

## Конспект лекции № 2.

### План

- 1) *Внутренняя энергия, теплота и работа. Соотношения Максвелла.*
- 2) *Расчет работы различных процессов.*
- 3) *Теплота. Энтальпия. Закон Гесса.*
- 4) *Тепловой эффект реакции. Стандартные состояния.*
- 5) *Калорические коэффициенты. Зависимость теплоемкости и энтальпии от давления и температуры.*

Первый закон термодинамики устанавливает существование функции состояния – внутренней энергии, мерой изменения которой в закрытой системе служит количество теплоты,  $Q$ , которым система обменивается с окружением, и совершаемая системой работа,  $A$ .

**Существует аддитивная функция состояния термодинамической системы, называемая энергией. Мерой изменения внутренней энергии являются количество поступающей в систему теплоты,  $Q$ , и совершаемой работы,  $W$ :**

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{дифференциальная форма})$$
$$\Delta U = Q + W \quad (\text{интегральная форма}) \quad (2.1)$$

В настоящее время принято считать положительной теплоту, полученную системой, и работу, совершенную над ней. Т.е. действует «эгоистический» принцип: положительно то, что увеличивает внутреннюю энергию системы. Размерность работы, теплоты и энергии – [Дж].

Эквивалентность теплоты и работы была установлена экспериментально. В 1843 г. Джоуль доказал, что для круговых процессов отношение  $A/Q$  – величина постоянная, т.е. не зависит от способа, которым теплота превращена в работу, а определяется только размерностью этих величин. Первый закон справедлив для любых систем и процессов, но в случае открытых систем использовать его в форме уравнения (2.1) нельзя, так как при обмене системы веществом и энергией не удастся разделить наблюдаемые изменения энергии на теплоту и работу.

В некоторых изданиях для открытых систем 1-й закон записывают в виде:

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dn_i$$

где последняя сумма по всем  $i$  характеризует процесс обмена веществом между системой и окружением. Иногда эту работу условно называют «химической» работой, имея в виду работу переноса вещества. По сути, она отлична от остальных видов работ. Функция  $\mu$  получила название «химический потенциал».

Абсолютное значение энергии не может быть определено, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Однако практического неудобства это не вызывает, так как результатом любого процесса является изменение энергии, поэтому уровень отсчета мы можем выбрать произвольно. В общем случае энергия системы складывается из:

- кинетической энергии движения системы как целого;
- потенциальной энергии, обусловленной положением системы во внешнем силовом поле;
- внутренней энергии.

Обычно в химической термодинамике интересуются внутренними состояниями тел, т.е. рассматриваются неподвижные системы в отсутствии внешних полей. В этом случае полная энергия системы равна ее внутренней энергии, которая является суммой

- кинетической энергии молекулярного движения;
- энергии межмолекулярных взаимодействий (притяжения и отталкивания составляющих систему частиц);

- энергии, эквивалентной массе покоя всех частиц согласно уравнению Эйнштейна;
- энергии излучения.

При термодинамическом анализе ограничиваются каким-то определенным уровнем энергии, не затрагивая более глубоко лежащие уровни. Так, при обычной химической реакции не изменяется энергия взаимодействия нуклонов в ядрах, поэтому в качестве компонентов системы можно выбирать атомы химических элементов. Если же приходится учитывать ядерные превращения, то в качестве компонентов выбирают элементарные частицы. Внутренняя энергия таких неизменных структурных единиц принимается за условный уровень отсчета внутренней энергии и входит как константа во все термодинамические соотношения.

В отличие от внутренней энергии теплота и работа не являются функциями состояния, их значения зависят от характера процесса. Работа есть макрофизическая, т.е. упорядоченная форма передачи энергии, теплота – микрофизическая, неупорядоченная форма обмена энергией, связанная с хаотическим движением частиц. На предыдущей лекции были сформулированы основные признаки функций состояния и функций процесса:

**Для любых функций состояния криволинейный интеграл по замкнутому пути в пространстве термодинамических переменных равен 0, а в случае функций процесса – отличен от 0**

$$\oint dY = 0; Y - \text{функция состояния}, \quad \oint dY \neq 0; Y -- \text{функция процесса}$$

Первое условие эквивалентно тому, что  $dY$  является полным дифференциалом функции  $Y$ , т.е. в линейном выражении

$$dY(x_1, \dots, x_n) = Y_1 dx_1 + \dots + Y_n dx_n \quad (2.2)$$

представлены все частные дифференциалы  $Y_i dx_i$  всех независимых переменных функции  $Y$ ,

причем  $Y_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq x_i}$ , и выполняется равенство смешанных производных

$$\left( \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right)_{x_i \neq x_j} = \left( \frac{\partial Y_j}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq x_i} \quad (2.3)$$

Последние равенства в термодинамике называют *соотношениями Максвелла*.

### Работа

В общем случае работу, совершаемую системой, можно представить в виде произведения некоторых обобщенных сил на изменение обобщенных координат:

$$\delta W = \sum_i P_i dx_i \quad (2.4)$$

Понятие «обобщенный» подразумевает в частности, что силы и координаты могут иметь произвольные размерности, но их произведение имеет размерность энергии. Обычно в термодинамике из суммы работ выделяют работу расширения:

$$\delta W_{\text{расш}} = p_{\text{внеш}} dV \quad (2.5)$$

Так как при воздействии внешней среды на систему объем последней уменьшается, то для увеличения внутренней энергии системы при этом необходимо, чтобы слагаемое  $p dV$  входило в уравнение (2.1) с отрицательным знаком, т.е.  $-p dV$ . Сумма остальных видов работ получила название *полезной работы*:

$$\delta W_{\text{полезн}} = -\sigma ds + \phi dq + \sum_i \mu_i dn_i + \dots \quad (2.6)$$

В формуле (2.6) первое слагаемое описывает работу против сил изотропного поверхностного натяжения, второе – работу переноса заряда  $q$ .

Формула (2.5) описывает работу расширения в общем случае, обычно ее конкретизируют для расчета работы процесса в заданных условиях (см. рис.2.1). На рисунке приняты

следующие обозначения:  $W$  – работа,  $Q$  – теплота,  $p$  – давление,  $V$  – объем,  $C_V$  – теплоемкость при  $V = \text{const}$ ,  $\gamma$  - отношение теплоемкостей  $C_p/C_V$ ,  $n$  – число молей газообразных веществ.

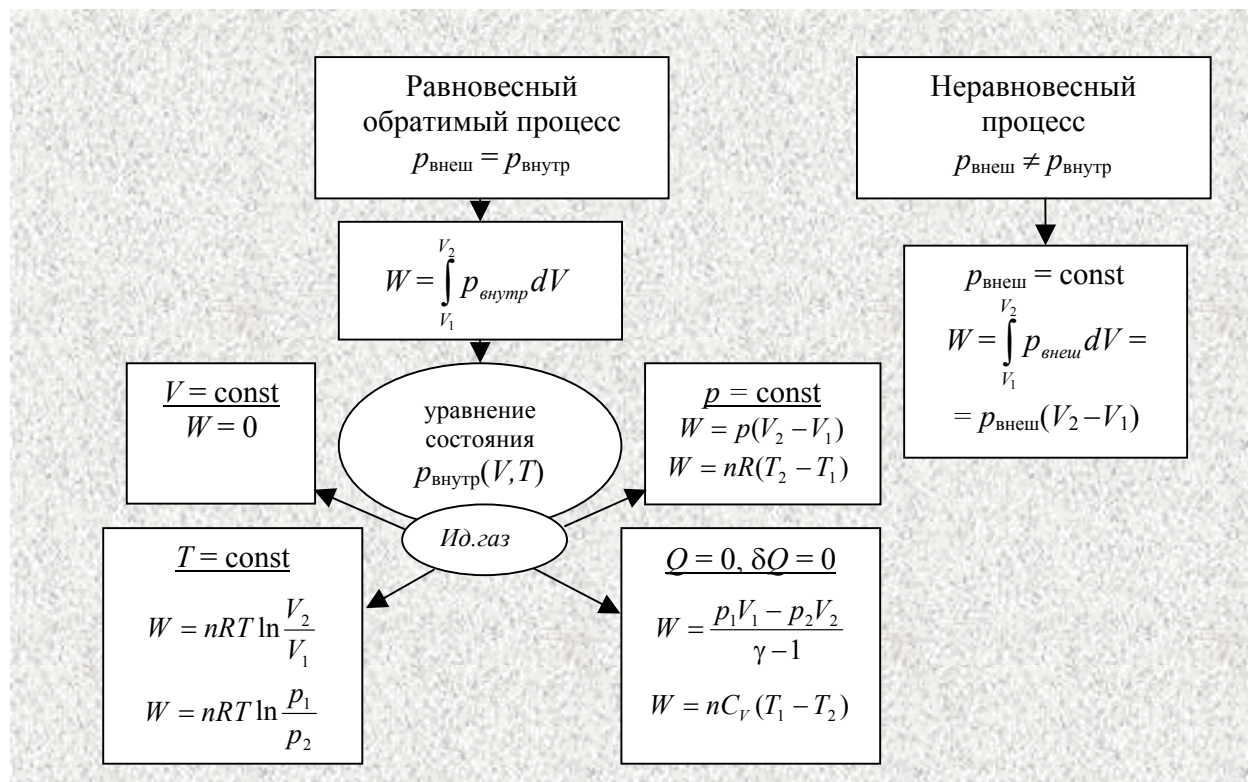


Рис.2.1. Расчет работы расширения в различных процессах.

### Теплота

Теплота, как и работа, не является функцией состояния. Это утверждение можно проиллюстрировать конкретными примерами, а можно доказать формально-математически. (доказательство)

Однако, при определенных условиях теплота может характеризовать состояние системы. Так, если процесс осуществляется при *постоянном объеме* и отсутствуют все виды работ, кроме работы расширения, то

$$dV = 0, \delta W = 0 \text{ и } dU = \delta Q_V, \Delta U = Q_V \quad (2.8)$$

При *постоянном давлении*

$$\delta Q_p = dU + pdV = dU + d(pV) = d(U + pV) \equiv dH, \Delta H = Q_p \quad (2.9)$$

Сумма  $(U + pV)$  называется *энтальпия*. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния системы и измеряется в Дж (Дж, кал).

$$H \equiv U + pV$$

Соотношения (2.8) и (2.9) служат обоснованием основного закона термохимии – закона Гесса, согласно которому

**Теплота химической реакции при постоянном объеме или давлении не зависит от промежуточных стадий, а определяется только начальным и конечным состоянием системы при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является работа расширения**

В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, т.е. если  $\Delta H < 0$  или  $\Delta U < 0$ . Под *тепло-*

вым эффектом химической реакции понимают значение  $\Delta H$  (которое называют просто "энтальпией реакции") или  $\Delta U$  реакции.

Если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, где изменение объема незначительно, то

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r (pV) \approx \Delta_r U.$$

Если же в реакции участвуют идеальные газы, то при постоянной температуре

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r (pV) = \Delta U + \Delta \nu \cdot RT,$$

где  $\Delta \nu$  – изменение числа молей газов в реакции.

Применение закона Гесса основано на том, что с термохимическими уравнениями, т.е. с уравнениями реакций, для которых указываются численные значения тепловых эффектов, можно оперировать как с алгебраическими уравнениями. Экспериментально методами калориметрии измеряют *теплоты образования* соединений, *теплоты сгорания* и *теплоты растворения*. Так как тепловые эффекты зависят, в общем случае, от температуры и от давления, для термохимических расчетов необходимо, чтобы все тепловые эффекты были отнесены к одинаковым условиям, т.е. стандартизованы.

Выбор *стандартного состояния* определяется поставленной задачей. Основное требование к этому состоянию – чтобы оно было инвариантно по отношению к рассматриваемым процессам, т.е. не зависело от изменяющихся в таких процессах величин. О выборе стандартных состояний существуют определенные соглашения, обязательные при составлении справочных изданий. Для индивидуальных *кристаллических и жидких* веществ в качестве стандартного состояния принимается их реальное состояние при заданной температуре и давлении 1 бар, для *индивидуальных газов* – гипотетическое состояние, возникающее при изотермическом расширении газа до бесконечно малого давления с последующим сжатием до 1 бар, но уже по изотерме идеального газа (см. рис.2.2). Если точки *A* и *B* близки, можно считать, что реальный газ при 1 бар ведет себя подобно идеальному. В термохимических уравнениях принято указывать не только формулы веществ, но и их агрегатные состояния или кристаллические модификации.

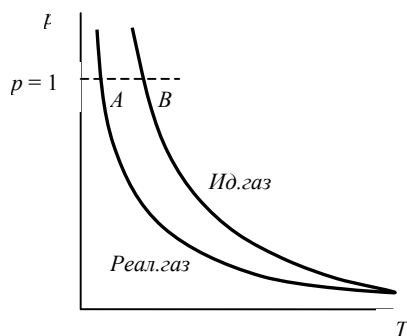


Рис.2.2. К понятию «стандартное состояние газа»

Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре  $T$ , называют *стандартной энтальпией* и обозначают  $\Delta_r H_T^0$  ( $r$  означает "reaction").

Если рассматриваемая реакция соответствует образованию 1 моля вещества из простых веществ в стандартном состоянии, то говорят о *стандартной энтальпии образования*,  $\Delta_f H_T^0$ , этого вещества ( $f$  означает "formation").

Если же 1 моль определенного вещества полностью окисляют газообразным кислородом при  $p(O_2) = 1$  бар, то речь идет о его *стандартной энтальпии сгорания*  $\Delta_c H_T^0$  ( $c$  означает "combustion").

(примеры)

Так как сжигание вещества обычно проводят в калориметрической бомбе (сосуде постоянного объема), то в ходе опытов непосредственно измеряется изменение внутренней энергии, а не энтальпии реакции. Для сравнения величин, полученных экспериментально, со справочными данными, необходимо учитывать разницу между  $\Delta_r U$  и  $\Delta_r H$ .

Энтальпия образования простых веществ в стандартном состоянии принимается равной 0 при любой температуре. Также принимают равной нулю стандартную энтальпию образования иона  $H^+$  в водном растворе.

Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

Следствие 1. Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_T^0(A_i)$$

Стехиометрические коэффициенты положительны для продуктов реакции и отрицательны для реагентов.

Следствие 2. Стандартная энтальпия химической реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

равна разности энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_c H_T^0(A_i)$$

Стехиометрические коэффициенты положительны для реагентов и отрицательны для продуктов реакции.

Второе следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций.

### **Калорические коэффициенты. Теплоемкость**

Зависимость теплоты от термодинамических переменных можно найти с помощью уравнения (2.7):

$$\delta Q = -\delta W + dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right) dV$$

Входящие в это уравнение частные производные называются *калорическими коэффициентами* системы, они характеризуют:

теплоемкость системы при постоянном объеме (или *изохорную теплоемкость*)

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

и скрытую теплоту изотермического расширения

$$l = \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T = p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Помимо этих частных производных к калорическим коэффициентам системы относятся также

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT} - \text{изобарная теплоемкость};$$

$$h = \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_T - \text{скрытая теплота изотермического сжатия};$$

$\chi = \left( \frac{\partial Q}{\partial V} \right)_p$  – скрытая теплота изобарного расширения;

$\lambda = \left( \frac{\partial Q}{\partial p} \right)_V$  – скрытая теплота изохорного сжатия.

Из калорических коэффициентов при расчетах равновесий чаще всего используют теплоемкости. Соотношение между изобарной и изохорной теплоемкостями можно получить с помощью уравнения (2.7).

(вывод формул)

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = C_V + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.10)$$

Для идеального газа

$$C_p = C_V + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_V + nR \quad (2.11)$$

и для 1 моля идеального газа

$$C_{pm} = C_{Vm} + R$$

Для конденсированной фазы

$$C_p \cong C_m, \quad C_{pm} \cong C_{Vm}.$$

Размерность теплоемкости [Дж·К<sup>-1</sup>].

### ***Зависимость теплоемкости и энтальпии от температуры.***

#### Конденсированная фаза

Согласно квантовой теории кристаллическое вещество можно приближенно рассматривать как совокупность гармонических осцилляторов, энергия которых в расчете на одну степень свободы описывается уравнением Эйнштейна:

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = k \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1},$$

где  $h$  – постоянная Планка  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с,  $k$  – постоянная Больцмана  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>,  $\nu$  – характеристическая частота колебаний (см<sup>-1</sup>),  $\theta$  – характеристическая температура (К). Энергия 1 моля кристаллического вещества равна в таком приближении:

$$U = 3R \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}$$

а изохорная мольная теплоемкость:

$$C_V = 3R \frac{\left( \frac{\theta}{T} \right)^2 e^{\theta/T}}{\left( e^{\theta/T} - 1 \right)^2}$$

Разлагая экспоненту в ряд по  $\theta/T$  и пренебрегая всеми членами, кроме 1-го, получаем в пределе:

$$\text{при увеличении температуры} - \lim_{\theta/T \rightarrow 0} C_V = 3R$$

$$\text{при уменьшении температуры} - \lim_{\theta/T \rightarrow \infty} C_V = 0$$

Сравнение с опытными данными показывает, что уравнение Эйнштейна в целом неплохо описывает температурную зависимость теплоемкости при сравнительно высоких температурах. Вблизи абсолютного нуля теплоемкость трехмерного кристалла лучше описывает уравнение Дебая:

$$C_V = aT^3$$

Для слоистых структур (плоских кристаллов) и цепных (волокнистых) структур зависимость  $C_V(T)$  описывается вблизи абсолютного нуля степенными функциями вида  $C_V = aT^2$  или  $C_V = aT$ , соответственно.

Теплоемкость жидкости обычно несколько превышает теплоемкость твердого тела.

### Газы

Для оценки теплоемкостей газов обычно используют теорему равнораспределения энергии по степеням свободы, согласно которой на одну степень свободы в молекуле приходится энергия  $\frac{1}{2} kT$ , а соответствующий вклад в теплоемкость составляет  $\frac{1}{2} k$  или на 1 моль  $-\frac{1}{2} R$ . Основной вклад в теплоемкость дают поступательное, вращательное и колебательное движения молекул, поэтому в большинстве случаев теплоемкость можно представить в виде суммы

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{вращ}} + C_{\text{колеб}}$$

Для одноатомных газов

$$C_{Vm} = C_{\text{пост}} = 3/2 R, \quad C_{pm} = (3/2 + 1)R = 5/2 R$$

Для многоатомных газов

$$C_{Vm} = \frac{3}{2}R + \frac{w}{2}R + R \sum \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{\left(e^{\theta/T} - 1\right)^2} \quad C_{pm} = C_{Vm} + R$$

где  $N$  – общее число атомов в молекуле,  $w$  – число вращательных степеней свободы.

Теплоемкость – экспериментально измеряемая экстенсивная величина. В термодинамических таблицах обычно табулируют значения мольной теплоемкости с шагом в 100 К, либо приводят величины  $C_p$  при 298 К и коэффициенты полинома, описывающего ее зависимость от температуры. В зависимости от поставленной задачи используют различные интерполяционные или экстраполяционные формулы для описания этой функциональной зависимости. Интерполяционные формулы позволяют корректно восстановить значение теплоемкости при любой температуре только внутри указанного температурного интервала. К таким выражениям относятся часто используемые уравнения:

$$\begin{aligned} C_p &= a + bT \\ C_p &= a + bT + cT^{-2} \\ C_p &= a + bT + cT \ln T \end{aligned}$$

Число варьируемых параметров зависит от точности имеющихся данных и ширины исследованного температурного интервала. Попытка использовать эти уравнения как экстраполяционные, т.е. предсказывать значения теплоемкости при температурах, выходящих далеко за пределы указанного температурного интервала часто приводит к физически некорректным величинам  $C_V$  или  $C_p$ . Это утверждение продемонстрировано на рис.2.3, где приведен типичный график зависимости  $C_p(T)$  некоторого вещества.

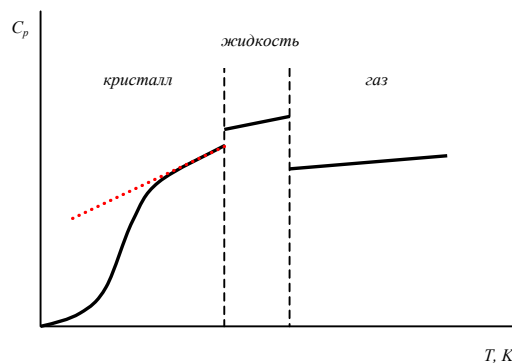


Рис.2.3. Температурная зависимость теплоемкости вещества

При отсутствии экспериментальных данных о теплоемкостях интересующих исследователя веществ обычно используют различные способы оценок этих величин:

- *правило Дюлонга-Пти*: теплоемкость  $C_V$  твердых соединений приблизительно равна сумме атомных теплоемкостей; при этом принимают, что для простых веществ они одинаковы и равны  $25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \approx 3R$  (исключение составляют лёгкие элементы).
- *правило Неймана-Коппа* (правило аддитивности): теплоемкость  $C_p$  сложного вещества равна сумме теплоемкостей образующих соединение простых веществ.
- мольные теплоемкости органических жидкостей рассчитывают суммированием атомно-групповых составляющих (инкрементов) теплоемкостей.
- для большинства органических соединений в небольшом интервале температур  $C_p = a + bT$ , причем  $b/a = 0.0022$ .

Для удобства пользования в большинстве термодинамических справочников помимо значений теплоемкости приводятся *высокотемпературные составляющие энтальпии*:

$$H_T - H_{st} = \int_{T_{st}}^T C_p dT$$

В качестве стандартной температуры приняты 0 или 298.15 К. Используя высокотемпературные составляющие энтальпии, можно рассчитать величину теплового эффекта реакции при любой температуре  $T_1$ , если известно его значение при другой температуре  $T_2$ . Для этого используют *уравнение Кирхгофа*:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \quad (\text{дифференциальная форма})$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p(T) dT = \Delta H_{T_1} + \sum_i \nu_i [H_{T_1} - H_{T_2}]_i \quad (\text{интегральная форма})$$

где  $\Delta C_p$  – разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, стехиометрические коэффициенты продуктов берутся со знаком «плюс», а реагентов – «минус».

#### ***Зависимость теплоемкости и энтальпии от давления.***

Зависимость энтальпии от давления при постоянной температуре определяется выражением

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V,$$

Энтальпия идеального газа от давления не зависит  $\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$

Зависимость изобарной теплоемкости от давления получается при дифференцировании по давлению

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p.$$

Теплоемкость идеальных газов от давления не зависит. Для реальных газов и конденсированной фазы эта зависимость становится заметна только при очень больших давлениях.