

Курс ХИМИИ

для вузов

издательство
Высшая
Школа

**А. Н. ХАРИН, Н. А. КАТАЕВА,
Л. Т. ХАРИНА**

КУРС ХИМИИ

под редакцией проф. А. Н. Харина

**ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ**

**Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебника для студентов приборостроительных
специальностей вузов**



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1983

ББК 24.1
X20
УДК 541

Рецензент: проф. В. В. Фролов (МВТУ им. Баумана)

Харин А. Н., Катаева Н. А., Харина Л. Т.
X20 Курс химии: Учебник для приборостроит. спец.
вузов/Под ред. А. Н. Харина. — 2-е изд., перераб. и
доп. — М.: Высш. школа, 1983. — 511 с., ил.

В пер.: 1 р. 20 к.

В учебник включены общетеоретические темы, составляющие основу химической подготовки студентов. В нем также отражены вопросы, необходимые для подготовки специалистов в области микроэлектроники, электронных и полупроводниковых приборов и радиоаппаратуры.

Второе издание (1-е вышло в 1975 г.) дополнено новым материалом. Все таблицы с характеристикой свойств атомов элементов и простых веществ представлены в единицах СИ.

X 1802000000—396 73—83
001(01)—83

ББК 24.1
540

© Издательство «Высшая школа», 1978

© Издательство «Высшая школа», 1983, с изменениями

Так как в учебных планах подготовки инженеров по указанным специальностям химия изучается, как правило, в первых двух семестрах, то данная книга предназначена для студентов первого курса.

Так как знание химии должно обеспечивать подготовку к изучению специальных дисциплин, в частности курса электрорадиоматериалов, то в этой книге отражены вопросы, которые обычно отсутствуют в учебниках по общей химии: элементы химической термодинамики, реальные кристаллы, глубокая очистка веществ, фазы переменного состава, термодинамические условия синтеза полупроводниковых соединений переменного состава, специальные вопросы электрохимии и др. В учебнике опущено учение об атомных ядрах, так как этот раздел изучается в курсе физики. В разделе органической химии дана лишь небольшая надстройка над курсом 10 классов средней школы. Обращено особое внимание на использование химических методов и различных веществ в микроэлектронике, радиотехнике, полупроводниковой и вакуумной технике. Весь курс основан на учении о строении атома и периодическом законе Менделеева, на учении о химической связи. Учтены некоторые элементы термодинамики.

При подготовке «Курса химии» ко второму изданию в него внесены некоторые исправления, изменения и дополнения. Учтены требования «Стандарта СЭВ 1052—78» по метрологии и единицам СИ. Основное содержание книги и ее план сохранены без изменений. Приведены таблицы единиц СИ и взаимосвязь их с некоторыми внесистемными единицами.

Авторы весьма признательны рецензенту заслуженному деятелю науки и техники РСФСР проф. В. В. Фролову, а также заслуженному деятелю науки и техники РСФСР проф. А. А. Жуховицкому, профессорам Л. Г. Сапогину, В. Н. Крылову, Р. Н. Рубинштейну, В. А. Малышеву за ценные замечания и полезные советы.

Авторы будут благодарны за товарищескую критику, направленную на улучшение учебного пособия.

методы обработки материалов, в связи с чем резко повысилась ее роль в получении новых материалов.

В 60-х годах произошла подлинная революция в радиоэлектронике, вызванная внедрением полупроводников, затем использованием сверхпроводников и активных диэлектриков, что потребовало дальнейшего развития этой области химии.

Особая роль принадлежит химии в разработке методов анализа и контроля загрязнений окружающей среды (атмосферного воздуха, водных ресурсов и пр.).

§ 2. МАТЕРИЯ И ВЕЩЕСТВО. ДВИЖЕНИЕ И ЭНЕРГИЯ

В. И. Ленин дал классическое определение понятия материи: «Материя есть то, что, действуя на наши органы чувств, производит ощущение; материя есть объективная реальность, данная нам в ощущении, и т. п.»*. Материя существует независимо от сознания и отображается им. Она находится в постоянном движении (изменении), но не исчезает и не творится. Нет материи без движения, так же как нет движения без материи. Движение — это форма существования материи. Энергия — качественная и количественная характеристика изменения этого движения, его мера.

Материя познается в ее конкретных проявлениях в форме различных веществ, энергий и полей (например, магнитного). Частицы вещественных форм материи (молекулы, атомы, нейтроны, протоны, электроны и др.) имеют «массу покоя», чем они отличаются от материи поля, не имеющей массы покоя. В вечном существовании материи возможны превращения вещественных форм в материю поля и, наоборот, материи поля в вещественные формы. В химии приходится главным образом иметь дело с веществами, телами и системами тел. *Системой называется совокупность тел, находящихся между собой во взаимодействии, которая фактически или мысленно выделяется из окружающей среды. Если объем системы постоянен и она не обменивается энергией с окружающей средой, то такая система называется изолированной (замкнутой).*

* Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 18, с. 149.

§ 3. ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ И ВЗАИМОСВЯЗИ МАССЫ И ЭНЕРГИИ

Внутри изолированной системы энергия может переходить из одной формы в другую (например, механическая в тепловую или электрическую) в эквивалентных количествах. У одних частиц она может увеличиваться, у других уменьшаться, но суммарная энергия системы остается постоянной: $\sum E_i = \text{const}$. Этот закон сохранения энергии — один из фундаментальных законов природы. Он является частным выражением общего принципа сохранения материи, высказанного впервые М. В. Ломоносовым в 1748 г. в такой форме: «...ежели где убудет не сколько материи, то умножится в другом месте... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения». Позднее (1756) им был установлен закон сохранения массы вещества при химических реакциях, а в начале XX в. А. Эйнштейном и П. Н. Лебедевым был установлен закон взаимосвязи массы m и энергии E :

$$E = mc^2, \quad (1)$$

где c — скорость света в вакууме, равная $2,997925 \cdot 10^8$ м/с ($\sim 3 \cdot 10^{10}$ см/с).

По этому закону если в теле (или системе) возникает изменение энергии ΔE , то в том же теле (или системе) происходит эквивалентное изменение массы:

$$\Delta m = \Delta E / c^2. \quad (2)$$

Очевидно, если в изолированной системе энергия остается постоянной, то и масса тоже должна быть постоянной при любых превращениях внутри системы: $\sum m_i = \text{const}$.

Неизменность массы при химических реакциях, строго говоря, соблюдается при реакциях в изолированной системе. Если же при взаимодействии 1 моль HCl с 1 моль NaOH в разбавленном растворе уменьшится запас энергии в виде выделяющейся теплоты на 56 900 Дж в окружающую среду, то вместе с этим должна уменьшиться масса образовавшегося раствора (приведенного к первоначальной температуре) на $56\,900 / (9 \cdot 10^{16}) = 6,3 \cdot 10^{-13}$ кг.

В окружающей эту систему тел среде масса соответственно увеличится. Изменения масс веществ при хими-

ческих реакциях очень малы, но при ядерных превращениях изменения масс на 7—8 порядков больше, так как выделение теплоты может достигать в этих случаях сотен миллионов килоджоулей, что отвечает изменению масс на 0,01—0,1 г.

§ 4. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ

Так называют законы отношения между массами элементов в образуемых ими соединениях, установленные в начале XIX в.

Закон постоянства состава (Пруст): откуда и каким бы путем ни получалось данное соединение, состав его всегда остается одним и тем же. Действительно, как бы, например, ни получалась вода: при горении ли водорода в кислороде или при разложении $\text{Ca}(\text{OH})_2$, — отношение массы водорода и кислорода в ней всегда остается равным 1:7,935 ($\sim 1:8$).

Закон эквивалентов (Рихтер): элементы всегда соединяются друг с другом в массовых количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам. За эквивалент водорода принимается его атомная масса (1,00797 у.е.*), за эквивалент кислорода — половина его атомной массы (7,9997 у.е., $\sim 8,000$ у.е.).

Закон кратных отношений (Дальтон): если два элемента образуют несколько соединений друг с другом, то на одну и ту же массу одного из них приходятся такие массы другого, которые относятся между собой как небольшие целые числа. Например, на 1 г азота в разных его оксидах приходится 0,57; 1,14; 1,71; 2,28 и 2,85 г кислорода, что соответствует отношению 1:2:3:4:5. Это отношение обусловлено числом атомов кислорода, которое приходится на каждые два атома азота в молекулах: N_2O , 2NO , N_2O_3 , $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, N_2O_5 .

Приведенные законы являются следствием того, что атомы могут входить в состав молекул соединений только целыми числами и поэтому они, безусловно, справедливы, когда индивидуальные вещества (газообразные, жидкие или твердые) состоят из молекул. Газообразные вещества всегда молекулярные. Молекулы могут быть и одноатомными (He, Ne, Ar). Молекулярные массы этих веществ легко определяются, и химические формулы их

* Углеродная единица — $\frac{1}{12}$ массы атома легкого изотопа углерода, принятой за 12,000 у. е.

истинные, с целочисленными индексами (SO_2 , CO_2 , H_2O).

Многие кристаллические вещества: оксиды, селениды, теллуриды, нитриды, карбиды, фосфиды и т. д. — построены не из молекул, а из атомов. Для них удается установить только простейшие формулы, т. е. определить простейшее отношение числа атомов элементов в веществах по процентному содержанию. Эти отношения часто оказываются изменяющимися в известных пределах в зависимости от условий получения веществ, поэтому в их формулах появляются дробные индексы, например TiO_{1-x} , ZnO_{1-x} и т. д. Ясно, что для соединений переменного состава, но сохраняющих тип строения кристаллов в определенных пределах изменения состава, стехиометрические законы неприменимы.

§ 5. ЗАКОН АВОГАДРО И СЛЕДСТВИЯ ИЗ НЕГО. МАССА И РАЗМЕР МОЛЕКУЛ И АТОМОВ

Закон расширения газов при нагревании, зависимость объема от давления и вытекающий отсюда закон Клапейрона для данной массы газа ($pV/T = \text{const}$), закон объемных отношений Гей-Люссака («объемы газов, вступающих в реакцию и получающихся после реакции, измеренные при одинаковых давлении и температуре, относятся друг к другу как небольшие целые числа») справедливы только для газов, находящихся в идеальном состоянии. Напомним, что идеальным называется такое состояние, когда можно пренебречь межмолекулярным взаимодействием и собственным объемом молекул (повышенные температуры и невысокие давления). Все указанные законы послужили основанием к высказыванию гипотезы Авогадро (1811), впоследствии утвердившейся в науке как закон Авогадро, который гласит: *в равных объемах разных газов и паров при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.*

Так как в 1 моль любого вещества содержится одно и то же число молекул, то из закона Авогадро вытекает важное следствие: 1 моль любого идеального газа при заданном давлении и заданной температуре занимает один и тот же объем. Это следствие подтверждено экспериментально: в частности, при нормальных условиях (0°C и $101\,325\text{ Па}$) 1 моль любого газа занимает примерно постоянный объем, равный 22,4 л.

Число молекул в 1 моль вещества, называемое постоянной Авогадро N_A , равно $6,0220 \cdot 10^{23}$. Поделив массу 1 моль любого вещества на постоянную Авогадро, получим абсолютную массу молекулы в граммах. Например, масса молекулы H_2 $2,016 : 6,02 \cdot 10^{23} = 3,35 \cdot 10^{-24}$ г. Подобно этому вычисляют абсолютную массу атома. Молекулы имеют диаметр примерно от 0,1 до 1 нм.

На основании закона Авогадро вычисляют состав молекул простых газов с учетом закона объемных отношений Гей-Люссака. Например, известно, что из одного объема хлора и одного объема водорода получаются два объема хлороводорода. Это значит, что в каждой молекуле водорода и хлора должно быть в два раза больше атомов $H(Cl)$, чем в молекуле хлороводорода. Если допустить, что молекула хлороводорода отвечает формуле HCl , то молекулы хлора и водорода должны отвечать формулам H_2 и Cl_2 . Этот вывод подтверждается исследованиями спектров, теплостойкостей и пр. Также двухатомными оказались молекулы O_2 , N_2 , F_2 , Br_2 , I_2 . Молекулы благородных газов, паров многих металлов одноатомны. Существуют и трехатомные (O_3), и четырехатомные (P_4) молекулы.

Следствие из закона Авогадро: $M_1 : M_2 = m_1 : m_2$, где M_1 и M_2 — масса молей двух газов, m_1 и m_2 — массы одинаковых объемов этих газов, измеренные в одинаковых условиях. Так как $m_1 : m_2 = D$ (где D — относительная плотность первого газа по второму), то

$$D = M_1 : M_2, \text{ или } M_1 = M_2 D. \quad (3)$$

Если в качестве второго газа взят водород, то $M = 2,016D$, если воздух, то $M = 29D$ (29 — средняя масса «моля» воздуха). Из этих уравнений вычисляются молярные массы идеальных газов. На основе постоянства молярных объемов идеальных газов при одинаковых условиях Д. И. Менделеев в 1875 г. вывел уравнение их состояния из уравнения Клапейрона для 1 моль:

$$pV/T = R, \quad (4)$$

$$\text{где } R = \frac{101\,325 \text{ Н/м}^2 \cdot 0,0224138 \text{ м}^3/\text{моль}}{273,16 \text{ К}} =$$

$$= 8,314 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{моль} \cdot \text{К}} [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$$

или $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, или $R = 1,986 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, или $R = 62\,400 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{К})$; выбор значения R зависит от единицы измерения объема V и давления p .

Для n молей уравнение Менделеева — Клапейрона запишется так:

$$pV = nRT, \text{ или } pV = \frac{m}{M} RT, \quad (5)$$

где m — масса газа, г; M — масса 1 моль газа, г.

С 1961 г. для измерения молекулярных и атомных масс на Международном съезде химиков в Монреале была принята углеродная единица. Абсолютная ее масса равна обратному значению постоянной Авогадро ($1 : N_A$). Атомную массу элемента можно вычислить, определив молекулярную массу газообразных (парообразных) соединений этого элемента и процентное содержание его во взятых соединениях разными методами.

§ 6. ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. КОМПОНЕНТЫ. ФАЗЫ

В § 2 было указано, какие системы называются изолированными. Иногда, говоря о химических системах, понимают под этим совокупность индивидуальных химических веществ (составных частей системы — компонентов*), находящихся в каких-либо фазовых состояниях, которая фактически или мысленно выделяется из окружающей среды. Системы бывают гомогенными и гетерогенными. Гомогенными называют такие системы, различные части которых не отделяются поверхностями раздела. Это однофазные, физически однородные системы. Например, водный раствор NaCl будет двухкомпонентной однофазной системой. Если в этой системе будут еще кристаллы NaCl, то система останется двухкомпонентной, но станет двухфазной (кристаллы соли и раствор соли), т. е. гетерогенной. Гетерогенная система состоит не менее чем из двух фаз.

Фазой называется совокупность всех гомогенных частей системы, ограниченных от других частей (от других фаз) поверхностью раздела. При переходе через поверхность раздела химический состав или структура или то и другое и термодинамические свойства изменяются скачком. Одну фазу от другой можно отделить механическими методами. Системы могут содержать газовую фазу и конденсированные (твердые и жидкие) фазы.

* Это понятие надо отличать от понятия компонента, принятого в правиле фаз (см. гл. I, § 16).

Глава I

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. УЧЕНИЕ О РАВНОВЕСИИ И ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

§ 1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ. РАБОТА

В термодинамике изучают переход одной формы энергии в другую, переход от системы к системе, энергетические изменения в физических и химических процессах. Термодинамика устанавливает возможность и пределы самопроизвольного (без затраты работы) течения процесса в данном направлении. Она рассматривает возможность осуществления того или иного процесса и установление равновесия, но не рассматривает механизма процесса и его скорости.

Совокупность всех свойств системы характеризует ее состояние. Оно определяется температурой T , давлением p , объемом V , концентрацией C и другими параметрами состояния. Внутренняя энергия U характеризует общий запас энергии системы, включающий энергию колебания атомов, их внутриядерную энергию, кинетическую и потенциальную энергию молекул, энергию движения электронов и т. д. Абсолютная величина внутренней энергии систем не поддается определению, однако можно измерять ее изменение ΔU в различных процессах. Если в каком-либо процессе внутренняя энергия возрастает, то ΔU считается положительной величиной, при обратном изменении — отрицательной.

Внутренняя энергия — функция состояния системы. Если система переходит из первого состояния, определяемого параметрами T_1 , V_1 и т. д., во второе, определяемое параметрами T_2 , V_2 и т. д., то ΔU определяется разностью $U_2 - U_1$ и не зависит от пути процесса. Есть процессы, протекающие при постоянном значении некоторых параметров. Изотермические процессы совершаются

при постоянной T , изобарические — при постоянном p , изохорические — при постоянном V . Процессы, в которых может совершаться работа, но система не обменивается теплотой с окружающей средой, называются адиабатическими.

Энергия может передаваться от одной системы к другой или от одной части системы к другой ее части в форме теплоты Q и в форме работы A против всех сил, действующих на систему. Энергетические изменения всегда определяются двумя величинами — факторами интенсивности и емкости. Так, работа при перемещении тела в пространстве равна произведению силы f на перемещение Δl (f — фактор интенсивности, l — фактор емкости); электрическая работа равна произведению разности потенциалов (фактор интенсивности) на количество электричества (фактор емкости) и т. д.

Особое значение в термодинамике получила работа, совершающаяся системой против сил внешнего давления. Пусть какое-либо тело занимает объем V при давлении p , которое действует на поверхность тела с площадью S . При расширении тела площадь, на которую действует давление, переместится на малое расстояние Δl и порция работы ΔA , совершаемая телом, определится уравнением

$$\Delta A = p \Delta l. \quad (I.1)$$

Так как $S \Delta l$ есть приращение объема ΔV , то

$$\Delta A = p \Delta V. \quad (I.2)$$

В общем случае работа при изменении объема тела от V_1 до V_2 равна сумме всех порций работы:

$$A = \sum_{V_1}^{V_2} \Delta A = \sum_{V_1}^{V_2} p \Delta V. \quad (I.3)$$

Если изменение объема в каждом акте расширения бесконечно мало (обозначается dV — дифференциал V), то знак суммы заменится знаком интеграла:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (I.4)$$

§ 2. РАБОТА РАСШИРЕНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Значение работы расширения идеального газа зависит от условий. При расширении идеального газа в ваку-

уме ($p=0$) газ не совершает работы ($A=0$). Наибольшая работа получится тогда, когда в процессе расширения внешнее давление все время лишь на бесконечно малую величину меньше собственного давления газа, и расширение происходит очень медленно.

Допустим, идеальный газ находится в цилиндре сдвигающимся поршнем (без трения). Стенки цилиндра хорошо проводят теплоту. Цилиндр с газом помещен в

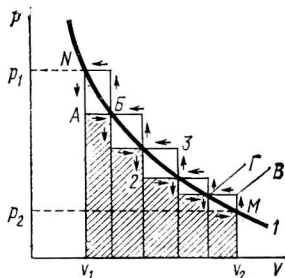


Рис. 1. Работа обратимого расширения и сжатия идеального газа

термостат, сохраняющий постоянную температуру. Первоначальное давление газа p_1 , объем V_1 . Давление газа уравновешено положенными на поршень дробинками. Если снять одну дробинку, то давление упадет от точки N до точки A , после чего объем увеличится на ΔV до равновесной величины B (рис. 1). При снятии с поршня одной дробинки за другой каждый раз расширяется газ на ΔV и совершается работа $\Delta A = p \Delta V$ за счет теплоты, отбираемой от термостата, а p уменьшается. Полная работа газа A_1 при расширении от V_1 до V_2 выражается суммой элементарных работ $p \Delta V$ (на рис. 1 показана в виде заштрихованной площади под ступенчатой линией 2). Если теперь нагружать поршень, то от первой дробинки давление возрастет скачком от точки M до B , затем объем уменьшится до равновесного (точка Γ). Теперь внешние силы совершают работу; так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от T , то работа внешних сил полностью передается в виде теплоты термостату. При дальнейшем нагружении поршня дробинками может быть вновь достигнуто исходное состояние N , но уже по другой ступенчатой линии 3, лежащей выше линии 2. На рис. 1 видно, что затраченная на сжатие работа A_2 больше работы A_1 , полученной при расширении. Это значит, что процесс расширения был термодинамически необратимым.

Термодинамически обратимыми называются процессы, в которых при переходе из начального состояния в конечное и при переходе из конечного в начальное состояние в точности повторяются все промежуточные со-

стояния. Они должны представлять собой последовательность бесконечно близких друг к другу положений равновесия. В случае, если система, совершившая обратимый процесс, возвращается в исходное состояние также обратимым путем, то после этого никаких изменений не остается ни в системе, ни в окружающей среде. Это идеальные процессы. Реальные процессы могут только приближаться к обратимым, для чего они должны протекать очень медленно.

Чтобы приблизить расширение газа к обратимому, надо нагрузку поршня изменять бесконечно малыми порциями. Тогда ступеньки ломаных линий 2 и 3 (см. рис. 1) станут очень малыми и работы A_1 и A_2 по численному значению будут сближаться и стремиться к работе, выражаемой площадью под плавной кривой 1 (NM) в пределах объема от V_1 до V_2 . Эта кривая равновесных состояний выражается уравнением $pV = \text{const}$. Работа A_1 , совершаемая газом при изотермическом расширении, достигает максимального значения и становится численно равной A_2 . Процесс будет обратимым. Аналитическое выражение максимальной работы расширения идеального газа при обратимых изотермических условиях может быть выведено из (I.4). Если подставить в (I.4) значение p из (5), то

$$p = \frac{nRT}{V} \text{ и } A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV. \quad (\text{I.5})$$

Интегрируя, получим

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ или } A = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (\text{I.6})$$

так как $V_2 : V_1 = p_1 : p_2$. Отношение давлений может быть заменено отношением концентраций. Тогда

$$A = nRT \ln \frac{C_1}{C_2}. \quad (\text{I.7})$$

Если газ расширяется от V_1 до V_2 изобарически при нагревании от T_1 до T_2 , то работа выразится уравнением

$$A = p(V_2 - V_1). \quad (\text{I.8})$$

Учитывая (5), получим

$$A = nR(T_2 - T_1). \quad (\text{I.9})$$

Если в результате реакции при постоянных p и T образуется объем газа ΔV , то работа расширения равна

$$A = p\Delta V = \Delta nRT. \quad (I.10)$$

§ 3. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТАЛЬПИЯ

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии в применении к термическим явлениям. Если система участвует в том или ином процессе, то подведенная к ней теплота может увеличивать внутреннюю энергию системы на ΔU и расходоваться на совершение работы A , т. е.

$$q = \Delta U + A. \quad (I.11)$$

Это уравнение и есть аналитическое выражение первого закона термодинамики. Для замкнутой (изолированной) системы $q=0$ и $A=0$, следовательно, $\Delta U=0$, что и требуется по закону сохранения энергии в изолированной системе.

ΔU не зависит от пути процесса, но работа A , как было показано на примере расширения идеального газа, зависит от пути процесса; следовательно, и q тоже зависит от пути процесса. Поэтому работа A и теплота q не являются функциями состояния системы. Они относятся к процессам. При постоянном объеме работа расширения $A=0$; если, кроме этого, никаких других работ не совершается (например, электрической), то вся теплота, подведенная к системе, расходуется только на увеличение ее внутренней энергии:

$$q_V = \Delta U. \quad (I.12)$$

При постоянном давлении подведенная энергия в виде теплоты q_p идет на увеличение внутренней энергии и совершение работы расширения:

$$q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1), \quad (I.13)$$

или

$$q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (I.14)$$

Из (I.14) можно сделать заключение о том, что энергия, подводимая к системе в виде теплоты при постоянном давлении, расходуется на приращение некоторой функции состояния:

$$H = U + pV. \quad (I.15)$$