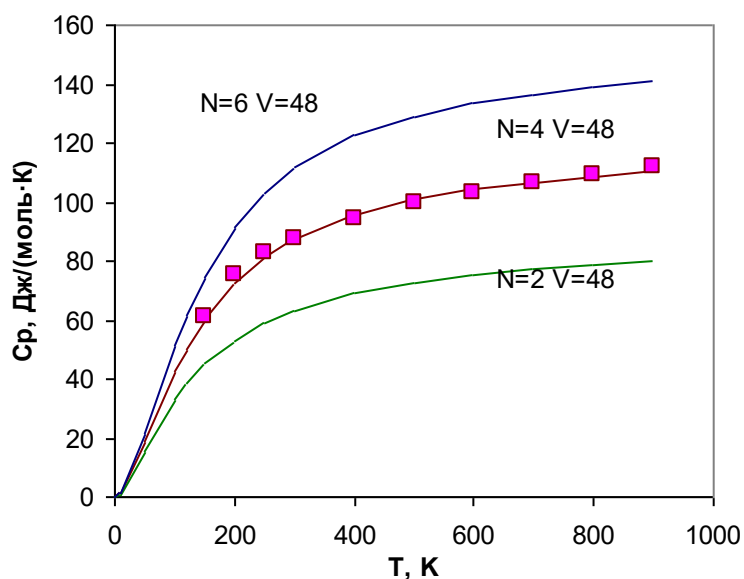
З рис. 2 видно різний характер впливу на значення ізобарної ентальпії середнього мольного об'єму, кількості атомів у формульній одиниці та вільному члені залежності (1).

Підвищення температури на 600К зменшує вплив середнього мольного об'єму приблизно на 20%, температурна залежність теплоємності для кількості атомів у формульній одиниці подібна до залежності ізохоричної теплоємності, а температурна залежність вільного члену подібна до додаткового члену ізобаричної теплоємності [6,7].



**Рис.2. Залежність коефіцієнтів моделі рівняння (1) від температури та їх апроксимація рівняннями (2)-(4)**

Порівняння експериментальних даних середньої для всього масиву даних теплоємності з моделлю для різних значень середнього мольного об'єму та кількості атомів у формульній одиниці сполуки показано на рис.3. При цьому середні значення цих параметрів для масиву експериментальних даних становлять  $N=4$  та  $V=48$  (позначені точками).



**Рис. 3. Розраховані значення ентропії за формулами (5) та (6)**

Таким чином, більш докладні дослідження дозволили отримати математичну залежність ізобарної теплоємності від середніх мольних об'ємів хімічних сполук та кількості атомів у формульній одиниці для конденсованого стану в максимально широкому діапазоні температур. Встановлено, що на відміну від ентропії вплив розміру сполуки (кількість атомів формульної одиниці) є меншим ніж вплив середнього мольного об'єму. Показано, що запропонована математична модель дозволяє розраховувати ентропію сполуки з середньою точністю до  $\pm 8$  Дж/(моль К).

### ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. L. Glasser, H. D. Jenkins. Volume-Based Thermodynamics: A Prescription for Its Application and Usage in Approximation and Prediction of Thermodynamic Data. J. Chem. Eng. Data 2011, 56, 874–880 / dx.doi.org/10.1021/je100683u
2. P. Ganguly, “Atomic sizes and atomic properties,” J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys., vol. 41, no. 10, p. 105002, May 2008
3. Козуб П. А., Мірошніченко Н. М., Лук'янова В. А., Сирова Г. О., Козуб С. М., Мартинюк М. М. Використання середніх мольних об'ємів елементів для розрахунку термодинамічних параметрів // Modern directions of scientific research development. Proceedings of the 16th International scientific and

practical conference. BoScience Publisher. Chicago, USA. 2022. Pp. 51-60. URL: <https://sci-conf.com.ua/xvi-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-modern-directions-of-scientific-research-development-7-9-09-2022-chikago-ssha-arhiv/>

4. Kozub P.A., Kozub S.N. (2018) Lognormal distribution as universal function of temperature dependence of heat capacity. // Science and society. Proceedings of the 5th International conference. Accent Graphics Communications & Publishing. Hamilton, Canada. 2018. Pp. 682–692.

5. Козуб П. А., Мірошніченко Н. М., Лук'янова В. А., Сирова Г. О., Козуб С. М., Мартинюк М. М. МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЕНТРОПІЇ КОНДЕНСОВАНИХ РЕЧОВИН З ВИКОРИСТАННЯМ СЕРЕДНІХ МОЛЬНИХ ОБ'ЄМІВ ЕЛЕМЕНТІВ // Modern science: innovations and prospects. Proceedings of the 13th International scientific and practical conference. SSPG Publish. Stockholm, Sweden. 2022. Pp. 56-60. URL: <https://sci-conf.com.ua/xiii-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-modern-science-innovations-and-prospects-18-20-09-2022-stokgolm-shvetsiya-arhiv/>.

6. Kozub P.A. Universal dependence for the approximation of isobaric specific heat of solids/ P.A.Kozub, S.N. Kozub // Science and society. Proceedings of the 11th International conference. Accent Graphics Communications & Publishing. Hamilton, Canada. 2019, Pp. 151-155.

7. Kozub P.A. Set of functions for calculation of specific heat of solids / P.A.Kozub, S.N. Kozub // Perspectives of science and education. Proceedings of the 10th International youth conference. SLOVO\WORD, New York, USA. 2019, Pp. 394-397.