

2

Прв принцип

Основни концепти

- 2.1 Работа, топлина и енергија
- 2.2 Внатрешна енергија
- 2.3 Работа при експанзија
- 2.4 Размени на топлина
- 2.5 Енталпија
- 12.1 Влијание врз биохемијата и науката за материјалите: Диференцијална скенирачка калориметрија
- 2.6 Адијабатски промени

Термохемија

- 2.7 Стандардни промени на енталпијата
- 12.2 Влијание врз биологијата: Храна и енергетски резерви
- 2.8 Стандардни енталпии на образување
- 2.9 Температурна зависност на реакционите енталпии

Функции на состојбата и вистински диференцијали

- 2.10 Вистински и неистински диференцијали
- 2.11 Промени на внатрешната енергија
- 2.12 Џаул–Томсонов ефект

Листа на основните идеи

Прочитај дополнително

Дополнителна информација 2.1: Адијабатски процеси

Дополнителна информација 2.2: Врска меѓу топлинските капацитети

Прашања за дискусија

Задачи

Проблеми

Во ова поглавје се воведуваат некои основни концепти од термодинамиката. Акцент е ставен на запазувањето на енергијата (експерименталниот наод дека енергијата не може ниту да се создаде ниту да се уништи), по што се покажува како принципот за запазување на енергијата може да се употреби при разгледувањето на енергетските промени што ги придружуваат физичките и хемиските процеси. Голем дел од поглавјето е посветен на начините на кои системот може да разменува енергија со околината, преку работата што може да ја изврши или топлината што може да ја ослободи. Клучниот концепт е енталпијата која е многу корисно својство за следење на оддавањето (или примањето) на топлина во физичките процеси и хемиските реакции при константен притисок. Натаму се откриваат некои од предностите на термодинамиката покажувајќи како да се воспостават врски меѓу различните својства на системот. Ќе биде покажан еден мошне корисен аспект на термодинамиката, имено дека една величина може да се измери индиректно преку мерење на други величини и комбинирање на нивните вредности. Изведените релации овозможуваат да се дискутира и втечувањето на гасовите и да се воспостави врска меѓу топлинските капацитети на една супстанца, определени при различни услови.

Ослободувањето енергија може да се употреби да се обезбеди топлина, кога горивото гори во печка, да се создаде механичка работа, кога горивото гори во машина и да се создаде електрична работа, кога хемиска реакција „пумпа“ електрони низ електрично коло. Во хемијата се среќаваат реакции што може да се „впрегнат“ за да дадат топлина и работа, реакции при кои се ослободува енергија што се троши (честопати на штета на животната средина), ама при кои се добиваат неопходни продукти и реакции што се клучни за животните процеси. **Термодинамиката**, испитувањето на трансформациите на енергијата, овозможува сите овие работи да се дискутираат квантитативно и да се направат корисни предвидувања.

Основни концепти

Во физичката хемија, светот обично се дели на два дела: систем и негова околина. **Систем** е дел од светот за кој постои особен интерес. Тоа може да биде реакционен сад, машина, електрохемиски елемент, биолошка клетка итн. **Околината**, пак, вклучува сè што е надвор од системот; таму се вршат мерењата врз системот. Типот на системот зависи од карактеристиките на границите што го одделуваат од околината (Сл. 2.1). Доколку е можно супстанции (материја) да се разменуваат меѓу системот и околината, системот се класифицира како **отворен**. Ако не е можно супстанции да поминуваат низ границите, системот се класифицира како **затворен**. И отворените и затворените системи може да разменуваат енергија со нивната околина. На пример, еден затворен систем може да се експандира и на таков начин да подигне некаков товар во околината; тој може и да оддаде енергија со околината, ако таа се наоѓа на пониска температура.

Изолиран систем е затворен систем, што нема ниту механички ниту термички контакт со околината.

2.1 Работа, топлина и енергија*

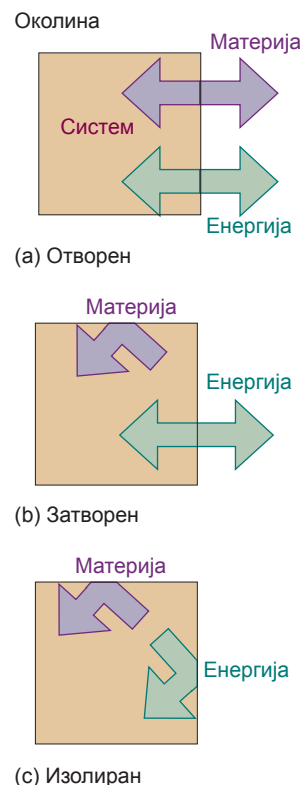
Фундаментално физичко својство во термодинамиката е работата: **работата** е во врска со поместување наспроти сила која се совладува. Да се изврши работа е еквивалентно на подигање тег некаде во околината. Пример за вршење работа е ширењето на гас кој турка клип и подига тег. Работа се врши и како резултат на хемиска реакција која доведува до протекување електрична струја низ отпорник, бидејќи истата струја би можело да биде пропуштена низ електромотор и употребена за да се подигне тег.

Енергијата на еден систем е неговата способност да врши работа. Кога ќе се изврши работа врз, во други околности, изолиран систем (на пример, при компресија на гас или при навиткување на еластична пружина), способноста на системот за вршење работа е зголемена; со други зборови енергијата на системот е зголемена. Кога системот врши работа (ако клипот се „ослободи“ или пружината се одвие), енергијата на системот се намалува, по што системот може да врши помалку работа отколку претходно.

Експериментите покажале дека енергијата на еден систем може да се измени и на друг начин, а не само преку работа. Кога енергијата на системот се менува како резултат на температурна разлика помеѓу системот и околината, се вели дека енергијата се трансформирала во **топлина**. Кога грејач ќе се потопи во чаша со вода (систем), способноста на системот да врши работа се зголемува затоа што топлата вода може да се употреби за вршење повеќе работа од исто количество студена. Не сите граници дозволуваат пренос на енергија, дури и ако постои температурна разлика меѓу системот и неговата околина.

Егзотермен процес е процес при кој на околината се оддава енергија во вид на топлина. Сите реакции на согорување се егзотермни. **Ендотермен процес**, пак, е процес во кој од околината се прима енергија во вид на топлина. Пример за ендотермен процес е испарувањето на вода. За да се избегне непотребно редене зборови, велиме дека при егзотермен процес енергијата се пренесува „како топлина“ во околината и дека при ендотермен процес енергијата се пренесува „како топлина“ од околината во системот. Секако, во ниту еден момент не смее да се заборави дека топлината е во врска со процес (пренос на енергија како резултат на температурна разлика), а не е ентитет. Ендотермен процес во дијатермички сад доведува до проток на енергија, во вид на топлина, кон системот. Егзотермен процес во сличен дијатермички сад, доведува до оддавање енергија, во вид на топлина, на околината. Кога ендотермен процес се одвива во адијабатски сад, резултатот е снижување на температурата на системот; егзотермен процес, пак, доведува до покачување на температурата. Овие карактеристики се сумирани на Сл. 2.2.

* Во овој Оддел имаше многу грешки и непрецизни формулации. Успеавме да поправиме еден дел од нив, за жал не сите (заб. прев.).

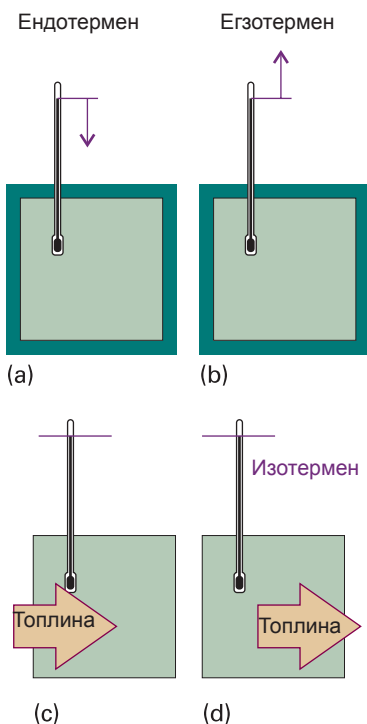


Слика 2.1 (а) Отворен систем може да разменува супстанции и енергија со неговата околина. (б) Затворен систем може да разменува енергија со околината, ама не и супстанции. (в) Изолиран систем не може да разменува ниту енергија ниту супстанции со неговата околина.

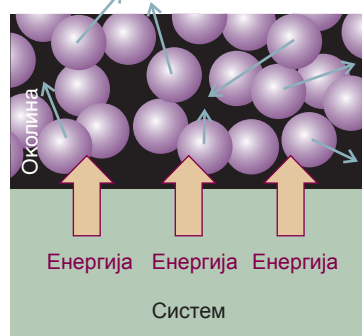
Молекуларна интерпретација 2.1 Топлина и работа

На „јазикот на молекулите“, загревањето е пренесување на енергија што е во врска со *несреден начин на движење*. Несредениот начин на движење на молекулите е наречен **термално движење**. Термалното движење на молекулите во потоплата околина ги поттикнува молекулите од постудениот систем да се движат „побурно“ и, како резултат, енергијата на системот се покачува. Кога системот ја загрева околината, молекулите од системот ги поттикнуваат молекулите од околината на термално движење (Сл. 2.3).

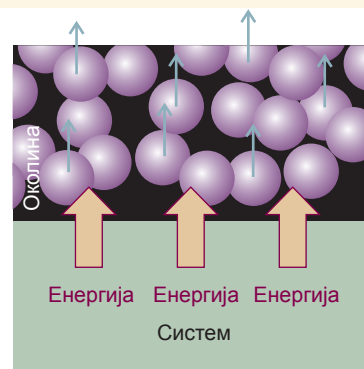
Како контраст, работата претставува пренос на енергија што е во врска со *средено движење* (Сл. 2.4). Кога тег ќе се подигне или ќе се спушти, сите негови атоми се движат на организиран начин (нагоре или надолу). Атомите во пружината се движат на среден начин, кога таа ќе се навие; електроните во електрично коло се движат



Слика 2.2 (а) Кога ендотермен процес се одвива во адијабатски систем, температурата се снижува; (б) ако процесот е екзотермен, температурата се покачува. (в) Кога ендотермен процес се одвива во дијатермички сад, енергија во вид на топлина доаѓа од околината и системот останува при иста температура. (д) Ако процесот е екзотермен, енергија во вид на топлина го напушта системот и процесот е изотермен.



Слика 2.3 Кога енергија се пренесува во околината во вид на топлина, преносот го поттикнува случајното движење на атомите од околината. Преносот на енергија од околината во системот настанува преку случајното движење (термалното движење) од околината.



Слика 2.4 Кога системот врши работа, тој поттикнува средено движење во околината. На пример, атомите прикажани тука може да бидат дел од некој товар што треба да се подигне. Среденото движење на атомите во тег што паѓа врши работа врз системот.

на среден начин кога електричната струја тече. Кога системот врши работа, тоа доведува до движење на атомите или електроните во околината на организиран начин. Слично, кога врз системот се врши работа, молекулите од околината се употребуваат за пренос на енергија кон системот на организиран начин, на пример, како што атомите од тегот се спуштаат или како што протекува струјата од електрони.

Разликата меѓу работа и топлина може да се направи во околината. Фактот дека тег што паѓа може да поттикне термално движење во системот не е релевантен за разликување на топлината и работата: работата се идентифицира како пренос на енергија преку организирано движење на атомите од околината, а топлината се идентифицира како пренос на енергија преку термалното движење во околината. При компресија на гас, на пример, се врши работа така што атомите од тегот што ја врши компресијата паѓаат на среден начин; но ефектот на клипот што навлегува во цилиндарот е да ги забрза молекулите од гасот до поголеми средни брзини. Со оглед на тоа што меѓумолекулските судири бргу ги усреднуваат насоките на движење, среденото движење на атомите од тегот, како краен резултат, го поттикнува термалното движење во гасот. Се набљудува паѓањето на тегот, среденото спуштање на неговите атоми и се вели дека е извршена работа, дури и кога тоа значи поттикнување на термално движење.

2.2 Внатрешна енергија

Во термодинамиката, вкупната енергија на системот се вика **внатрешна енергија**. Внатрешната енергија е вкупната кинетичка и потенцијална енергија на молекулите на системот (види Коментар 1.3 за дефиницијата на кинетичка и потенцијална енергија)¹. Со ΔU ќе биде означувана промената на внатрешната енергија кога системот трпи промена од почетната состојба i (англиски, initial) со внатрешна енергија U_i до крајна состојба f (англиски, final), со внатрешна енергија U_f :

$$\Delta U = U_f - U_i \quad [2.1]$$

¹ Внатрешната енергија не ја вклучува кинетичката енергија што е резултат на движење на системот во целина, на пример кинетичката енергија на Земјата при движење по орбита околу Сонцето.

Внатрешната енергија е **функција на состојбата**, во смисла на тоа дека нејзината вредност зависи само од моментната состојба на системот и е независна од тоа како системот дошол во таа состојба. Со други зборови, таа е функција од својствата што ја определуваат таа состојба на системот. Промената на било која од променливите на состојбата (на пример, притисокот) доведува до промена на внатрешната енергија. Внатрешната енергија е екстензивна величина. Фактот дека внатрешната енергија е функција на состојбата има далекусежни последици од клучно значење, како што ќе видиме во Одделот 2.10.

Внатрешната енергија, топлината и работата се мерат во истите единици, џул (J). Џулот, кој е наречен по научникот од деветнаесеттиот век Џ.П. Џаул/Џул (J.P. Joule), е дефиниран како

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

Еден џул е сосема мала единица за енергија: на пример, секое отчукување на човечкото срце троши енергија од околу 1 J. Промените на моларната внатрешна енергија се изразуваат, типично, во килоџули на мол (kJ mol^{-1}). Во употреба се и некои други единици за енергија, ама тие се повообичаени во области различни од термодинамиката. Така, 1 електронволт (1 eV) е дефиниран како кинетичка енергија што ја добива еден електрон при забрзување од состојба на мирување, по минување низ потенцијална разлика од 1 V; врската меѓу електронволти и џули е $1 \text{ eV} = 0,16 \text{ aJ}$ (каде $1 \text{ aJ} = 10^{-18} \text{ J}$). Многу процеси во хемијата имаат енергии од неколку електронволти. Така, енергијата за отстранување на електрон од атомот на натриум е блиска до 5 eV. Калориите и килокалориите се сè уште во употреба. Тековната дефиниција на калоријата преку џули е

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} \text{ точно}$$

Енергија од една калорија е достатна за да се покачи температурата на 1 g вода, за 1 °C.

Коментар 2.1

Екстензивно својство е својство што зависи од количеството супстанца во образецот.

Интензивно својство е својство што е независно од количеството супстанца. Два примера за екстензивни својства се масата и волуменот. Примери за интензивни својства се температурата, масената густина (масата поделена со волуменот) и притисокот.

Молекуларна интерпретација 2.2 Внатрешна енергија на гас

Една молекула има определен број на степени на слобода, даречеме – способноста да се движи транслаторно (движење на центарот на масата во просторот), да ротира околу центарот на масата или да вибрира (при што должините на врските и аглиите се менуваат). Многу физички и хемиски својства зависат од енергијата поврзана со секој од овие начини на движење (модови). На пример, една хемиска врска може да се раскине ако многу енергија се концентрира врз неа.

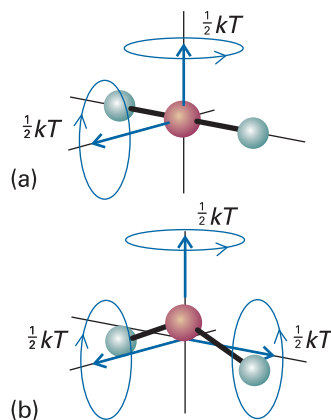
Теоремата за еквипартиција (рамномерна распределба) од класичната механика е корисен показател на средната енергија поврзана со секој од степените на слобода, кога образецот се наоѓа на температура T . Прво, треба да се знае дека „еден квадратен член“ на енергијата означува член (терм, придонес) што може да се изрази како квадрат на некоја променлива, да речеме на положбата или на брзината. На пример, кинетичката енергија на атом со маса m што се движи во просторот е

$$E_K = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

и така постојат три квадратни члена во изразот за неговата енергија. Теоремата за еквипартиција, во таков случај, тврди дека за множество од честички во термичка рамнотежа при температура T , *средната вредност на секој квадратен член на енергијата е еднаква и изнесува $\frac{1}{2}kT$* , каде k е Болцмановата (L. Boltzman) константа ($k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

Теоремата за еквипартиција е заклучок на класичната механика и е применлива само кога ефектите од квантирањето може да се пренебрегнат (види Поглавје 16 и Поглавје 17). На практика, таа може да се примени врз молекулските транслации и ротации, но не и врз вибрациите. При 25 °C, $\frac{1}{2}kT = 2 \text{ zJ}$ (каде $1 \text{ zJ} = 10^{-21} \text{ J}$), или околу 13 meV.

Според теоремата за еквипартиција, средната енергија на секој член во изразот е $\frac{1}{2}kT$. Според тоа, средната енергија на атомите е $\frac{3}{2}kT$ и вкупната енергија на гасот



Слика 2.5 Ротационите модови на молекулите и соодветните средни енергии при температура T . (а) Линеарна молекула може да ротира околу две оски, нормални на линијата што ги поврзува атомите. (б) Нелинеарна молекула може да ротира околу три нормални оски.

(со оглед на тоа што нема квадратни членови што се однесуваат на потенцијалната енергија) е $\frac{3}{2}NkT$, или $\frac{3}{2}nRT$ (затоа што $N = nN_A$ и $R = N_A k$ каде N е бројот на честички во системот, а n е количеството супстанца во него). Така, може да се напише

$$U_m = U_m(0) + \frac{3}{2}RT$$

каде $U_m(0)$ е моларната внатрешна енергија при $T = 0$, кога целото транслаторно движење престанува и единствениот придонес кон внатрешната енергија потекнува од внатрешната структура на атомот. Оваа равенка покажува дека внатрешната енергија на идеален гас расте линеарно со температурата. На 25°C , $\frac{3}{2}RT = 3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, па така транслаторното движење учествува со околу 4 kJ mol^{-1} во моларната внатрешна енергија на гасовит образец од атоми или молекули (останатиот удел е во врска со внатрешната структура на атомите и молекулите).

Кога гасот се состои од полиатомски молекули, треба да се земе предвид ефектот од ротациите и вибрациите. Линеарна молекула, како N_2 или CO_2 , може да ротира околу две оски нормални на линијата што ги поврзува атомите (Сл. 2.5), па таа има два ротациони начина на движење и секој учествува со по еден член $\frac{1}{2}kT$ во внатрешната енергија. Според тоа, средната ротациона енергија е kT и ротациониот удел во моларната внатрешна енергија е RT . Собирајќи ги транслационите и ротационите удели, се добива

$$U_m = U_m(0) + \frac{5}{2}RT \quad (\text{линеарни молекули, само транслации и ротации})$$

Нелинеарна молекула, како CH_4 или вода, може да ротира околу три оски и, повторно, во внатрешната енергија секој начин на движење учествува со по еден член $\frac{1}{2}kT$. Така, средната ротациона енергија изнесува $\frac{3}{2}kT$, а ротациониот удел во моларната внатрешна енергија изнесува $\frac{3}{2}RT$. Значи,

$$U_m = U_m(0) + 3RT \quad (\text{нелинеарни молекули, само транслации и ротации})$$

Во ваков случај внатрешната енергија расте двојно побрзо со температурата, во споредба со внатрешната енергија на едноатомски гас.

Внатрешната енергија на молекули што заемно дејствуваат во кондензирана фаза има и удел од потенцијалната енергија на нивната интеракција. Не постои едноставен израз што во општ случај би можел да биде наведен за ова. И покрај тоа, клучната работа од молекуларна гледна точка е дека при покачување на температурата внатрешната енергија се зголемува поради повисокиот степен на ексцитација на различните начини на движење.

Експериментално било најдено дека внатрешната енергија на еден систем може да се зголеми или со вршење работа врз системот или при негово загревање. Додека ние можеме да знаеме на кој начин дошло до пренос на енергија (затоа што можеме да го видиме тегот како се подигнал или се спуштил во околината, укажувајќи на пренос на енергија со вршење работа; или да видиме како парче мраз се стопило, укажувајќи на пренос на енергија во вид на топлина), системот е „слеп“ во однос на начинот кој бил употребен. *Топлината и работата се еквивалентни начини за менување на внатрешната енергија на системот.* Системот е како банка: прифаќа депозити во било која валута, ама ги складира како внатрешна енергија. Најдено е, исто така експериментално, дека ако системот биде изолиран од неговата околина, не може да дојде до промена на внатрешната енергија. Овој заклучок од набљудувањата е денес познат како **Прв принцип на термодинамиката** и може да се формулира како:

Внатрешната енергија на изолиран систем е константна.

Не е можно системот да се употреби за да изврши работа, да се остави изолиран еден месец, а потоа да се очекува дека тој се вратил во почетната состојба, подготвен повторно да ја изврши истата работа. Последица на ова својство е дека никогаш не бил

конструиран *perpetuum mobile* (машина што врши работа без да троши гориво или некој друг извор на енергија).

Овие забелешки може да се сумираат на следниов начин: ако со w ја означиме работата извршена врз системот, со q ја означиме енергијата пренесена врз системот во вид на топлина и со ΔU резултантната промена на внатрешната енергија, тогаш следува дека

$$\Delta U = q + w \quad (2.2)$$

Равенката 2.2 е математичката формулација на Првиот принцип, бидејќи ги сумира еквивалентноста меѓу топлината и работата и фактот дека внатрешната енергија е константна за изолиран систем (за кој $q = 0$ и $w = 0$). Равенката тврди дека промената на внатрешната енергија за затворен систем е еднаква на енергијата што, како топлина или работа, минува низ границите на системот. Во неа е употребена конвенција од гледната точка на системот, во која $w > 0$ или $q > 0$ ако енергија се доведува во системот како работа или топлина и $w < 0$ или $q < 0$ ако енергија се оддава од системот како работа или топлина. Со други зборови, го разгледуваме протокот на енергија како работа или топлина од гледиште на системот.

Илустрација 2.1 Конвенција за знаците во термодинамиката

Ако еден електромотор произведува 15 kJ енергија во секунда и има загуба од 2 kJ како топлина предадена на околината, тогаш промената на внатрешната енергија на моторот во секоја секунда изнесува

$$\Delta U = -2 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = -17 \text{ kJ}$$

Претпостави дека при навивање на пружина, е извршена работа од 100 J врз пружината, ама 15 J „избегале“ во околината во вид на топлина. Промената на внатрешната енергија на пружината е

$$\Delta U = +100 \text{ J} - 15 \text{ J} = +85 \text{ J}$$

2.3 Работа при експанзија

Сега може да се отвори пат кон ефикасни методи за пресметки, свртувајќи го вниманието кон бесконечно малите промени на состојбата (на пример, бесконечно мала промена на температурата) и бесконечно малите промени на внатрешната енергија dU . Тогаш, ако работата извршена врз системот е dw , а енергијата доведена како топлина е dq , наместо равенката 2.2 ќе важи

$$dU = dq + dw \quad (2.3)$$

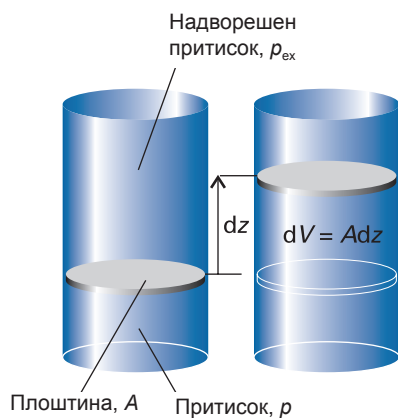
За да се употреби ова равенство, неопходно е да се најде врската помеѓу dq , dw и она што се случува во околината.

Дискусијата ќе започне со **работа при експанзија** (работа на ширење), работата што се појавува за сметка на промена на волуменот. Овој вид работа ја вклучува работата извршена од гас при негова експанзија (при ова атмосферата „се повлекува“ пред гасот). Голем број хемиски реакции доведуваат до создавање или трошење гасови (на пример, пиролизата на калциум карбонат или согорувањето на октан) и термодинамичките карактеристики на реакцијата зависат од работата што при ова може да се изврши. Терминот „работа при експанзија“ вклучува и работа поврзана со негативна промена на волуменот, односно компресија.

(а) Општ израз за работата

Пресметувањето на работата при експанзија започнува со дефиницијата од физиката, каде стои дека работата потребна да се помести некој предмет на растојание dz кон спротивно насочена сила со интензитет F е

$$dw = -Fdz \quad [2.4]$$



Слика 2.6 Кога клипот со плошина A ќе се помести за растојание dz , тој образува волумен $dV = Adz$. Надворешниот притисок p_{ex} е еквивалентен на тег што притиска врз клипот, а спротивставената сила е еднаква на $F = p_{\text{ex}}A$.

Негативниот знак кажува дека кога системот поместува предмет кон спротивно насочена сила, внатрешната енергија на системот што врши работа се намалува. Сега ќе обрнеме внимание на цртежот на Сл. 2.6, на кој еден од сидовите на системот е клип со занемарлива маса[‡], занемарливо триење, голема цврстина, плошина на напречен пресек A и таков што совршено се вклопува („пасува“) во цилиндарот. Ако надворешниот притисок е p_{ex} , големината на силата што дејствува на надворешната плошина на клипот е $F = p_{\text{ex}}A$. Кога системот се експандира за растојание dz наспроти надворешниот притисок p_{ex} , следува дека извршената работа е $dw = -p_{\text{ex}}Adz$. Но, Adz е промената на волуменот, dV , во процесот на експанзија. Така, работата извршена при експанзија на системот за dV наспроти притисок p_{ex} е

$$dw = -p_{\text{ex}}dV \quad (2.5)$$

За да се пресмета целокупната работа што се врши кога волуменот се менува од V_i до V_f , треба да се интегрира овој израз во граници од почетниот до крајниот волумен:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV \quad (2.6)$$

Силата што дејствува на клипот, $p_{\text{ex}}A$, е еквивалентна на тег што се подига при експанзијата на системот.

Ако, пак, системот се компримира, тогаш истиот тег се спушта во околината и равенката 2.6 сè уште може да се употреби, но сега $V_f < V_i$. Важно е да се забележи дека сè уште надворешниот притисок е оној што ја определува големината на работата. Овој, по малку конфузен, заклучок изгледа како да не е во согласност со фактот дека гасот *внатре* во садот се спротивставува на компресијата. Сепак, при компресија на гас, можноста на *околината* да врши работа е сведена на работата определена со тегот што се спушта, па се работи за последнава енергија што се пренесува врз системот.

Други видови работа (на пример, електрична работа) што ќе ги викаме или **неекспанзионa работа** или **дополнителна работа**, имаат слични изрази и секој од нив е производ на еден интензивен множител (притисокот, на пример) и еден екстензивен множител (промената на волуменот). Некои од нив се прегледно прикажани во Табела 2.1. За сега ќе продолжиме со работата поврзана со промена на волуменот, работата при експанзија, за да видиме што може да се добие од равенките 2.5 и 2.6.

(b) Слободна експанзија

Под слободна експанзија се подразбира експанзија при непостоење на спротивставена сила. До неа доаѓа кога $p_{\text{ex}} = 0$. Според равенката 2.5, $dw = 0$ во секој стадиум на експанзијата. Така, сè на сè:

$$\text{Слободна експанзија:} \quad w = 0 \quad (2.7)$$

Табела 2.1 Различни видови работа*

Вид работа	dw	Коментари	Единици†
Експанзија	$-p_{\text{ex}}dV$	p_{ex} е надворешниот притисок dV е промената на волуменот	Pa m^3
Површинска експанзија	$\gamma d\sigma$	γ е површинскиот напон $d\sigma$ е промената на површината	N m^{-1} m^2
Истегнување	$f dl$	f е напрегањето dl е промената на должината	N m
Електрична	ϕdQ	ϕ е електричниот потенцијал dQ е промената на полнежот	V C

* Во општ случај работата извршена врз системот може да се прикаже во обликот $dw = -Fdz$, каде F е „воопштена сила“, а dz е „воопштено поместување“.

† За работа во џули (J). Обрни внимание дека $1 \text{ N m} = 1 \text{ J}$ и $1 \text{ V C} = 1 \text{ J}$.

‡ Овој услов (занемарлива маса на клипот) не е неопходен, доколку скицата се ротира за 90° , па движењето да стане хоризонтално (заб. прев.).

Со други зборови, при слободна експанзија не се врши никаква работа. Ваква експанзија постои кога системот се експандира во вакуум.

(с) Експанзија наспроти константен притисок

Ќе претпоставиме сега дека надворешниот притисок е константен за време на експанзијата. На пример, клипот може да биде притискан од атмосферата, која ќе врши ист притисок за време на експанзијата. Хемиски пример за ова е експанзијата на гас што се образува при хемиска реакција. Равенката 2.6, може да се реши со извлекување на константниот притисок p_{ex} пред интегралот:

$$w = -p_{\text{ex}} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{\text{ex}}(V_f - V_i)$$

Според тоа, ако ја напишеме промената на волуменот како $\Delta V = V_f - V_i$,

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V \quad (2.8)$$

Овој резултат е графички илустриран на Сл. 2.7, каде е употребен фактот дека интегралот може да се интерпретира како плоштина. Големината на w , означена со $|w|$, е еднаква на плоштината под хоризонталната линија при $p = p_{\text{ex}}$, што лежи помеѓу почетниот и крајниот волумен. p, V -графикот употребен при пресметувањето на работата при експанзија е наречен **индикаторски дијаграм**; Џејмс Вот (James Watt) бил првиот што го употребил за да укаже (= индицира; англ. indicate; заб. прев.) на карактеристиките во работата на неговата парна машина.

(д) Реверзибилна експанзија

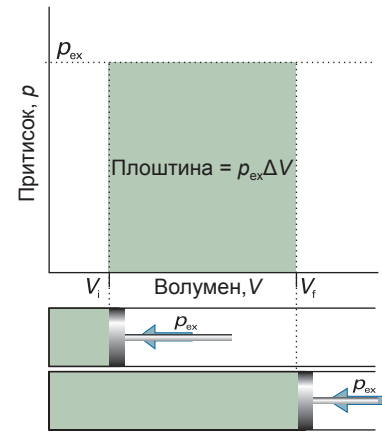
Во термодинамиката **реверзибилна промена** означува промена што може да се врши и во обратната насока, со само бесконечно мала модификација на променливите. Клучниот збор „бесконечно мала“ го прецизира секојдневното значење на зборот „реверзибилен“ како нешто што може да си ја измени насоката. Велиме дека системот е во **рамнотежа** со околината ако бесконечно мала промена на условите во обратната насока, доведува до обратни промени на состојбата. Еден пример за реверзибилност што веќе беше спомнат е термичката рамнотежа на два система при иста температура. Преносот на енергија како топлина помеѓу овие два система е реверзибилен затоа што, ако температурата на било кој систем се снижи бесконечно малку, тогаш енергијата ќе се пренесува кон системот со пониска температура. Ако пак температурата на било кој систем се покачи бесконечно малку, тогаш енергијата ќе го напушта потоплиот систем.

Ќе претпоставиме дека еден гас со клип е затворен во цилиндар и дека надворешниот притисок, p_{ex} , е избран така што да биде еднаков со притисокот, p , на затворениот гас. Ваквиот систем е во механичка рамнотежа со својата околина (како што е илустрирано во Одделот 1.1) бидејќи бесконечно мала промена на надворешниот притисок во било која насока предизвикува промени на волуменот во обратната насока. Ако надворешниот притисок се намали бесконечно малку, тогаш гасот малку ќе се експандира. Ако надворешниот притисок се зголеми бесконечно малку тогаш гасот малку ќе се контрахира. Во обата случаја, промената е реверзибилна во термодинамичка смисла. Ако, од друга страна, надворешниот притисок се разликува мерливо од внатрешниот притисок, тогаш бесконечно малата промена на p_{ex} нема да го намали надворешниот притисок под вредноста на притисокот на гасот и нема да ја измени насоката на процесот. Сега системот не е во механичка рамнотежа со својата околина и експанзијата е термодинамички иреверзибилна.

За да се постигне реверзибилна експанзија, се избира p_{ex} да биде еднаков на p во секој момент на експанзијата. На практика оваа еднаквост би се постигнала со постепено отстранување на тегови од клипот, така што надолната сила поради теговите да биде секогаш усогласена со нагорната сила поради притисокот на гасот. Кога ќе се избере $p_{\text{ex}} = p$, равенката 2.5 го добива обликот

$$dw = -p_{\text{ex}} dV = -p dV \quad (2.9)_{\text{rev}}$$

(Равенките валидни само за реверзибилни процеси се означени со долен индекс rev.) Иако во изразот за работата фигурира притисокот во системот, тоа е така само затоа што

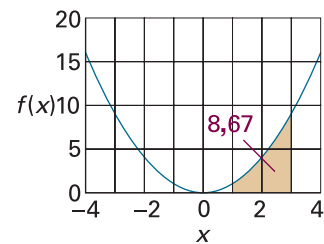


Слика 2.7 Работата извршена од гас што се експандира наспроти константен надворешен притисок, p_{ex} , е еднаква на засенчената плоштина во овој пример на индикаторски дијаграм.

Коментар 2.2

Вредноста на интегралот $\int_a^b f(x) dx$ е еднаква на плоштината под графикот на функцијата $f(x)$, помеѓу $x = a$ и $x = b$. На пример, плоштината под кривата $f(x) = x^2$ прикажана на илустрацијата, што лежи меѓу $x = 1$ и $x = 3$ изнесува

$$\int_1^3 x^2 dx = \left(\frac{1}{3} x^3 + \text{const} \right) \Big|_1^3 = \frac{1}{3} (3^3 - 1^3) = \frac{26}{3} \approx 8,67$$



p_{ex} е избрано да биде еднакво на p за да се обезбеди реверзибилност. Вкупната работа при реверзибилна експанзија е, според тоа

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (2.10)_{\text{rev}}$$

Интегралот може да се пресмета доколку е позната зависноста на притисокот на затворениот гас од волуменот. Равенката 2.10 е врската со материјалот обработен во Поглавје 1, затоа што, ако е позната равенката на состојбата на гасот, тогаш p може да се изрази преку V и интегралот да се реши.

(е) Изотермна реверзибилна експанзија

Да разгледаме изотермна реверзибилна експанзија на идеален гас. Со термички контакт на системот со околината (да речеме, со резервоар со константна температура) овозможено е експанзијата да биде изотермна. Бидејќи равенката на состојбата е $pV = nRT$, познато е дека во секој момент $p = nRT/V$, каде V е волуменот во тој момент на експанзијата. Температурата T е константна при изотермна експанзија, па така T (заедно со n и R) може да се извлече пред интегралот. Следува дека работата при реверзибилна изотермна експанзија на идеален гас од V_i до V_f при температура T е

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2.11)_{\text{rev}}^{\circ}$$

Кога крајниот волумен е поголем од почетниот, како при експанзија, логаритмот во рав. 2.11 е позитивен, па $w < 0$. Во ваков случај системот извршил работа врз околината и како резултат на тоа внатрешната енергија на системот се намалила². Равенките покажуваат и дека за даден сооднос на волумените*, поголема е работата при повисока температура. Имено, поголемиот притисок на затворениот гас бара и повисок спротивен притисок, за да се обезбеди реверзибилност.

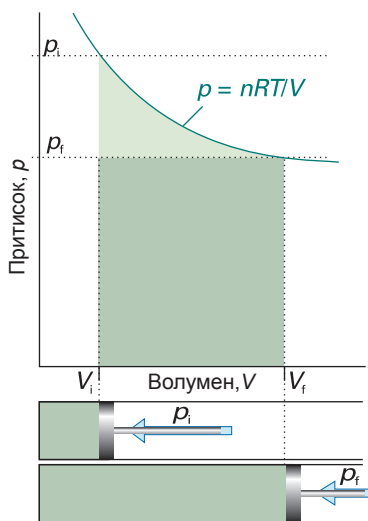
Резултатот од пресметката може да се прикаже на индикаторски дијаграм, затоа што големината на извршената работа е бројно еднаква на плоштината под изотермата $p = nRT/V$ (Сл. 2.8). На истиот дијаграм е прикажана и правоаголна плоштина добиена за иреверзибилна експанзија наспроти константен надворешен притисок избран така што да има иста вредност со крајната вредност на притисокот достигнат при изотермната реверзибилна експанзија. Повеќе работа се добива при реверзибилна експанзија (плоштината, по апсолутна вредност, е поголема, но е негативна), затоа што усогласувањето на надворешниот и внатрешниот притисок во секој момент од процесот обезбедува дека ниту делче од „движечката сила“ не е напразно изгубено. Не може да се добие повеќе работа отколку при реверзибилен процес, затоа што зголемувањето на притисокот, дури и бесконечно мало, во било кој момент доведува до компресија. Од дискусијата може да се заклучи дека, бидејќи дел од „движечката сила“ се губи при $p > p_{\text{ex}}$, максималната можна работа (за систем што работи меѓу определени почетна и крајна состојба и што минува по определен пат) се добива кога промената се одвива реверзибилно.

На ваков начин е воведена врската меѓу реверзибилноста и максималната работа, за специјалниот случај на идеален гас што врши експанзија. Подоцна (во Одделот 3.5) ќе биде покажано дека ова важи за сите супстанции и за сите видови работа.

Коментар 2.3

Еден интеграл што често се појавува во термодинамиката е

$$\int_a^b \frac{1}{x} dx = (\ln x + \text{const}) \Big|_a^b = \ln \frac{b}{a}$$



Слика 2.8 Работата извршена од идеален гас при негова изотермна реверзибилна експанзија е еднаква на плоштината под изотермата $p = nRT/V$. Работата извршена при иреверзибилна експанзија наспроти еднаков краен притисок е еднаква на правоаголната плоштина, што е прикажана малку затемнето. Забележи дека реверзибилната работа е поголема (по апсолутна вредност; заб. прев.) од иреверзибилната.



Истражувачка активност

Пресметај ја работата при изотермна реверзибилна експанзија на $1,0 \text{ mol CO}_2(\text{g})$ на 298 K од $1,0 \text{ m}^3$ до $3,0 \text{ m}^3$, при претпоставка дека гасот се покорува на Ван дер Валсовата равенка на состојбата.

Пример 2.1 Пресметување на работата при добивање гас

Пресметај ја работата извршена кога 50 g железо реагираат со хлороводородна киселина во (а) затворен сад со константен волумен, (б) отворена чаша на $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

² Подоцна ќе биде покажано дека постои компензирачки дотур на енергија во вид на топлина, така што при изотермна експанзија на идеален гас внатрешната енергија, севкупно гледано, е константна.

* Во изворниот текст пишува погрешно „за дадена промена на волуменот“ (заб. прев.).

Метод Треба да се оцени големината на промената на волуменот, па тогаш да се изведе заклучок како се одвива процесот. Ако нема промена на волуменот, нема ниту работа при експанзија, иако процесот се одвива. Ако системот се експандира наспроти константен надворешен притисок, работата може да се пресмета од рав. 2.8. Едно општо својство на процесите при кои кондензирана фаза се менува во гас е дека волуменот на кондензираната фаза обично може да се пренебрегне во однос на волуменот на гасот што се создава.

Одговор Во (а) волуменот не може да се измени, па нема ниту работа при експанзија и $w = 0$. Во (б) гасот ја потиснува атмосферата, па според тоа $w = -p_{\text{ex}}\Delta V$. Почетниот волумен може да се пренебрегне бидејќи крајниот волумен (по ослободувањето на гасот) е многу поголем, па така $\Delta V = V_f - V_i \approx V_f = nRT/p_{\text{ex}}$, каде n е количеството на издвоениот водород. Според тоа

$$w = -p_{\text{ex}}\Delta V \approx -p_{\text{ex}} \times \frac{nRT}{p_{\text{ex}}} = -nRT$$

Бидејќи реакцијата е $\text{Fe(s)} + 2\text{HCl(aq)} \rightarrow \text{FeCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$, познато е дека се генерира 1 mol H_2 кога ќе изреагира 1 mol Fe и n може да се земе како количеството на атоми од Fe што реагираат*. Бидејќи моларната маса на железото е $55,85 \text{ g mol}^{-1}$, следува дека

$$w \approx -\frac{50 \text{ g}}{55,85 \text{ g mol}^{-1}} \times (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \approx -2,2 \text{ kJ}$$

Системот (реакционата смеса) врши 2,2 kJ работа потиснувајќи ја атмосферата. Забележи дека (за овој систем од идеален гас) големината на надворешниот притисок нема влијание врз крајниот резултат: колку помал е притисокот, толку е поголем волуменот на гасот, па двата ефекта се поништуваат.

Тест за самопроверка 2.1 Пресметај ја работата при експанзија што се врши при целосна електролиза на 50 g вода при константен притисок и при температура од 25°C .
[−10 kJ]

2.4 Размени на топлина

Општо земено, промената на внатрешната енергија на еден систем е

$$dU = dq + dw_{\text{exp}} + dw_e \quad (2.12)$$

каде dw_e е дополнителната работа (индексот „e“ стои за „екстра“) во однос на работата при експанзија, dw_{exp} . На пример, dw_e може да биде електрична работа при протекување струја низ некакво коло. Систем во кој волуменот се одржува константен не може да врши работа при експанзија, па така $dw_{\text{exp}} = 0$. Доколку системот не може да врши ниту друг вид работа (на пример, доколку не се работи за електрохемиски елемент поврзан со електромотор), тогаш и $dw_e = 0$. При овие околности

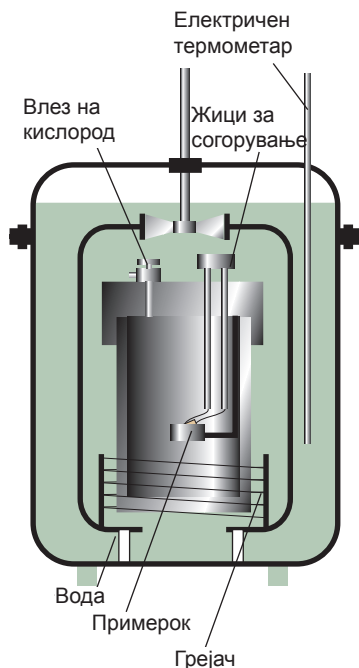
$$dU = dq \quad (\text{при константен волумен, без дополнителна работа}) \quad (2.13a)$$

Оваа релација може да се напише $dU = dq_V$, каде индексот укажува на промена при константен волумен. За мерливо голема промена,

$$\Delta U = q_V \quad (2.13b)$$

Следува дека, мерејќи ја енергијата што се доведува во вид на топлина ($q > 0$), или се оддава во вид на топлина ($q < 0$) од систем со константен волумен, кога неговата состојба се менува, всушност се мери промената на неговата внатрешна енергија.

* Во денешно време, на начинот на поставување на задачите и начинот на размислување, од методско–дидактичка гледна точка, може да се стават сериозни забелешки, без оглед на тоа што крајниот резултат е идентичен со оној на коректно поставената задача (заб. прев.).



Слика 2.9 Калориметарска бомба со константен волумен. „Бомбата“ е централниот сад кој е достапно јак за да издржи високи притисоци. Калориметар (за кој мора да биде познат топлинскиот капацитет) е целиот уред покажан на сликата. За да се обезбеди адијабатичност, калориметарот е потопен во водна бања со температура која, во секој момент на согорувањето, континуирано се прилагодува на онаа на калориметарот.

Коментар 2.4

Електричниот полнеж се мери во *кулони*, C . Движењето на полнежи доведува до електрична струја, I , мерена во кулони во секунда или *ампери*, A , каде $1 A = 1 C s^{-1}$. Ако константна струја I тече преку потенцијална разлика $\mathcal{V}$ (мерена во волти, V), вкупната енергија доведена во интервал t е

$$\text{Доведена енергија} = I \mathcal{V} t$$

Бидејќи $1 A V s = 1 (C s^{-1}) V s = 1 C V = 1 J$, енергијата се добива во џули, ако струјата се мери во ампери, потенцијалната разлика во волти и времето во секунди. Електричната моќност P може да се напише како

$$P = (\text{довед. енерг.})/(\text{врем. интервал}) = I \mathcal{V} t/t = I \mathcal{V}$$

(а) Калориметрија

Калориметрија е испитување на преносот на топлина во текот на физичките и хемиските процеси. **Калориметар** е уред за мерење на енергијата пренесена како топлина. Највообичаен уред за мерење на ΔU е т.н. **адијабатска калориметарска бомба** (Сл. 2.9). Процесот што сакаме да го испитуваме – тоа може да биде хемиска реакција – е инициран во садот со константен волумен, „бомбата“. Бомбата е потопена во водна бања (резервоар) со вода што циркулира и целиот уред се вика калориметар. И самиот калориметар е потопен во надворешна водна бања. Водата во калориметарот и во надворешната водна бања се дотеруваат да бидат на иста температура. Ваквиот склоп обезбедува дека не постојат нето загуби на топлина од калориметарот во околината (бањата), така што калориметарот е адијабатски.

Промената на температурата, ΔT , на калориметарот е пропорционална на топлината ослободена или апсорбирана при реакцијата. Така, мерејќи ја ΔT може да се определи q_V , а од таму да се најде ΔU . Конверзијата на ΔT во q_V најдобро се остварува со калибрирање на калориметарот, употребувајќи процес со познат енергетски ефект и определувајќи ја **константата на калориметарот**, константата C во равенката

$$q = C \Delta T \quad (2.14a)$$

Константата на калориметарот може да се мери електрично, со пропуштање низ грејач на константна струја, I , од извор со позната потенцијална разлика, $\mathcal{V}$, за определен (познат) временски период, t , при што

$$q = I \mathcal{V} t \quad (2.14b)$$

Алтернативно, C може да се определи со согорување определена маса супстанца (често се употребува бензоева киселина) што има познат топлински ефект. При познато C , лесно е да се интерпретира забележаното покачување на температурата како ослободување топлина.

Илустрација 2.2 Калибрирање на калориметарот

Ако се пропушти струја од 10,0 A од извор со 12 V за 300 s, тогаш од рав. 2.14b енергијата доведена во вид на топлина е

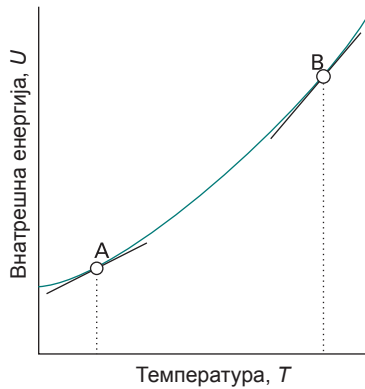
$$q = (10,0 A) \times (12 V) \times (300 s) = 3,6 \times 10^4 A V s = 36 kJ$$

бидејќи $1 A V s = 1 J$. Ако забележениот пораст на температурата изнесува 5,5 K, тогаш константата на калориметарот е $C = (36 kJ)/(5,5 K) = 6,5 kJ K^{-1}$.

(b) Топлински капацитет

Внатрешната енергија на една супстанца се зголемува кога температурата се покачува. Зголемувањето зависи од условите под кои се случува загревањето. Засага ќе сметаме дека образецот е затворен во сад со константен волумен. Ако внатрешната енергија се изрази како функција од температурата, може да се добие крива слична на онаа прикажана на Сл. 2.10. Наклонот на тангентата на кривата при било која температура се вика **топлински капацитет** на системот при таа температура. **Топлинскиот капацитет при константен волумен** е означен со C_V и формално се дефинира како³

³ Ако системот може да си го измени составот, неопходно е да се прави разлика меѓу вредностите на C_V при рамнотежа и вредностите на C_V при фиксен состав. Сè што е кажано во ова поглавје се однесува на една супстанца, така што последнава компликација може и да се пренебрегне.



Слика 2.10 Внатрешната енергија на еден систем се зголемува при покачување на температурата. Графикот ја покажува оваа зависност кога системот се загрева при константен волумен. Наклонот на тангентата на кривата при било која температура го дава топлинскиот капацитет при константен волумен на таа температура. Забележи дека, за системот на илустрацијата, топлинскиот капацитет е поголем во B отколку во A.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [2.15]$$

Во овој случај, внатрешната енергија зависи од температурата и од волуменот на образецот, но од интерес ќе биде само зависноста од температурата, затоа што волуменот е константен (Сл. 2.11).

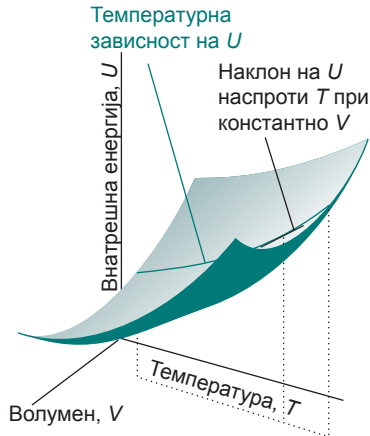
Илустрација 2.3 Проценка на топлинскиот капацитет при константен волумен

Топлинскиот капацитет на идеален едноатомски гас може да се пресмета со замена на изразот за внатрешната енергија од *Молекуларна интeрпoлaциjа 2.2*. Таму беше покажано дека $U_m = U_m(0) + RT$, па од рав. 2.15

$$C_{V,m} = \frac{\partial}{\partial T} (U_m(0) + \frac{3}{2}RT) = \frac{3}{2}R$$

Нумеричката вредност е $12,47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Топлинските капацитети се екстензивни својства: на пример, 100 g вода има 100 пати поголем топлински капацитет од 1 g вода (и, според тоа, потребно е да се доведе 100 пати повеќе енергија во вид на топлина, за да се постигне исто покачување на температурата). **Моларниот топлински капацитет при константен волумен**, $C_{V,m} = C_V/n$, е топлинскиот капацитет за еден мол определена супстанца и е интензивно својство (впрочем, сите моларни величини се интензивни). Типичните вредности на $C_{V,m}$ за полиатомски гасови се блиски до $25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. При некои примени корисно е да се знае **специфичниот топлински капацитет** (понеформално, „специфичната топлина“) на дадена супстанца. Тоа е количник од топлинскиот капацитет на образецот и неговата маса, обично изразена во грамови: $C_{V,s} = C_V/m$. Специфичниот топлински капацитет на водата при собна температура е околу $4 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Во општ случај, топлинските капацитети зависат од температурата и се намалуваат при ниски температури. Сепак,



Слика 2.11 Внатрешната енергија на еден систем зависи од температурата и волуменот, да речеме како што е показано на површината на сликата. Зависноста на внатрешната енергија од температурата, при определен константен волумен е дадена со кривата што е паралелна со T . Наклонот на оваа крива во било која точка е еднаков на парцијалниот извод $(\partial U / \partial T)_V$.

Коментар 2.5

Парцијалниот диференцијален оператор $(\partial z / \partial x)_y$ значи да се пресмета прв извод од $z(x,y)$ во однос на x . На пример, ако $z(x,y) = x^2y$, тогаш

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial [x^2y]}{\partial x} \right)_y = y \frac{dx^2}{dx} = 2yx$$

Преглед на парцијалните изводи е даден во Додаток 2.

во мал температурен интервал на и над собната температура, промената на топлинските капацитети е сосема мала и за приближни пресметки топлинските капацитети може да се сметаат како речиси независни од температурата.

Топлинскиот капацитет се употребува како врска меѓу промената на внатрешната енергија и промената на температурата во систем со константен волумен. Од рав. 2.15 следува дека

$$dU = C_V dT \quad (\text{при константен волумен}) \quad (2.16a)$$

Значи, при константен волумен, бесконечно мала промена на температурата доведува до бесконечно мала промена на внатрешната енергија, а константата на пропорционалност е C_V . Ако топлинскиот капацитет е независен од температурата во даден интервал на температури што се од интерес, мерливата промена на температурата, ΔT , доведува до мерлива промена* на внатрешната енергија, каде

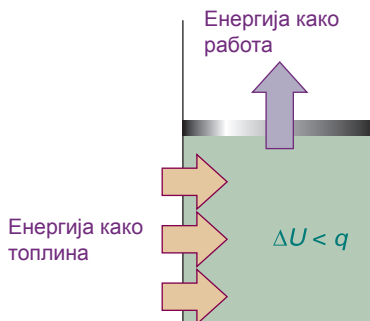
$$\Delta U = C_V \Delta T \quad (\text{при константен волумен}) \quad (2.16b)$$

Бидејќи промената на внатрешната енергија може да се идентифицира со топлината доведена/одведена при константен волумен (рав. 2.13b) последната равенка може да се напише и вака:

$$q_V = C_V \Delta T \quad (2.17)$$

Ова равенство овозможува едноставен начин за мерење на топлинските капацитети на даден образец: определено количество енергија се предава на образецот како топлина (да речеме со електрично загревање) и се мери промената на температурата. Количникот на енергијата предадена како топлина и од неа предизвиканото покачување на температурата ($q_V/\Delta T$) е топлинскиот капацитет на образецот, при константен волумен.

Голем топлински капацитет значи дека, за дадено количество енергија предадено како топлина, ќе има само мало покачување на температурата (образецот има голем капацитет за топлина). Бесконечно голем топлински капацитет значи дека нема да има пораст на температурата, независно колку енергија е предадена во вид на топлина. При фазен премин (фазна претворба), на пример, при точката на вриење на водата, температурата на супстанцата не се покачува при доведување енергија во вид на топлина: енергијата е употребена за да се овозможи ендотермниот премин, во случајов испарувањето на водата, а не покачувањето на температурата. Така, на температурата на фазниот премин†, топлинскиот капацитет на образецот е бесконечно голем. Својствата на топлинските капацитети блиску до фазните премини поцелосно се обработуваат во Оддел 4.7.



Слика 2.12 Кога еден систем е изложен на константен притисок и има слобода да си го менува волуменот, дел од доведената енергија во вид на топлина може да се врати во околината како работа. Во таков случај, промената на внатрешната енергија е помала отколку енергијата доведена како топлина.

2.5 Енталпија

Промената на внатрешната енергија не е еднаква на пренесеното количество топлина ако системот може да си го менува волуменот. При овие услови дел од енергијата предадена на системот како топлина се враќа во околината во вид на работа при експанзија (Сл. 2.12), така што dU е помало од dq . Од друга страна, може да се покаже дека во ваков случај енергијата доведена како топлина при константен притисок е еднаква на промената на едно друго термодинамичко својство на системот, енталпијата.

(а) Дефиниција на енталпијата

Енталпијата, H , е дефинирана како

$$H = U + pV \quad (2.18)$$

каде p е притисокот во системот, а V е неговиот волумен. Бидејќи U , p и V се сите функции на состојбата, енталпијата е, исто така, функција на состојбата. Како што е вистина за било која функција на состојбата, промената на енталпијата, ΔH , помеѓу било која двојка почетни и крајни состојби не зависи од патот по кој се стигнало до состојбата.

* Во оригиналот стои **пораст**, што не е точно во секој случај (заб. прев.).

† Ова важи само во случај на т.н. **фазни премини од прв ред** (заб. прев.).

Иако дефиницијата на енталпијата може да изгледа произволно, величината има важни импликации во термохемијата. На пример, може да се покаже во следната *Аргументација* дека рав. 2.18 укажува оти *промената на енталпијата е еднаква на енергијата доведена како топлина при константен притисок* (доколку системот не врши дополнителна работа):

$$dH = dq \quad (\text{при константен притисок, без дополнителна работа}) \quad (2.19a)$$

За мерлива промена,

$$\Delta H = q_p \quad (2.19b)$$

Аргументација 2.1 Равенството $\Delta H = q_p$

При една општа бесконечно мала промена на системот, U се менува во $U + dU$, p се менува во $p + dp$ и V се менува во $V + dV$, така што од дефиницијата во рав. 2.18, H се менува од $U + pV$ во

$$H + dH = (U + dU) + (p + dp)(V + dV) = U + dU + pV + pdV + Vdp + dpdV$$

Последниот член е производ од две бесконечно мали величини, па затоа може да се пренебрегне. Како резултат на тоа, по идентифицирање, од десната страна, на збирот $U + pV$ како H , се гледа дека

$$H + dH = H + dU + pdV + Vdp$$

и, според тоа, дека

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Ако сега се замени $dU = dq + dw$ во горниот израз, се добива

$$dH = dq + dw + pdV + Vdp$$

Ако системот е во механичка рамнотежа со својата околина при притисок p и врши само работа при експанзија, може да се напише $dw = -pdV$ и да се добие

$$dH = dq + Vdp$$

Сега се поставува условот дека загревањето се одвива при константен притисок, пишувајќи $dp = 0$ и

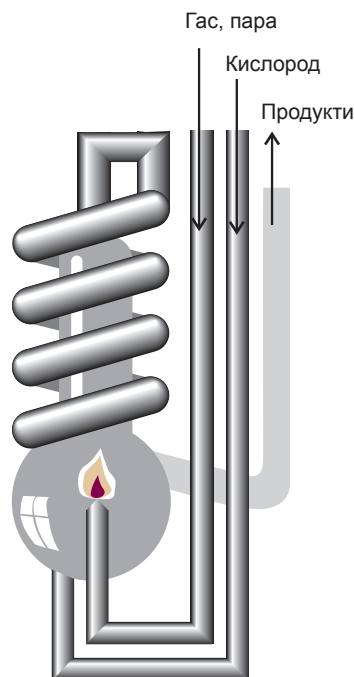
$$dH = dq \quad (\text{при константен притисок, без дополнителна работа})$$

како и во рав. 2.19a.

Во резултатот од рав. 2.19 се тврди дека, кога системот е изложен на константен притисок и единствениот вид работа е работата при експанзија, промената на енталпијата е еднаква на енергијата доведена во вид на топлина. На пример, ако се доведат 36 kJ енергија преку електричниот грејач потопен во отворена чаша со вода, енталпијата на водата се зголемува за 36 kJ и се пишува $\Delta H = +36 \text{ kJ}$.

(b) Мерење на промената на енталпијата

Промената на енталпијата може да се мери калориметриски, следејќи ја промената на температурата што ја придружува физичката или хемиската промена којашто се случува при константен притисок. Калориметарот за испитување на процеси при константен притисок се вика **изобарен калориметар**. Едноставен пример е термички изолиран сад, отворен кон атмосферата: топлината ослободена при реакцијата се следи преку мерење на промената на температурата на системот. За реакција на согорување може



Слика 2.13 Пламениот калориметар при константен притисок се состои од ваква компонента потопена во мешана водна бања. Палењето се случува кога познато количество реактант ќе се доведе во пламенот, а се следи покачувањето на температурата.

да се употреби **адијабатски пламен калориметар**, за мерење на ΔT кога определено количество супстанца согорува при доведување на кислород (Сл. 2.13). Друг пристап кон мерење на ΔH е да се мери промената на внатрешната енергија со употреба на калориметарска бомба, а потоа да се изврши конверзија на ΔU во ΔH . Со оглед на тоа што цврстите и течните супстанции имаат мал моларен волумен, производот pV_m за нив е толку мал што моларната енталпија и моларната внатрешна енергија се речиси идентични ($H_m = U_m + pV_m \approx U_m$). Соодветно, ако еден процес вклучува само цврсти и течни супстанции, вредностите на ΔH и ΔU се практично идентични. Физички, ваквите процеси се придружени со многу мала промена на волуменот, системот врши занемарлива работа врз околината при одвивање на процесот, па енергијата доведена како топлина целосно останува во системот. Најсофистициран начин да се измерат промените на енталпијата, всушност, е да се употреби **диференцијална скенирачка калориметрија** (differential scanning calorimetry, DSC). Промените на енталпијата и внатрешната енергија може да се мерат и со некалориметриски методи (в. Поглавје 7).

Пример 2.2 Врска меѓу ΔH и ΔU

Промената на внатрешната енергија кога 1,0 mol CaCO_3 во форма на калцит (calcite) се преведува во арагонит (aragonite) е +0,21 kJ. Пресметај ја разликата помеѓу промената на енталпијата и промената на внатрешната енергија кога притисокот е 1,0 bar, знаејќи дека густините на супстанците се $2,71 \text{ g cm}^{-3}$ и $2,93 \text{ g cm}^{-3}$, соодветно.

Метод Појдовната точка во пресметката е врска помеѓу енталпијата на супстанцата и нејзината внатрешна енергија (рав. 2.18). Разликата помеѓу двете величини може да се изрази преку производот од притисокот и разликата на моларните волумени на двете модификации, а последниве може да се пресметаат од нивните моларни маси, M и нивните масени густини, ρ , употребувајќи $\rho = M/V_m$.

Одговор Промената на енталпијата при фазната претворба изнесува

$$\begin{aligned}\Delta H &= H(a) - H(c) = \\ &= \{U(a) + pV(a)\} - \{U(c) + pV(c)\} = \\ &= \Delta U + p\{V(a) - V(c)\} = \Delta U + p\Delta V\end{aligned}$$

Волуменот на 1,0 mol CaCO_3 (100 g) како арагонит е 34 cm^3 , а волуменот на 1,0 mol CaCO_3 како калцит е 37 cm^3 . Според тоа,

$$p\Delta V = (1,0 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (34 - 37) \times 10^{-6} \text{ m}^3 = -0,3 \text{ J}$$

(бидејќи $1 \text{ Pa m}^3 = 1 \text{ J}$). Така,

$$\Delta H - \Delta U = -0,3 \text{ J}$$

што е само 0,1 % од вредноста на ΔU . Може да се види дека обично е оправдано да се пренебрегне разликата меѓу енталпијата и внатрешната енергија во кондензирани фази, освен при многу високи притисоци, каде pV веќе не е занемарливо мал.

Тест за самопроверка 2.2 Пресметај ја разликата помеѓу ΔH и ΔU кога 1,0 mol Sn(s, сив) со густина $5,75 \text{ g cm}^{-3}$ преминува во Sn(s, бел) со густина $7,31 \text{ g cm}^{-3}$ при 10,0 bar. На 298 K, $\Delta H = +2,1 \text{ kJ}$. $[\Delta H - \Delta U = -4,4 \text{ J}]$

Енталпијата на идеален гас е поврзана со неговата внатрешна енергија. Со смената $pV = nRT$ во дефиницијата за H :

$$H = U + pV = U + nRT \quad (2.20)^\circ$$

Ова равенство укажува дека промената на енталпијата, при реакција во која се ослободува или се троши гас, е

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad (2.21)^\circ$$

при што Δn_g е промената на количеството гасни молекули во реакцијата.

Илустрација 2.4 Врска меѓу ΔH и ΔU за реакции во гасна фаза

Во реакцијата опишана со равенката* $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 3 mol молекули во гасна фаза се заменети со 2 mol молекули во течна фаза, па $\Delta n_g = -3$ mol. Според тоа, при 298 K, кога $RT = 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, промените на енталпијата и внатрешната енергија што се случуваат во системот се поврзани на следниов начин:

$$\Delta H - \Delta U = -(3 \text{ mol}) \times RT \approx -7,4 \text{ kJ}$$

Забележи дека разликата е изразена во килоџули, а не во џули како во Пример 2.2. Промената на енталпијата е помала (во случајов, помалку негативна) од промената на внатрешната енергија, бидејќи иако топлината го напушта системот при течењето на реакцијата, системот се контрахира при формирање течност, па неговата енергија се возобновува од околината.

Пример 2.3 Пресметување промена на енталпијата

Вода се загрева до вриење при притисок од 1,0 atm. Кога електрична струја од 0,50 A од извор со 12 V се пропушта за 300 s низ отпорник што е во термички контакт со течноста, утврдено е дека 0,798 g од водата испариле. Пресметај ги промените на моларната внатрешна енергија и моларната енталпија при температурата на вриење (373,15 K).

Метод Бидејќи испарувањето се случува при константен притисок, промената на енталпијата е еднаква на топлината доведена преку грејачот. Така, планот е да се пресмета енергијата предадена во вид на топлина (од $q = I \mathcal{V} t$), да се изрази како промена на енталпијата и резултатот да се претвори во промена на моларната енталпија, делејќи ја добиената вредност со количеството молекули вода што испариле. За претворање на промената на енталпијата во промена на внатрешната енергија, се претпоставува дека парата се однесува како идеален гас и се употребува рав. 2.21.

Одговор Промената на енталпијата е

$$\Delta H = q_p = (0,50 \text{ A}) \times (12 \text{ V}) \times (300 \text{ s}) = +(0,50 \times 12 \times 3000) \text{ J}$$

При ова е употребено $1 \text{ A V s} = 1 \text{ J}$ (види Коментар 2.4). Со оглед на тоа што 0,798 g вода е $(0,798 \text{ g})/(18,02 \text{ g mol}^{-1}) = (0,798/18,02) \text{ mol H}_2\text{O}$, енталпијата на испарување по мол H_2O е

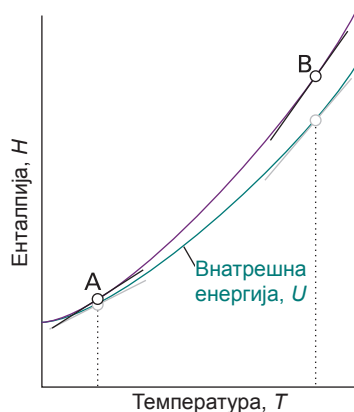
$$\Delta H_m = + \frac{0,50 \times 12 \times 300 \text{ J}}{(0,798/18,02) \text{ mol}} = +41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Во процесот $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ промената на количеството гасни молекули е $\Delta n_g = +1$ mol, така што

$$\Delta U_m = \Delta H_m - RT = +38 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Знакот плус се додава пред позитивните вредности за да се потенцира дека тие претставуваат покачување на внатрешната енергија или енталпија. Забележи дека промената на внатрешната енергија е помала од промената на енталпијата, бидејќи енергија се троши за потиснување на околната атмосфера за да се направи место за парата.

* Во англискиот оригинал пишува само „во реакцијата“, што е лоша (и погрешна) практика (заб. прев.).



Слика 2.14 Наклонот на тангентата кон кривата на енталпијата на системот (подложен на константен притисок), изразен како функција од температурата, е топлинскиот капацитет при константен притисок. Наклонот може да се менува со температурата, па во тој случај топлинскиот капацитет зависи од температурата. Така, топлинските капацитети во A и B се различни. За гасови, при зададена температура, наклонот на енталпијата наспроти температурата е пострм отколку наклонот на внатрешната енергија наспроти температурата, па $C_{p,m}$ е поголемо од $C_{v,m}$.

Тест за самопроверка 2.3 Моларната енталпија на испарување на бензенот при неговата температура на вриење (353,25 K) е 20,8 kJ mol⁻¹. Колкава е промената на моларната внатрешна енергија? Колку долго би требало истиот извор од 12 V да обезбедува струја од 0,50 A, за да испарат 10 g од образецот?

(c) Зависност на енталпијата од температурата

Енталпијата на супстанците се зголемува при покачување на температурата. Врската меѓу зголемувањето на енталпијата и покачувањето на температурата зависи од условите (на пример, константен притисок или константен волумен). Најважниот услов е константен притисок и наклонот на тангентата кон кривата на енталпијата како функција од температурата при константен притисок се вика **топлински капацитет при константен притисок**, C_p , при зададена температура (Сл. 2.14). Така:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad [2.22]$$

Топлинскиот капацитет при константен притисок е аналог на топлинскиот капацитет при константен волумен.⁴ **Моларниот топлински капацитет при константен притисок**, $C_{p,m}$, е топлинскиот капацитет на еден мол супстанца; тој е интензивно својство.*

Топлинскиот капацитет при константен притисок ја поврзува промената на енталпијата со промената на температурата. За бесконечно мали промени на температурата,

$$dH = C_p dT \quad (\text{при константен притисок}) \quad (2.23a)$$

Ако топлинскиот капацитет е константен во интервал на температури што се од интерес, тогаш за мерлив пораст на температурата

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (\text{при константен притисок}) \quad (2.23b)$$

Со оглед на тоа што порастот на енталпијата може да се изедначи со енергијата доведена како топлина при константен притисок, практичниот облик на равенството е

$$q_p = C_p \Delta T \quad (\text{при константен притисок}) \quad (2.24)$$

Овој израз покажува како да се мерат топлинските капацитети на некој образец: мерено количество енергија се предава како топлина во услови на константен притисок (како кај образец отворен кон атмосферата, што слободно може да се експандира) и се следи порастот на температурата.

Зависноста на топлинскиот капацитет од температурата понекогаш може да се пренебрегне, ако температурниот интервал е мал; ова е апроксимација со висока точност за едноатомски идеален гас (на пример, некој од благородните гасови при низок притисок). Сепак, кога е потребно оваа промена да се земе предвид, згоден приближен емпириски израз е

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (2.25)$$

Емпириските параметри a , b и c се независни од температурата (Табела 2.2).

⁴ Како и во случај на C_v , ако системот може да си го менува составот, неопходно е да се разликуваат вредностите што се однесуваат на рамнотежа, од оние што се однесуваат на фиксен состав. Сите примени во ова поглавје се однесуваат на чисти супстанции, па оваа компликација може да се пренебрегне.

* Подобро е моларниот топлински капацитет да се дефинира како количник од топлинските капацитет на определено количество супстанца, поделен со тоа количество. Аналогно би требало да се постапи и во други случаи, на кои ќе најдеме подоцна (заб. прев.).

Табела 2.2* Зависност на моларните топлински капацитети од температурата,
 $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$

	a	$b/(10^{-3} \text{ K})$	$c/(10^5 \text{ K}^2)$
C(s, графит)	16,86	4,77	-8,54
CO ₂ (g)	44,22	8,79	-8,62
H ₂ O(l)	75,29	0	0
N ₂ (g)	28,58	3,77	-0,50

* Повеќе вредности има во *Огделот за податоци*.

Пример 2.4 Пресметување на порастот на енталпијата со температурата

Колкава е промената на моларната енталпија на N₂, кога тој ќе се загрее од 25 °C до 100 °C? Употреби ги информациите за топлинските капацитети од Табела 2.2.

Метод Топлинскиот капацитет на N₂ се менува со температурата, така што не може да се употреби рав. 2.23b (која претпоставува дека топлинскиот капацитет на супстанциите е константен). Затоа, треба да се употреби рав. 2.23a, заменувајќи го за температурната зависност на топлинскиот капацитет изразот од рав. 2.25 и крајниот израз да се интегрира од 25 °C до 100 °C.

Одговор За поудобна работа, двете температури ќе бидат означени со T_1 (25 °C) и T_2 (100 °C). Интегралите што се потребни се

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT$$

Забележи како границите на интеграцијата соодветствуваат на секоја страна од равенството: интеграцијата по H од левата страна е во интервалот од $H(T_1)$, вредноста на H при T_1 , до $H(T_2)$, вредноста на H при T_2 . На десната страна интеграцијата по температурата се движи во температурен интервал од T_1 до T_2 . Сега ќе се употребат интегралите

$$\int dx = x + \text{const} \quad \int x dx = \frac{1}{2}x^2 + \text{const} \quad \int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{const}$$

за да се добие

$$H(T_2) - H(T_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Замената на нумеричките податоци дава

$$H(373 \text{ K}) = H(298 \text{ K}) + 2,20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ако беше претпоставен константен топлински капацитет од 29,14 J K⁻¹ mol⁻¹ (вредноста дадена со рав. 2.25 при 25 °C), би се добило дека двете енталпии се разликуваат за 2,19 kJ mol⁻¹.

Тест за самопроверка 2.4 При многу ниски температури, топлинскиот капацитет на цврстите супстанции е пропорционален на T^3 , па може да се напише $C_p = aT^3$. Колкава е промената на енталпијата на таква супстанца, кога таа се загрева од 0 до температура T (при што T е блиска до 0)? $[\Delta H = \frac{1}{4}aT^4]$

Коментар 2.6

Интегралите што вообичаено се среќаваат во физичката хемија се набележени од внатрешната страна на предната корица.

Најголем дел системи се експандираат со загревање при константен притисок. Таквите системи вршат работа врз околината и, според тоа, дел од енергијата што им се доведува во вид на топлина се губи назад во околината. Како резултат на тоа, температурата

на системот се покачува помалку отколку кога загревањето се врши при константен волумен. Помал пораст на температурата укажува на поголем топлински капацитет, па може да се заклучи дека во најголем број случаи топлинскиот капацитет при константен притисок на еден систем е поголем од топлинскиот капацитет при константен волумен. Подоцна ќе биде покажано (Оддел 2.11) дека постои едноставна врска помеѓу двата топлински капацитета на идеален гас:

$$C_p - C_V = nR \quad (2.26)^\circ$$

Следува дека моларниот топлински капацитет на идеален гас е за околу 8 J K^{-1} поголем при константен притисок отколку при константен волумен. Со оглед на тоа што топлинскиот капацитет при константен волумен за едноатомски гас е околу 12 J K^{-1} , разликата е високо сигнификантна и мора да биде земена предвид.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,\text{ex}} dT$$

каде T_1 и T_2 се, соодветно, температурите при кои процесот започнува и завршува. Ова равенство покажува дека промената на енталпијата е зададена со плоштината под кривата на $C_{p,\text{ex}}$ како функција од T . Со DSC, промените на енталпијата може да се определат во обрасци со мала маса (дури до 0,5 mg) што е значајна предност во однос на калориметарската бомба или пламениот калориметар, каде се потребни неколку грама материјал.

Диференцијалната скенирачка калориметрија се употребува во хемиската индустрија за карактеризација на полимери и во биохемиските лаборатории за оценка на стабилноста на протеини, нуклеински киселини и мембрани. Големи молекули, како оние на синтетички или биолошки полимери, ја задржуваат комплексната тридимензионална структура како резултат на интра- и интермолекулски интеракции на пример, водородно сврзување и хидрофобни интеракции (Поглавје 18). Прекинувањето на овие интеракции е ендотермен процес што може да се испитува со DSC. На пример, термограмот покажан на илустрацијата укажува дека протеинот убиквитин ја задржува својата нативна структура сè до околу 45 °C. На повисоки температури во протеинот доаѓа до ендотермна конформациона промена, што доведува до губење на тридимензионалната структура. Истите принципи се однесуваат и на испитувањето на структурниот интегритет и стабилноста на синтетичките полимери, на пример, пластичните маси.

2.6 Адијабатски промени

Сега може да се премине на промените до кои доаѓа при адијабатска експанзија на идеален гас. Би требало да се очекува снижување на температурата: бидејќи се врши работа, а топлина не влегува во системот, внатрешната енергија се намалува па, поради тоа, се снижува и температурата. На молекуларно ниво, кинетичката енергија на молекулите се намалува при вршење работа, па нивната просечна брзина опаѓа, следствено опаѓа и температурата.

Промената на внатрешната енергија на идеален гас, при промена на температурата од T_i до T_f и промена на волуменот од V_i до V_f може да се прикаже како сума на два чекора (Сл. 2.17). Во првиот чекор, само волуменот се менува, а температурата се одржува константна на почетната вредност. Со оглед на тоа што внатрешната енергија на идеален гас не зависи од волуменот, целокупната промена на внатрешната енергија потекнува единствено од вториот чекор, имено од промената на температурата при константен волумен. Доколку топлинскиот капацитет е независен од температурата, оваа промена е

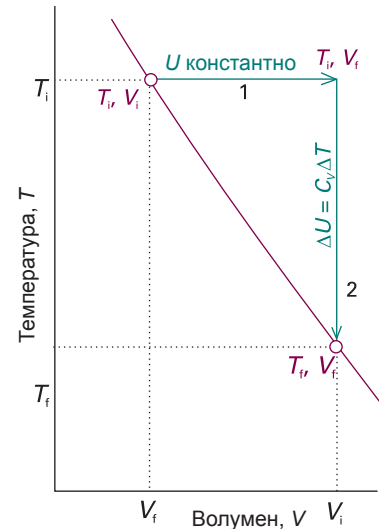
$$\Delta U = C_v(T_f - T_i) = C_v\Delta T$$

Бидејќи експанзијата е адијабатска, познато е дека $q = 0$; од $\Delta U = q + w$ тогаш следува дека $\Delta U = w_{\text{ad}}$. Долниот индекс „ad“ означува адијабатски процес. Така, прирамнувајќи ги двете вредности добиени за ΔU , се добива

$$w_{\text{ad}} = C_v\Delta T \quad (2.27)$$

Тоа значи дека работата извршена при адијабатска експанзија на идеален гас е пропорционална на температурната разлика меѓу почетната и крајната состојба. Токму ова е она што се очекува врз основа на разгледувања на молекуларно ниво, затоа што средната кинетичка енергија е пропорционална на T , па и промената на внатрешната енергија (која зависи само од температурата) е пропорционална на ΔT . Во *Дополнителна информација 2.1* се покажува дека почетната и крајната температура на идеален гас кој учествува во реверзибилна адијабатска експанзија (реверзибилно ширење во термички изолиран сад) може да се пресмета од

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c} \quad (2.28a)_{\text{rev}}^{\circ}$$



Слика 2.17 За да дојде до промена на состојбата од една температура и волумен до друга температура и волумен, целата промена може да се разгледа како да е составена од два чекора. Во првиот чекор системот се експандира при константна температура; ако се работи за систем од идеален гас при ова нема промена на внатрешната енергија. Во вториот чекор, температурата на системот се намалува при константен волумен. Вкупната промена на внатрешната енергија е збир од промените во двата чекора.

каде $c = C_{V,m}/R$, или еквивалентно

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c \quad (2.28b)_{\text{rev}}$$

Овој резултат често се дава во сумарна форма $VT^c = \text{const.}$

Илустрација 2.5 Работа при адијабатска експанзија

Ќе разгледаме реверзибилна адијабатска експанзија на 0,020 mol Ar, на почетокот при 25 °C, од 0,50 dm³ до 1,00 dm³. Моларниот топлински капацитет на аргонот при константен волумен е 12,48 J K⁻¹ mol⁻¹ така што $c = 1,501$. Тогаш, од равенката 2.28a

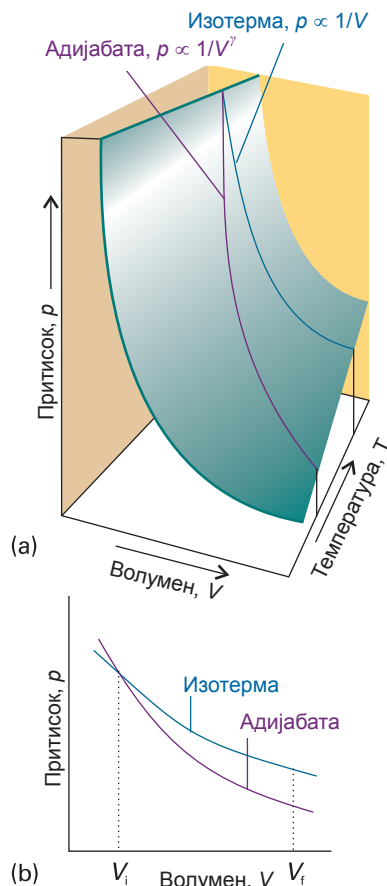
$$T_f = (298 \text{ K}) \times \left(\frac{0,50 \text{ dm}^3}{1,00 \text{ dm}^3} \right)^{1/1,501} = 188 \text{ K}$$

Следува дека $\Delta T = -110 \text{ K}$, па според тоа, од рав. 2.27 се добива

$$w = \{ (0,020 \text{ mol}) \times (12,48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \} \times (-110 \text{ K}) = -27 \text{ J}$$

Обрни внимание дека промената на температурата (за разлика од работата) не зависи од количеството гас.

Тест за самопроверка 2.5 Пресметај ја крајната температура, извршената работа и промената на внатрешната енергија кога амонијак учествува во реверзибилна адијабатска експанзија од 0,50 dm³ до 2,00 dm³, а другите почетни услови се исти како во претходната задача [195 K, - 56 J, - 56 J]



Слика 2.18 Адијабатата ја отсликува зависноста на притисокот од волуменот кога гасот се експандира адијабатски. (а) Адијабата за идеален гас што врши реверзибилна експанзија. (б) Забележи дека притисокот се намалува побрзо за адијабатата отколку за изотермата, бидејќи во првиот случај температурата се намалува.

Истражувачка активност Провери како влијае параметарот γ врз зависноста на притисокот од волуменот. Дали оваа зависност станува посилна или послаба со зголемување на волуменот?

Во *Дополнителна информација 2.1* ќе биде покажано дека притисокот на идеален гас што учествува во реверзибилна адијабатска експанзија од волумен V_i до волумен V_f е поврзан со притисокот на почетокот со

$$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma \quad (2.29)_{\text{rev}}$$

каде $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$. Овој резултат обично се дава сумарно во облик $PV^\gamma = \text{const.}$ За едноатомски идеален гас, $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ (види *Илустрација 2.3*), а од равенката 2.26 $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$; оттука $\gamma = \frac{5}{3}$. За гас од нелинеарни полиатомски молекули, (кои може и да ротираат и да се транслатираат) $C_{V,m} = 3R$ и $\gamma = \frac{4}{3}$. Кривите што ја даваат зависноста на притисокот од волуменот при адијабатска промена се познати како **адијабати** и една од нив (за реверзибилно воден процес) е илустрирана на Сл. 2.18. Со оглед на тоа што $\gamma > 1$, адијабатата опаѓа побрзо ($p \propto 1/V^\gamma$) одошто соодветната изотерма ($p \propto 1/V$). Физичката причина за разликата е дека, при изотермна експанзија, енергијата се предава на системот во вид на топлина и ја одржува температурата; затоа притисокот не опаѓа онолку брзо како кај адијабатска експанзија.

Илустрација 2.6 Промена на притисокот при адијабатска експанзија

Кога образец од аргон (за кој $\gamma = \frac{5}{3}$) при 100 kPa се експандира реверзибилно и адијабатски до двојно поголем волумен од почетниот, крајниот притисок ќе биде

$$p_f = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma p_i = \left(\frac{1}{2} \right)^{5/3} \times (100 \text{ kPa}) = 32 \text{ kPa}$$

За изотермно удвојување на волуменот, крајниот притисок би бил 50 kPa.

Термохемија

Изучувањето на енергијата пренесена како топлина за време на течењето на хемиските реакции е наречено **термохемија**. Термохемијата е гранка на термодинамиката, бидејќи реакциониот сад и неговата содржина образуваат систем, а хемиските реакции доведуваат до размена на енергија меѓу системот и околината. Така, калориметријата може да се употреби за да се измери енергијата доведена или одведена во вид на топлина од реакцијата и q може да се идентифицира како промена на внатрешната енергија (ако реакцијата се одвива при константен волумен) или како промена на енталпијата (ако реакцијата се одвива при константен притисок). Обратно, ако е позната ΔU или ΔH на една реакција, може да се претскаже енергијата (пренесена како топлина) што реакцијата ќе ја произведе.

Веќе беше забележано дека процес при кој се ослободува енергија со загревање на околината се класифицира како егзотермен, а оној при кој се апсорбира енергија со ладење на околината е класифициран како ендотермен. Бидејќи ослободувањето енергија со загревање на околината значи намалување на енталпијата на системот (при константен притисок), може да се види дека за егзотермен процес при константен притисок важи $\Delta H < 0$. И обратно, со оглед на тоа што апсорпцијата на енергија по пат на ладење на околината доведува до пораст на енталпијата, за ендотермен процес при константен притисок важи $\Delta H > 0$.

2.7 Стандардни промени на енталпијата

Промените на енталпијата обично се даваат за процеси што се случуваат при определено множество стандардни услови. Во најголем број случаи ќе биде разгледувана **стандардната промена на енталпијата**, ΔH° , промена на енталпијата за процес во кој супстанците на почетокот и на крајот се во нивните стандардни состојби:

Стандардната состојба на една супстанца при дадена температура е истата таа супстанца во чиста состојба, при 1 bar.⁵

На пример, стандардната состојба на течен етанол при 298 K е чист течен етанол на 298 K и 1 bar; стандардната состојба на цврсто железо при 500 K е чисто железо при 500 K и 1 bar. Стандардната промена на енталпијата за една реакција или физички процес е разликата меѓу енталпиите на продуктите во нивната стандардна состојба и енталпиите на реактантите во нивната стандардна состојба*, сите при иста специфицирана температура.

Како пример за стандардна промена на енталпијата, *стандардната енталпија на испарување*, $\Delta_{\text{vap}} H^\circ$, е промената на енталпијата на еден мол чиста течност, која при 1 bar испарува во гас на притисок од 1 bar, како во



Пожелна практика Допишувањето на називот на преминот кон симболот Δ , како во $\Delta_{\text{vap}} H$, е модерна конвенција. И покрај тоа, постарата конвенција, ΔH_{vap} , е сè уште во широка употреба. Новата конвенција е пологична бидејќи долниот индекс го идентифицира типот на промената, а не мерливата физичка величина што е поврзана со промената.

⁵ Дефиницијата за стандардна состојба е посоефицицирана за реален гас (Дополнителна информација 3.2) и за раствори (Оддели 5.6 и 5.7).

* Во оригиналот пишува „разликата меѓу **продуктите** во нивните стандардни состојби и **реактантите** во нивните стандардни состојби ...“. Патем, стандардните промени се во исто време и *моларни*, како што може да се види од единиците (заб. прев.).

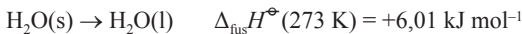
Табела 2.3* Стандардни енталпии на топење и на испарување, при температурата на фазниот премин, $\Delta_{\text{tr}}H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$

	T_f/K	Топење	T_b/K	Испарување
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
C ₆ H ₆	278,61	10,59	353,2	30,8
H ₂ O	273,15	6,008	373,15	40,656 (44,016 при 298 K)
He	3,5	0,021	4,22	0,084

* Повеќе вредности се дадени во *Oggeloy* за *йодатоци*.

(а) Енталпии на физички промени

Стандардната промена на енталпијата што е во врска со промената на физичката состојба е наречена **стандардна енталпија на претворбата/преминот** и се означува со $\Delta_{\text{tr}}H^\circ$ (Табела 2.3). **Стандардната енталпија на испарување**, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$, е еден пример. Друг пример е **стандардната енталпија на топење**, $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$, стандардната промена на енталпијата при претворба на цврста супстанца во течност, како при

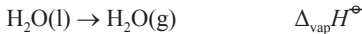
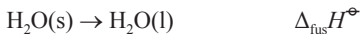


Како во горниот случај, понекогаш е погодно да се знае стандардната промена на енталпијата при температурата на претворбата, како и при одбраната стандардна температура.

Со оглед на тоа што енталпијата е функција на состојбата, промената на енталпијата е независна од патот помеѓу двете состојби. Ова својство е од големо значење во термохемијата затоа што оттаму следува дека иста вредност за ΔH° ќе се добие независно од тоа како е дојдено до промена од почетната до крајната состојба. На пример, претворбата цврсто $\rightarrow$ гасовито може да се претстави како резултат на субlimација (директна претворба од цврсто во гасовито),



или како да се одвива во два чекора: првин топење, а потоа испарување на добиената течност:



Бидејќи сумарниот резултат на индиректниот пат е еднаков на оној на директниот пат, целокупната промена на енталпијата е еднаква во обата случаја (1) и може да се заклучи дека (за процеси што се одвиваат на иста температура)

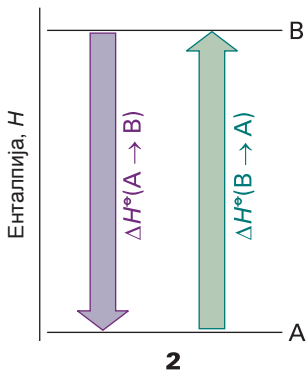
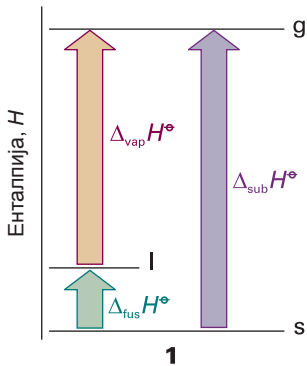
$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ = \Delta_{\text{fus}}H^\circ + \Delta_{\text{vap}}H^\circ \quad (2.30)$$

Веднаш се заклучува дека, бидејќи сите енталпии на топење се позитивни, енталпијата на субlimација на дадена супстанца е поголема од нејзината енталпија на испарување (при дадената температура).

Друга последица на фактот дека H е функција на состојбата е дека стандардната промена на енталпијата на директниот и обратниот процес се разликуваат по предзнакот (2):

$$\Delta H^\circ(\text{A} \rightarrow \text{B}) = -\Delta H^\circ(\text{B} \rightarrow \text{A}) \quad (2.31)$$

На пример, бидејќи енталпијата на испарување на водата е 44 kJ mol^{-1} при 298 K , енталпијата на кондензација на истата температура е -44 kJ mol^{-1} .



Табела 2.4 Енталпии на премин (во заграда е даден англискиот термин; заб. прев.)

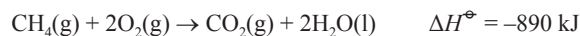
Премин	Процес	Симбол*
Претворба (transition)	Фаза $\alpha \rightarrow$ фаза β	$\Delta_{tr}H$
Топење (fusion)	$s \rightarrow l$	$\Delta_{fus}H$
Испарување (vaporization)	$l \rightarrow g$	$\Delta_{vap}H$
Сублимација (sublimation)	$s \rightarrow g$	$\Delta_{sub}H$
Мешање (mixing)	Чисто $\rightarrow$ смеса	$\Delta_{mix}H$
Растворање (solution)	Растворена супстанца $\rightarrow$ раствор	$\Delta_{sol}H$
Хидратација (hydration)	$X^{\pm}(g) \rightarrow X^{\pm}(aq)$	$\Delta_{hyd}H$
Атомизација (atomization)	Супстанци(s,l,g) $\rightarrow$ атоми(g)	$\Delta_{at}H$
Јонизација (ionization)	$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}(g)$	$\Delta_{ion}H$
Примање електрон (electron gain)	$X(g) + e^{-}(g) \rightarrow X^{-}(g)$	$\Delta_{eg}H$
Реакција (reaction)	Реактанти $\rightarrow$ продукти	Δ_rH
Согорување (combustion)	Соединенија (s,l,g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l,g)$	Δ_cH
Образување (formation)	Елементи $\rightarrow$ соединенија	Δ_fH
Активација (activation)	Реактанти $\rightarrow$ активиран комплекс	$\Delta^{\ddagger}H$

* Препораки на IUPAC. Во вообичаената употреба, долните индекси често се пишуваат покрај ΔH , на пример ΔH_{trs} .

Различните типови енталпии што се среќаваат во термохемијата, сумарно се прикажани во Табела 2.4. Со нив повторно ќе се сретнеме на различни места во текстот.

(b) Енталпии при хемиски промени

Сега ќе биде обрнато внимание на промените на енталпијата што ги придружуваат хемиските реакции. Има два начина да се забележи промената на енталпијата во врска со хемиска реакција. Првиот е да се напише **термохемиска равенка**, комбинација на хемиска равенка и соодветна промена на стандардната енталпија:



$\Delta H^{\ominus}$ е промената на енталпијата кога реактантите, во нивната стандардна состојба, преминуваат во продукти, во нивната стандардна состојба:

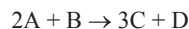
Чисти, одделени реактанти во нивната стандардна состојба $\rightarrow$
 $\rightarrow$ чисти, одделени продукти во нивната стандардна состојба

Освен во случај на јонски реакции во раствор, промените на енталпијата што се јавуваат при мешање и разделување се безначајни во споредба со уделот од самата реакција. За согорување на метан, стандардната вредност се однесува на реакција во која 1 mol CH_4 во вид на чист гасовит метан при 1 bar, реагира целосно со 2 mol O_2 во вид на чист гасовит кислород, за да даде 1 mol CO_2 како чист јаглерод диоксид при 1 bar и 2 mol H_2O како чиста течна вода при 1 bar; нумеричката вредност се однесува на реакцијата при 298 K.

Алтернативно, се пишува хемиската равенка и потоа се даваат податоци за **стандардната реакциона енталпија**, $\Delta_r H^{\ominus}$. Така, при реакцијата на согорување може да се напише



За реакцијата опишана со равенката



Табела 2.5* Стандардни енталпии на образување и согорување на органски соединенија при 298 K

	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
Бензен, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	+49,0	-3268
Етан, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84,7	-1560
Глукоза, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-1274	-2808
Метан, $\text{CH}_4(\text{g})$	-74,8	-890
Метанол, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238,7	-721

* Повеќе вредности се дадени во *Oggeloy* за *йодайиоци*.

стандардната реакциона енталпија е

$$\Delta_r H^\circ = \{3H_m^\circ(\text{C}) + H_m^\circ(\text{D})\} - \{2H_m^\circ(\text{A}) + H_m^\circ(\text{B})\}$$

каде $H_m^\circ(\text{J})$ е стандардната моларна енталпија на конституентот J на дадена температура. Обрни внимание како $\Delta_r H^\circ$ е автоматски „по мол“, тргнувајќи од фактот дека во изразот фигурираат исклучиво моларни енталпии. При интерпретацијата на „по мол“ треба да се имаат предвид стехиометриските коефициенти во хемиската равенка. Во конкретниот случај „по мол“ на $\Delta_r H^\circ$ значи „по 2 мола A“, „по мол B“, „по 3 мола C“ или „по мол D“. Во општ случај,

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{продукти}} \nu H_m^\circ - \sum_{\text{реактанти}} \nu H_m^\circ \quad (2.32)$$

каде во секој случај моларните енталпии на конституентите се множат со вредностите на нивните стехиометриски коефициенти, ν .⁶

Некои стандардни реакциони енталпии имаат специјални имиња и специјално значење. Така, на пример, **стандардната енталпија на согорување**, $\Delta_c H^\circ$, е стандардната реакциона енталпија за комплетна оксидација на органско соединение до гасовит CO_2 и течна вода H_2O , ако соединението содржи C, H и O, а и до гасовит N_2 , ако соединението содржи и N. Пример е согорувањето на глюкозата:



Наведената вредност кажува дека при согорување на 1 mol глюкоза при стандардни услови (298 K), се ослободува топлина од 2808 kJ. Повеќе вредности може да се најдат во Табела 2.5.

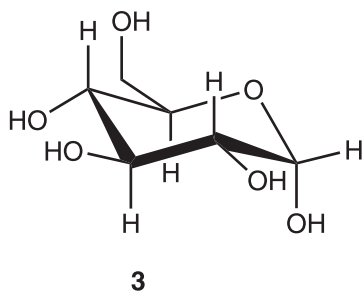


ВЛИЈАНИЕ ВРЗ БИОЛОГИЈАТА

12.2 Храна и енергетски резерви

Термохемиските својства на горивните материјали (Табела 2.6) и на храната обично се дискутираат преку нивната *специфична енталпија*, енталпијата на согорување по грам материјал. Така, ако стандардната енталпија на согорување е $\Delta_c H^\circ$, а моларната маса на соединението е M , тогаш специфичната енталпија е $\Delta_c H^\circ / M$. Во Табела 2.6 се наведени специфичните енталпии на неколку горива.

Типично, за маж на 18–20 годишна возраст потребно е дневно да се внесат 12 MJ; жена на истата возраст има потреба од 9 MJ. Доколку целата потрошувачка би била во форма на глюкоза (**3**, која има специфична енталпија од 16 kJ g^{-1}), таа би изнесувала 750 g глюкоза за маж и 560 g за жена. Всушност, сварливите јаглехидрати имаат малку поголема специфична енталпија (17 kJ g^{-1}) отколку самата глюкоза, така што јаглехидратната диета е малку помалку заплашителна во споредба со чисто глюкозната



⁶ Во овој и слични изрази, сите стехиометриски коефициенти се позитивни. За посоефистициран начин на пишување на рав. 2.32 види Оддел 7.2.

Табела 2.6 Термохемиски својства на некои горива

Гориво	Рав. на согорување	$\Delta_c H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	Специфична енталпија (kJ g^{-1})	Густина на енталпијата (kJ dm^{-3})
Водород	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	142	13
Метан	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-890	55	40
Октан	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + \frac{25}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 8\text{CO}_2(\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-5471	48	$3,8 \times 10^4$
Метанол	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-726	23	$1,8 \times 10^4$

диета, а и посоодветна е во форма на „влакнести“ производи (несварлива целулоза) кои го помагаат движењето на продуктите од варењето низ дигестивните органи.

Специфичната енталпија на масите кои се естери со долги низи, како тристеаринот (говедски масти), е многу поголема од онаа на јаглехидратите (приближно 38 kJ g^{-1}), а малку помала од вредноста на јаглеводородните масла кога се употребуваат како горивни материјали (44 kJ g^{-1}). Масите обично служат како енергетски резервоар, кој се користи само кога полесно достапните јаглехидрати ќе паднат под определена граница. Кај арктичките видови, акумулираното сало служи и како изолаторски слој; кај пустинските видови, пак (како камилите), масите може да бидат и извор на вода, која е еден од нивните оксидациони продукти.

Протеините, исто така, се користат како извор на енергија, но нивните компоненти (аминокиселините), се честопати премногу драгоцени за да се употребуваат на ваков расипнички начин, па затоа се употребуваат при синтеза на други протеини. Кога протеините се оксидираат до уреа, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, еквивалентната густина на енталпијата (оваа величина никаде не е дефинирана; заб. прев.) е споредлива со онаа на јаглехидратите.

Топлината ослободена при оксидација на храната се троши на одржување на телесната температура која е, типично, во граници од $35,6\text{--}36,8^\circ\text{C}$. Голем број механизми учествуваат во ваквиот акт на хомеостаза, способност на организмот да ги компензира промените во околината со физиолошки одговори. Општата рамномерност на телесната температура се одржува главно преку течењето на крвта. Кога е потребно да дојде до брзо расејување на топлина, топлата крв се упатува да тече низ капиларите на кожата, што доведува до црвенило. Зрачењето е еден од начините за елиминација на топлината; друг е испарувањето и енергијата потребна поради енталпијата на испарување на водата. Испарувањето елиминира околу $2,4 \text{ kJ}$ по грам излачена вода. Кога интензивно вежбање ќе доведе до потење (под влијание на топлинските селектори во хипоталамусот), на час може да се излачат $1\text{--}2 \text{ dm}^3$ вода, што соодветствува на загуба на енергија од $2,4\text{--}5,0 \text{ MJ h}^{-1}$.

(с) Хесов закон

Стандардните енталпии на индивидуалните реакции може да се комбинираат за да се добие енталпијата на некоја друга реакција. Оваа примена на Првиот принцип е наречена **Хесов закон** (Hess):

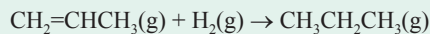
Стандардната енталпија на сумарната реакција е сума на стандардните енталпии на индивидуалните реакции на кои реакцијата може да се раздели.

Индивидуалните чекори не мора да бидат и практично остварливи: може да се работи за хипотетични реакции; единствениот услов е нивните хемиски равенки да може да се израмнат. Термодинамичката основа на законот е независноста на вредноста на $\Delta_r H^\circ$ од патот и импликацијата дека може да се земе некој конкретен реактант, да се помине преку било која (можеби и хипотетичка) низа од реакции до бараните продукти и да се добие истата промена на енталпијата. Значењето на Хесовиот закон е дека информацијата за реакцијата од интерес, која може да биде тешко достапна при директно определување,

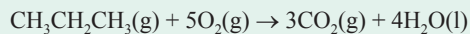
може да се добие од информации за други реакции.

Пример 2.5 Примена на Хесовиот закон

Стандардната реакциона енталпија за хидрогенацијата на пропенот,



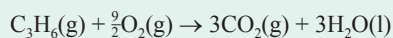
е -124 kJ mol^{-1} . Стандардната реакциона енталпија при согорувањето на пропанот,



изнесува $-2220 \text{ kJ mol}^{-1}$. Пресметај ја стандардната енталпија на согорување на пропенот.

Метод Вештината што треба да се развие е способноста да се конструира потребната термохемиска равенка од зададените. Дозволено е да се собираат и одземаат реакционите равенки*, заедно со други кои се потребни, за да се репродуцира бараната равенка. Тогаш, на истиот начин се собираат или одземаат и реакционите енталпии. Дополнителни податоци се дадени во Табела 2.5

Одговор Потребна е реакционата равенка за согорувањето на пропенот



Оваа реакциона равенка може да се изведе со следново сумирање:

	$\Delta_r H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-124
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2220
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	+286
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2058

Дополнителни информации

Дополнителна информација 2.1 Адијабатски процеси

Ќе разгледаме еден степен од реверзибилна адијабатска експанзија, кога внатрешниот и надворешниот притисок е p . Работата извршена кога гасот се експандира за dV е $dw = -pdV$; од друга страна, за идеален гас, $dU = C_V dT$.

Според тоа, бидејќи за адијабатска промена ($dq = 0$)
 $dU = dw + dq = dw$, овие два израза може да се изедначат меѓу себе и за dU да се напише

$$C_V dT = -pdV$$

Се работи за идеален гас, па p може да се замени со nRT/V и да се добие

$$\frac{C_V dT}{T} = -\frac{nR dV}{V}$$

За да се интегрира оваа равенка, се води сметка дека T е еднакво на T_i кога V е еднакво на V_i , а е еднакво на T_f кога V е еднакво на V_f , на крајот од експанзијата. Според тоа

$$C_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

(се смета дека C_V е независно од температурата). Тогаш, бидејќи $\int dx/x = \ln x + \text{const.}$, се добива

$$C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Бидејќи $\ln(x/y) = -\ln(y/x)$, со средување на изразот се добива

$$\frac{C_V}{nR} \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \frac{V_i}{V_f}$$

На крајот, со смената $c = C_V/nR$ се добива (бидејќи $\ln x^a = a \ln x$)

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^c = \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)$$

што доведува до $(T_f/T_i)^c = (V_i/V_f)$, а по средување се добива рав. 2.28. Почетната и крајната состојба на идеален гас го задоволуваат законот за идеален гас, независно од тоа на кој начин доаѓа до промена на состојбата, па употребувајќи ја равенката $pV = nRT$

$$\frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \frac{T_i}{T_f}$$

Од друга страна, само што беше покажано дека

$$\frac{T_i}{T_f} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{1/c} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1}$$

во која се употребува дефиницијата за количникот на топлинските капацитети, каде $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$ како и фактот дека, за идеален гас, $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ (ова е моларната верзија на рав. 2.26). Потоа со комбинација на двата израза, се добива

$$\frac{p_i}{p_f} = \frac{V_f}{V_i} \times \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma}$$

што преминува во $p_i V_i^{\gamma} = p_f V_f^{\gamma}$, а тоа е рав. 2.29.

Дополнителна информација 2.2 Врска меѓу топлинските капацитети

Корисно правило при решавање термодинамички проблеми е да се исползуваат основните принципи. Во сегашниот проблем, тоа ќе биде сторено двапати: прво со прикажување на C_p и C_V преку нивните дефинициони равенства, а потоа со вметнување на дефиницијата $H = U + pV$:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

Разликата меѓу првиот и третиот член од десната страна е веќе пресметана, а рав. 2.45 дозволува таа да се напише како $\alpha \pi_T V$. Факторот αV ја дава промената на волуменот при покачување на температурата, а $\pi_T = (\partial U / \partial T)_p$ ја претвора оваа промена на волуменот во промена на внатрешната енергија. Членот што останува може да се упрости, водејќи сметка дека p е константно,

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial T} \right)_p = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha p V$$

Се покажува дека средниот член во овој израз е придонесот кон работата потребна за „оттурнување“ на атмосферата: $(\partial V / \partial T)_p$ е промената на волуменот предизвикана со промената на температурата, што при множење со p ја претвора оваа експанзија во работа.

Собирањето на двата придонеса дава

$$C_p - C_V = \alpha(p + \pi_T)V \quad (2.56)$$

Како што штотуку беше забележено, првиот член од десната страна, $\alpha p V$, е мерка за работата потребна да се оттурне атмосферата; вториот член од десно, $\alpha \pi_T V$, е работата потребна да се одделат молекулите што се дел од системот.

Сега може да се оди понатаму, користејќи го резултатот докажан во Оддел 3.8, дека

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

Кога овој израз ќе се замени во последната равенка, се добива

$$C_p - C_V = \alpha T V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.57)$$

Последниот парцијален извод може да се трансформира. Од Ојлериовиот верижен сооднос, следува дека

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

Коментар 2.8

Ојлериовиот верижен сооднос вели дека, за диференцијабилна функција $z = z(x, y)$,

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = -1$$

На пример, ако $z(x, y) = x^2 y$,