

Внутренняя энергия. Первый закон термодинамики.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. *Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют термохимией.* Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют *экзотермическими*, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, — *эндотермическими*. Теплота реакции является, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание ее может иметь большое значение при определении условий протекания той или иной реакции.

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 :

$$Q = \Delta U + A$$

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает первый закон термодинамики:

$$Q = \Delta U + W$$

Уравнение означает, что теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой.

Внутренняя энергия системы U — это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движений 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. Абсолютное значение внутренней энергии U веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является *функцией состояния*, т.е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состояниями системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где: ΔU - изменение внутренней энергии системы при переходе из начального состояния U_1 в конечное U_2 . Если $U_2 > U_1$, то $\Delta U > 0$.

Если $U_2 < U_1$, то $\Delta U < 0$.

Энтальпия системы. Тепловые эффекты химических реакций.

Теплота Q и работа A функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях A — это работа против внешнего давления, т.е. в первом приближении

$$A = p \Delta V,$$

где ΔV — изменение объема системы ($V_2 - V_1$).

Так как большинство химических реакций проходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) теплота Q_p будет равна:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V,$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Сумму $U + pV$ обозначим через H , тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

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 Q_p в изобарно-изотермическом процессе равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа расширения):

$$Q_p = \Delta H$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния: ее изменение (ΔH) определяется только начальным и конечным 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:

$$Q_v = \Delta U$$

Теплоты химических процессов, протекающих при p , $T = \text{const}$ и V , $T = \text{const}$, называют *тепловыми эффектами*.

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 .