

Внутренняя энергия и энтальпия

Любая химическая реакция заключается в разрушении одних химических связей и образовании новых, эти процессы сопровождаются выделением или поглощением энергии. Из курса физики известно, что энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, а только переходит из одной формы в другую. Это один из важнейших законов природы - закон сохранения энергии. Впервые этот закон был сформулирован *М.В. Ломоносовым*

Закон сохранения массы и энергии

- *Масса веществ, вступающих в реакцию равна массе веществ, образующихся в результате реакции.*
- Закон сохранения массы дает материальную основу для составления уравнений химических реакций и проведения расчетов по ним.

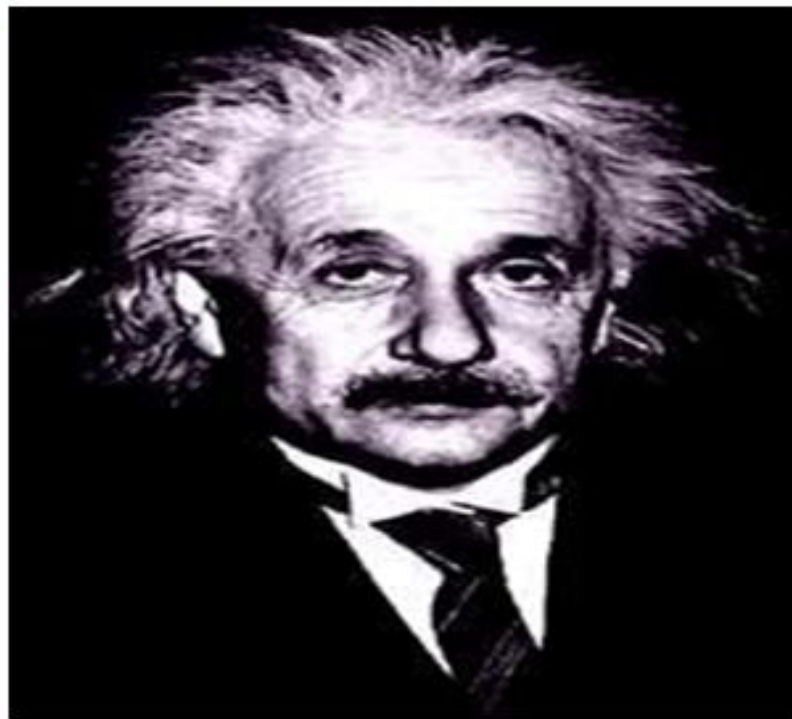
- Позднее этот закон был математически выражен *Альбертом Эйнштейном* как "Закон сохранения массы и энергии". *Взаимосвязь массы и энергии выражается уравнением:*
- $E = mc^2$
- На основе сохранения масс веществ составляют молекулярные уравнения химических реакций, на основе закона сохранения и превращения энергии - термохимические уравнения, учитывающие не только массу веществ, но и энергию, которая выделяется или поглощается при протекания химических реакций.

Закон сохранения массы и энергии

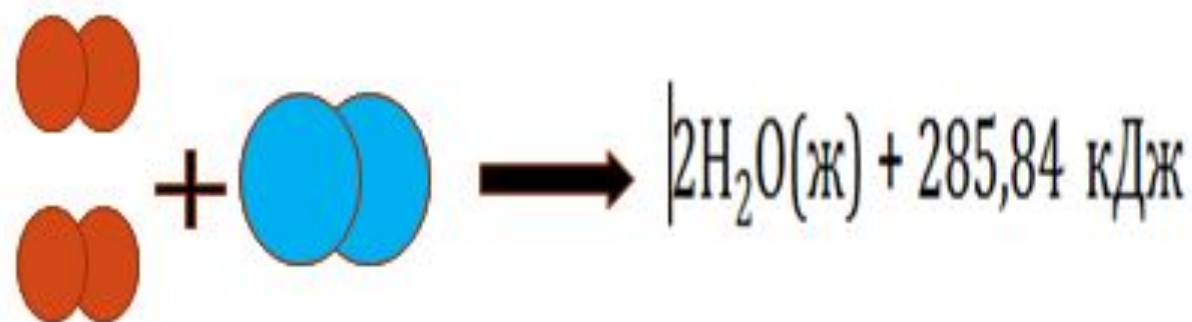
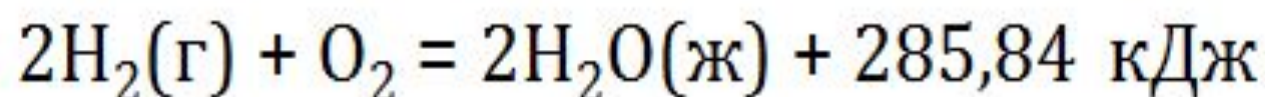
Взаимосвязь
массы и энергии
выражается
уравнением
Эйнштейна:

$$E = mc^2$$

где E – энергия; m – масса;
 c – скорость света в вакууме.



При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах.



- В каждом веществе запасено определенное количество энергии. С этим свойством веществ мы сталкиваемся уже за завтраком, обедом или ужином, так как продукты питания позволяют нашему организму использовать энергию самых разнообразных химических соединений, содержащихся в пище. В организме эта энергия преобразуется в движение, работу, идет на поддержание постоянной (и довольно высокой!) температуры тела.
- Энергия химических соединений сосредоточена главным образом в химических связях. Чтобы **разрушить связь** между двумя атомами, требуется **ЗАТРАТИТЬ ЭНЕРГИЮ**. Когда химическая **связь образуется**, энергия **ВЫДЕЛЯЕТСЯ**.
- *Любая химическая реакция заключается в разрыве одних химических связей и образовании других.* Когда в результате химической реакции при образовании новых связей выделяется энергии **БОЛЬШЕ**, чем потребовалось для разрушения "старых" связей в исходных веществах, то *избыток энергии высвобождается в виде тепла.*

Таким образом, *любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением энергии*. Чаще всего энергия выделяется или поглощается в виде теплоты (реже - в виде световой или механической энергии). Эту теплоту можно измерить. Результат измерения выражают в килоджоулях (кДж) для одного МОЛЯ реагента или (реже) для моля продукта реакции.

В большинстве случаев этой энергией является теплота. Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют *экзотермическими*, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты — *эндотермическими*. Наука, которая *изучает тепловые эффекты* химических реакций, называется *термохимией*, а уравнения химических реакций, в которых указывается тепловой эффект - *термохимическими уравнениями*.

- Тепловой эффект обозначается *буквой Q* и, как правило, измеряется в *кДж/моль* или в *ккал/моль*. Если реакция происходит с выделением тепла ($Q > 0$), а если с поглощением тепла ($Q < 0$). Тепловой эффект реакции зависит от условий ее протекания, поэтому его определяют при давлении 101,3 кПа или 1 атм. И температуре 25⁰С или 298 К. *Эти условия называют стандартными.*
- Тепловой эффект реакции при стандартных условиях выражают через изменение *энтальпии*.

- **Энтальпия (H)** — это энергия, которая доступна для преобразования в теплоту при определенном постоянном давлении. Энтальпию условно можно называть теплосодержанием, так как при постоянном давлении изменение энтальпии равно количеству теплоты, подведенной к системе. **Энтальпия — это величина, которая характеризует запас энергии вещества.** Энтальпией (H) это сумма внутренней энергии и произведения давления на объем: $H = U + p \cdot V$
- Сам термин энтальпия в переводе с греческого значит «нагреваю». А впервые в термодинамику этот термин был введен ученым **Д. Гиббсом.** **Энтальпия определяется только расчетным путем.**

- *Внутренняя энергия* системы U – это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т.д. Внутренняя энергия – полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление более общего закона природы – закона сохранения материи. Теплота Q , поглощенная системой, идет на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы A :

- $Q = \Delta U + A$

- Внутренняя энергия и энтальпия связаны с тепловым эффектом реакции (Q). Эта взаимосвязь вытекает из первого закона термодинамики, который является законом сохранения энергии в применении к тепловым явлениям. Первый закон имеет несколько различных формулировок, наиболее близкое отношение к химии имеет следующая: *количество теплоты, полученное системой, равно сумме увеличения ее внутренней энергии и произведенной ею работы*: $Q = \Delta U + A = \Delta U + p \cdot \Delta V$

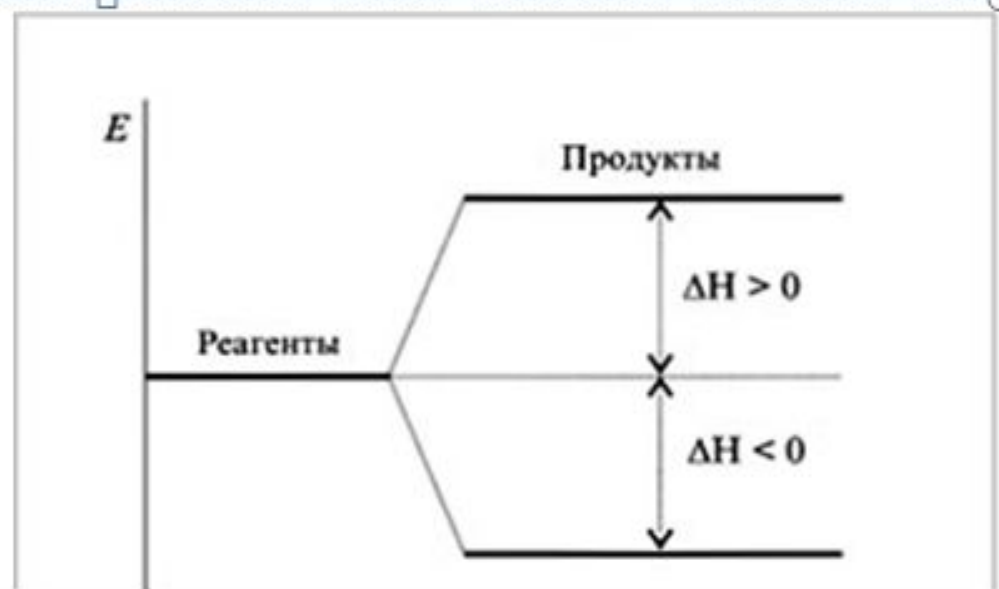
Величину H называют **энтальпией**. Таким образом, теплота при $p=\text{const}$ и $T=\text{const}$ приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Q_p равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа расширения):

$$\bullet Q_p = \Delta H.$$

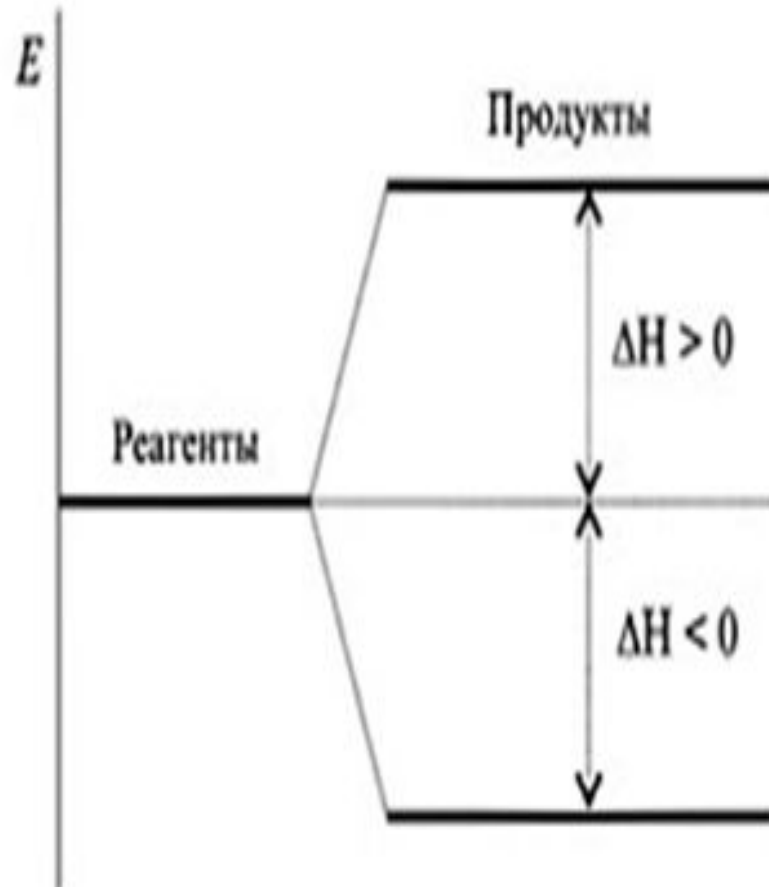
- Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; ее изменение (ΔH) определяется только начальными и конечными состояниями системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ($V=\text{const}$; $T=\text{const}$), при котором $\Delta V = 0$, равна изменению внутренней энергии системы:

- $Q_V = \Delta U$

При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$), а при эндотермических энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$). В дальнейшем тепловые эффекты всюду выражаются через ΔH .



Если тепловой эффект реакции Q измерен при постоянном давлении (а это большинство химических процессов, которые проводятся не в замкнутом объеме), то он называется *энтальпией реакции* и обозначается H . Энтальпия (русский эквивалент этого слова – «теплосодержание») системы возрастает в эндотермическом процессе (когда система поглощает теплоту), $H > 0$, и убывает в экзотермическом, $H < 0$

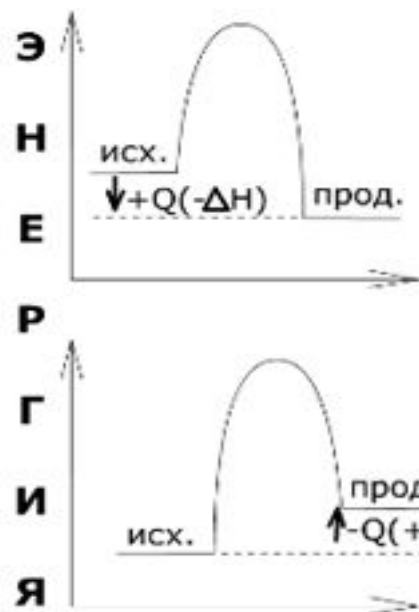


Стандартные теплоты (энтальпии) образования ΔH°_{298} некоторых веществ

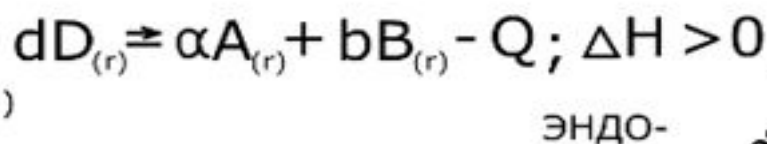
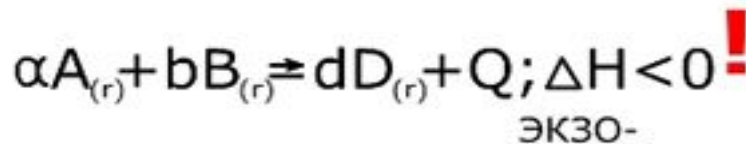
Вещество	Состояние	ΔH°_{298} , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔH°_{298} , кДж/моль
C_2H_2	г	+226,75	CO	г	-110,52
CS_2	г	+115,28	CH_3OH	г	-201,17
NO	г	+90,37	C_2H_5OH	г	-235,31
C_6H_6	г	+82,93	H_2O	г	-241,83
C_2H_4	г	+52,28	H_2O	ж	-285,84
H_2S	г	-20,15	NH_4Cl	к	-315,39
NH_3	г	-46,19	CO_2	г	-393,51
CH_4	г	-74,85	Fe_2O_3	к	-822,10
C_2H_6	г	-84,67	$Ca(OH)_2$	к	-986,50
HCl	г	-92,31	Al_2O_3	к	-1669,80

ЭНТАЛЬПИЯ

(ΔH , кДж)



Термохимические уравнения $\boxed{\text{Т}}$; $\boxed{\text{Ж}}$; $\boxed{\text{Г}}$



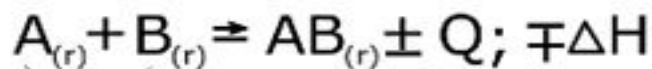
реакции
кДж

образ-ия в-ва
кДж/ моль

ЭНТАЛЬПИЯ
ТЕПЛОТА

$$p = 10^5 \text{ Па}$$

$$T = 298 \text{ К}$$



! ПРОСТЫЕ $\Delta H_{\text{обр}} = 0$

$$\Delta H_{\text{р-ии}} = \sum \Delta H_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{исх. в-в}}$$

Энтальпии образования некоторых веществ при 298 К

Рассмотрим ряд реакций, в которых может получиться карбонат кальция. Энтальпия какой из этих реакций является энтальпией образования карбоната кальция?

- 1) $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$;
- 3) $2\text{Ca} + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{CaCO}_3$;
- 4) $\text{Ca} + 3\text{O} + \text{C} = \text{CaCO}_3$;
- 5) $2\text{Ca} + 3\text{O}_2 + 2\text{C} = 2\text{CaCO}_3$;
- 6) $\text{Ca} + 3/2\text{O}_2 + \text{C} = \text{CaCO}_3$.

В реакциях 1, 2 и 3 принимают участие не только простые вещества. В реакции 4 кислород — не простое вещество, а находится в атомарном состоянии. В реакции 5 образуется не 1 моль карбоната. Таким образом, нашему определению соответствует только