

Московский государственный университет
им.М.В.Ломоносова
Химический факультет

Успенская И.А.

Конспект лекций по физической химии

(для студентов биоинженерии и биоинформатики)

www.chem.msu.ru/teaching/uspenskaja/

Москва, 2005 год

(С) Успенская И.А. Конспект лекций по физической химии

Конспект лекций №2-3. Первый закон термодинамики. Термохимия.

План

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

Первый закон (первое начало) термодинамики – это, фактически, закон сохранения энергии. Он утверждает, что:

существует аддитивная функция состояния термодинамической системы, называемая энергией, U . Энергия изолированной системы постоянна. В закрытой системе энергия может изменяться за счет совершения работы W над окружающей средой (или среды над системой) и обмена теплотой Q с окружающей средой.

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

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

Теплота Q и работа W – функции перехода и их бесконечно малое изменение не является полным дифференциалом. В системе СИ размерность работы, теплоты и энергии – [Дж]. Согласно рекомендациям ИЮПАК, принято считать положительной теплоту, полученную системой, и работу, совершенную над ней. 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 $dU = \delta Q + \delta W$ нельзя, так как в процессах, сопровождающихся переносом вещества от системы к окружению или обратно, наблюдаемые изменения энергии не удается разделить на теплоту и работу. Иногда для открытых систем первый закон записывают в виде:

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

где последняя сумма характеризует процесс обмена веществом между системой и окружением. Эту сумму условно называют «химической работой», имея в виду работу переноса вещества из окружения в систему. Функция μ получила название «химический потенциал».

В общем случае энергия системы складывается из кинетической энергии движения системы как целого; потенциальной энергии, обусловленной положением системы во внешнем силовом поле и внутренней энергии. Обычно в химической термодинамике рассматриваются неподвижные системы в отсутствие 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.

Внутренняя энергия 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 типа процесса. Работа – это упорядоченная форма передачи энергии, а теплота – неупорядоченная, связанная с хаотическим движением частиц.

Работа W – форма передачи энергии от одного тела к другому, не связанная с переносом теплоты и (или) вещества. Существуют разные виды работы, бесконечно малую работу любого вида можно представить как произведение обобщенной силы на изменение обобщенной координаты. Понятие «обобщенный» подразумевает, что силы и координаты могут иметь произвольные размерности, но их произведение имеет размерность энергии.

Сумму всех видов работ за исключением механической работы называют *полезной* (немеханической) *работой*:

$$\delta W_{\text{полезн.}} = \varphi \cdot dq + V \cdot H \cdot dM + \sum_i \mu_i \cdot dn_i + \dots$$

Механическую работу, производимую при расширении против внешнего давления p_e , рассчитывают по формуле:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV.$$

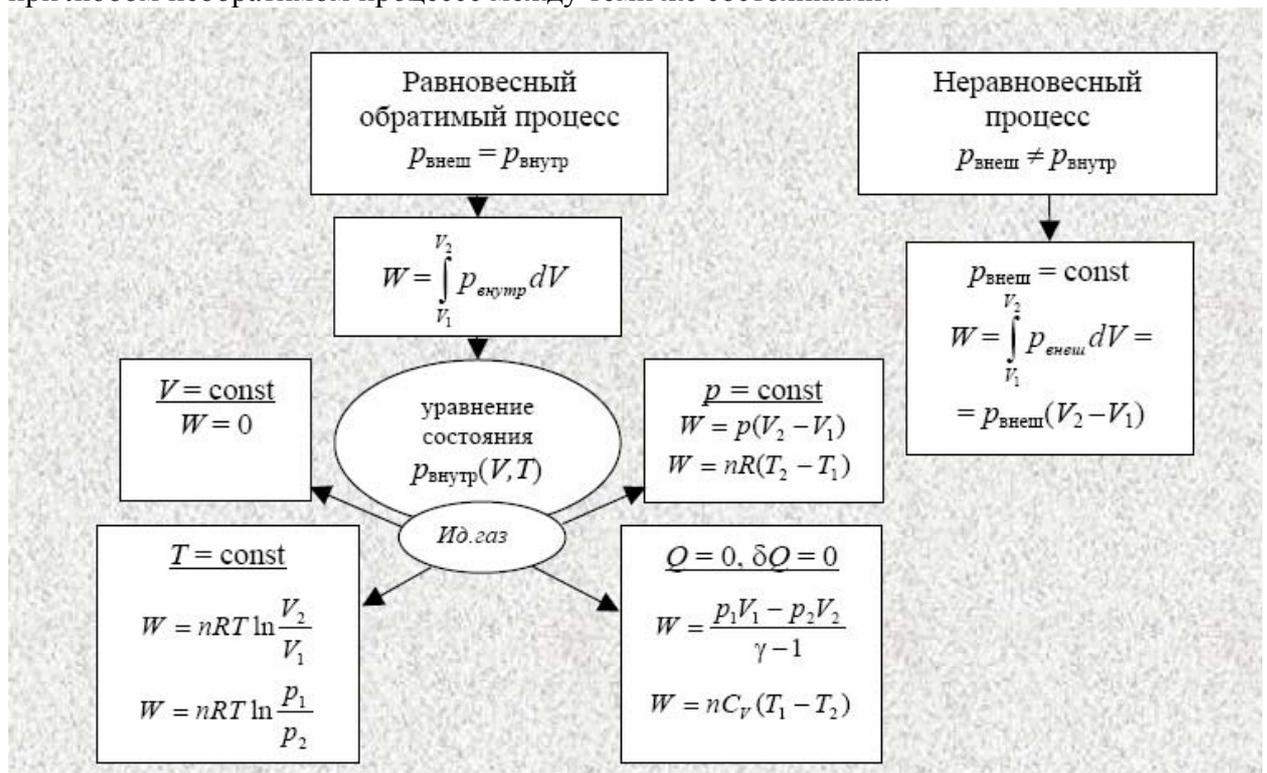
Если процесс расширения обратим, то внешнее давление отличается от давления системы (например, газа) на бесконечно малую величину: $p_e = p_i - \delta p$ и в последнюю формулу можно подставлять давление внутри системы, которое определяется по уравнению состояния.

В адиабатическом процессе отсутствует теплообмен с окружающей средой ($Q = 0, \delta Q = 0$), поэтому работа может совершаться только за счет убыли внутренней энергии: $W = \Delta U$. При обратимом адиабатическом расширении идеального газа давление и объем связаны соотношением (*уравнением адиабаты*):

$$pV^\gamma = \text{const}, TV^{\gamma-1} = \text{const}, T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const},$$

где $\gamma = C_p / C_v$, C_p и C_v – изобарная и изохорная теплоемкости.

На схеме приведены формулы для расчета работы, совершаемой идеальным газом в различных процессах. При обратимом процессе совершаемая работа всегда больше, чем при любом необратимом процессе между теми же состояниями.



Теплота. Калорические коэффициенты

Теплота Q – форма передачи энергии от более нагретого тела к менее нагретому, не связанная с переносом вещества и совершением работы. Зависимость теплоты от термодинамических переменных можно выразить с помощью дифференциального выражения первого закона термодинамики, рассматривая внутреннюю энергию как функцию температуры и объема:

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

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

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

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

и скрытую теплоту изотермического расширения

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

Помимо этих частных производных, к калорическим коэффициентам системы относят и другие частные производные от теплоты по переменным T , V и p . Наиболее важна среди них изобарная теплоемкость:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p.$$

Кроме изобарной и изохорной теплоемкостей в термодинамике используют также понятия истинной и средней теплоёмкости. Истинная теплоёмкость:

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

Средняя теплоёмкость численно равна количеству теплоты, которое надо сообщить веществу, чтобы нагреть его на 1 К:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}.$$

Если величины C , \bar{C} , C_V , C_p относятся к одному молю вещества, то говорят о молярных значениях теплоемкостей C_m . Размерность теплоемкости [Дж·К⁻¹], молярной теплоемкости [Дж·моль⁻¹·К⁻¹]. Истинная и средняя молярные теплоёмкости связаны между собой соотношениями:

$$C_m = (\lim \bar{C}_m)_{T_2 - T_1 \rightarrow 0}, \quad \bar{C}_m = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_m dT.$$

Соотношение между C_p и C_V (вывод дается на лекции):

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

На основании опытов Джоуля было установлено, что при изотермическом расширении идеального газа его внутренняя энергия не зависит от объема, то есть $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$.

В изотермических процессах с участием идеального газа внутренняя энергия не изменяется, и

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

или для одного моля идеального газа

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R.$$

Для конденсированной фазы $C_p \cong C_V$, $C_{p,m} \cong C_{V,m}$.

Энтальпия. Закон Гесса.

Теплота, как и работа, не является функцией состояния. 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

$$\delta Q_v = dU, Q_v = \Delta U,$$
$$\delta Q_p = dH, Q_p = \Delta H.$$

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

Два последних соотношения служат обоснованием основного закона термохимии – *закона Гесса*, согласно которому

Теплота химической реакции при постоянном объеме или давлении (тепловой эффект химической реакции) не зависит от пути проведения процесса, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции при условии, что единственной работой, совершаемой системой, является механическая работа.

Для обозначения изменения любой термодинамической функции при протекании химической реакции используют *оператор химической реакции* Δ_r (r означает «reaction»), например, $\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r C_p$ и т. д. При расчетах тепловых эффектов температура реагентов и продуктов должна быть одинакова. В термохимии, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду, т. е. для экзотермической реакции $\Delta_r H < 0$ или $\Delta_r U < 0$.

Если реакция протекает в растворе или в твердой фазе, то

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

Если же в реакции участвуют идеальные газы, то

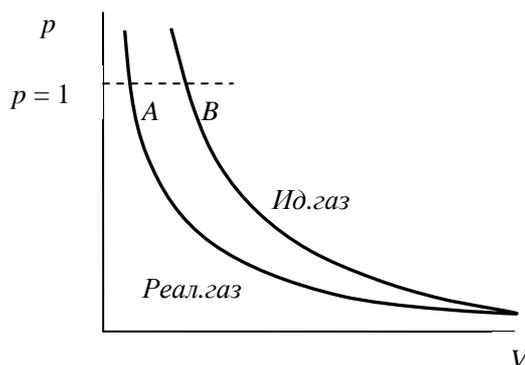
$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) = \Delta_r U + \Delta \nu \cdot RT,$$

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

Тепловой эффект реакции. Стандартные состояния

Тепловые эффекты зависят, в общем случае, от температуры и давления, поэтому для термохимических расчетов необходимо, чтобы все тепловые эффекты были отнесены к одинаковым условиям, т. е. стандартизованы. В настоящее время приняты следующие *стандартные состояния* (обозначают индексом «°»)

- для индивидуальных *кристаллических и жидких* веществ — реальное состояние (наиболее устойчивая модификация) 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.).

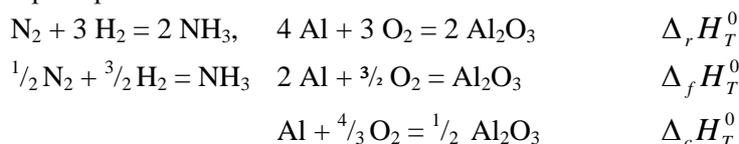


Энтальпию реакции между веществами, находящимися в стандартных состояниях при температуре T , называют *стандартной энтальпией реакции* и обозначают $\Delta_r H_T^\circ$.

Стандартная энтальпия образования, $\Delta_f H_T^\circ$ – изобарный тепловой эффект реакции образования одного моля данного химического соединения из простых веществ в стандартных состояниях. Энтальпия образования простого вещества в стандартном состоянии равна 0 при любой температуре.

Стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H_T^\circ$ – изобарный тепловой эффект реакции окисления одного моля вещества газообразным кислородом при $p(\text{O}_2) = 1$ бар. Теплота сгорания, если не оговорено особо, отвечает окислению углерода до CO_2 , водорода до $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, для остальных веществ в каждом случае принято указывать образующиеся продукты.

Примеры:



Из закона Гесса вытекают два 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):

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

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):

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

Стехиометрические коэффициенты положительны для реагентов и отрицательны для продуктов реакции.

Зависимость теплоемкости и энтальпии от температуры и давления.

Закон Кирхгофа

Большинство термодатных данных в справочниках приведено при температуре 298 К. Для расчета тепловых эффектов при других температурах используют *уравнение Кирхгофа*:

в дифференциальной форме: $\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta_r C_p$,

в интегральной форме $\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T) dT = \Delta_r H_{T_1} + \sum_i \nu_i [H_{T_1} - H_{T_2}]_i$

где $\Delta_r C_p = \sum_j \nu_j C_p(B_j) - \sum_i \nu_i C_p(A_i)$ – разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, $[H_{T_1} - H_{T_2}]_i$ – высокотемпературная составляющая энтальпии i -го вещества. Если разница $T_2 - T_1$ невелика, то можно принять $\Delta_r C_p = \text{const}$. При большой разнице температур необходимо учитывать температурную зависимость $\Delta_r C_p(T)$.

Пример:

теплоемкость реагентов и продуктов реакции $A + 2 B = C$ описывается полиномами вида $C_{pm} = a_i + b_i T$. Стандартная энтальпия реакции при T_1 может быть рассчитана по известному значению $\Delta_r H_{298}^o$:

$$\Delta_r H_T^o = \Delta_r H_{298}^o + \int_{298}^{T_1} (\Delta a_i + \Delta b_i T) dT = \Delta_r H_{298}^o + \Delta a_i (T_1 - 298) + \Delta b_i \left(\frac{T_1^2}{2} - \frac{298^2}{2} \right),$$

где $\Delta a_i = a_C - 2a_B - a_A$ $\Delta b_i = b_C - 2b_B - b_A$

Если для веществ А, В, С известны высокотемпературные составляющие энтальпии, то

$$\Delta_r H_T^o = \Delta_r H_{298}^o + [H_{T_1} - H_{298}]_C - 2[H_{T_1} - H_{298}]_B - [H_{T_1} - H_{298}]_A$$

В настоящее время нет универсальной формулы, которая позволяла бы получить адекватное описание теплоемкости во всем интервале температур. Поэтому для аппроксимации экспериментальных данных используют различные интерполяционные или экстраполяционные функции. При корректной экстраполяции теплоемкости должны выполняться предельные условия:

$$\text{при } T \rightarrow \infty \quad \lim_{\substack{\theta/T \rightarrow 0 \\ \theta/T \rightarrow 0}} C_V = 3R,$$

$$\text{при } T \rightarrow 0 \quad C_V = aT^3.$$

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

При невысоких температурах молярная теплоемкость одноатомных идеальных газов равна $C_{V,m} = 3/2 R$, для двухатомных газов $C_{V,m} = 5/2 R$.

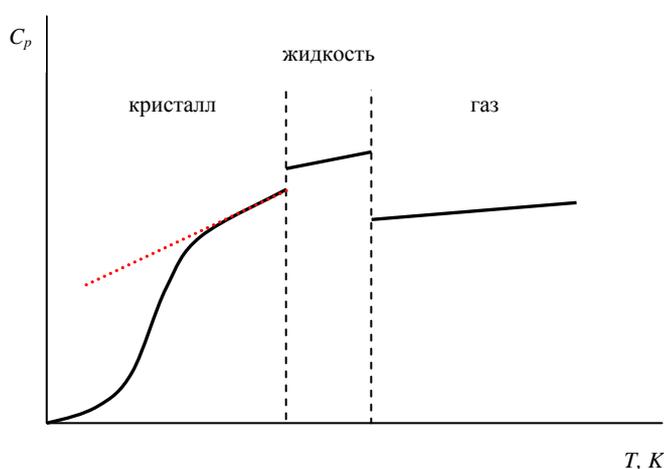
Интерполяционные формулы позволяют корректно восстановить значение теплоемкости при любой температуре только внутри указанного температурного интервала. К таким выражениям относятся часто используемые уравнения:

$$C_p = a + bT,$$

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

$$C_p = a + bT + cT \ln T.$$

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 за пределы указанного температурного интервала часто приводит к физически некорректным величинам C_V или C_p . Это утверждение продемонстрировано на рис.:



При отсутствии экспериментальных данных о теплоемкостях 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 $b/a = 0.0022$.

Зависимость энтальпии от давления в общем виде определяется выражением

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V.$$

Зависимость изобарной теплоемкости от давления получается при дифференцировании

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

Аналогично, и для изохорной теплоемкости

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

Внутренняя энергия (энтальпия) идеального газа не зависят от объема (давления), поэтому

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0,$$

т. е. теплоемкость идеального газа не зависит от V и p . Для реальных газов и конденсированной фазы эта зависимость становится заметной только при очень больших давлениях.

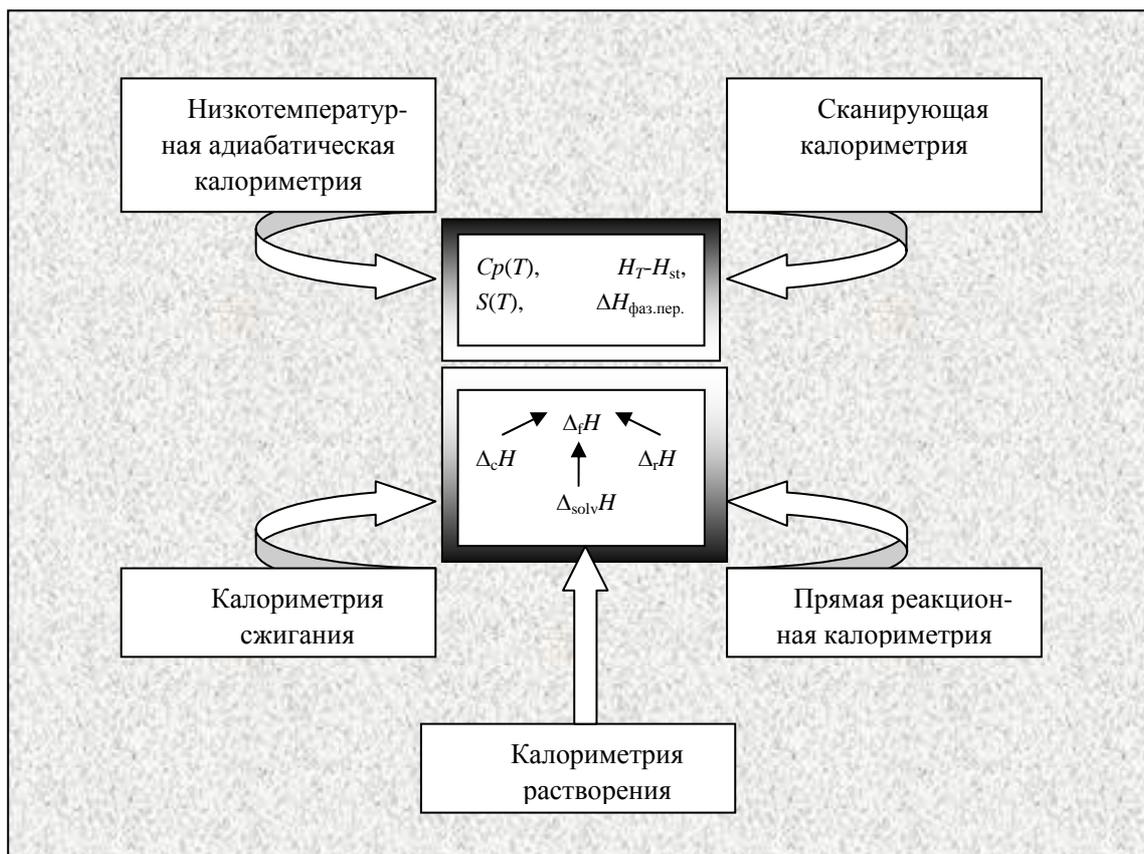
Использование калориметрических методов в биохимии

Слово «калориметрия» происходит от двух латинских слов «calor» - тепло и «metre» - измерять и обозначает совокупность методов измерения количества теплоты, выделяемого или поглощаемого в различных процессах. С помощью калориметрических установок измеряют теплоемкость, тепловые эффекты химических реакций, теплоты фазовых превращений, растворения, смачивания и т.п. На основании этих данных рассчитываются все важнейшие термодинамические характеристики веществ и процессов с их участием. Для измерения тепловых эффектов служат специальные приборы – калориметры. В зависимости от типа изучаемого процесса и условий его проведения (постоянство p, V, T) выбирается соответствующая калориметрическая методика и тип калориметра. Общая схема калориметрических методов приведена на рис.

Калориметрические методы в зависимости от целей исследования делятся на две категории: одни служат для измерения теплоемкости в широком интервале температур, другие – для измерения изменения энтальпии (или внутренней энергии).

Практически единственной возможностью получения точной информации по теплоемкостям и фазовым превращениям веществ при низких температурах являются исследования с использованием *низкотемпературных адиабатических калориметров*. Точность измерения теплоемкости: при 5 К – 5 %, при 15 К – 1 %, при 25 К – 0.6 %, выше 50 К – 0.2 %. Низкотемпературная калориметрия является основным методом исследования

«тонких» фазовых переходов: из соразмерного в несоразмерное, из несоразмерного в неупорядоченное, фазовых переходов второго рода и т.п. Основным недостатком данного метода является трудоемкость и использование больших навесок изучаемого вещества.



Сканирующая калориметрия, активно развиваемая в последние годы, предназначена для количественного определения тепловых эффектов в режиме непрерывного нагрева в интервале от -170 до 1500 С. Различают две разновидности этого метода – теплопроводящая сканирующая калориметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия. В первом случае регистрируются разности температур, на основании чего строятся кривые дифференциального термического анализа – ДТА. Во втором случае изучаемое вещество подвергают нагреву с линейным программированием температуры и непрерывно производят измерение скорости теплового потока, входящего в образец (ДСК). Последняя величина пропорциональна мгновенной удельной теплоемкости образца. Преимуществами сканирующих калориметров является высокая чувствительность, позволяющая использовать малые навески вещества, относительная простота организации эксперимента, высокая производительность. К недостаткам относится меньшая (по сравнению с адиабатической калориметрией) точность получаемых величин: ~3 % в интервале 100-150 К, 2 % - 150-350 К и не меньше 3-5 % при 350 - 1000 К.