

Ciepło i jego jednostki.

Ciepło utożsamia się z energią wewnętrzną lub entalpią, tj. **energiją kinetyczną bezwładnego ruchu cząstek i energiją potencjalną ich wzajemnych oddziaływań**. Zgodnie z prawem zachowania energii ciepło uważa się za jedną z postaci energii.

Energia wewnętrzna U jest funkcją stanu, która równa się różnicy pomiędzy energią całkowitą układu E a sumą jego makroskopowej energii kinetycznej E_k i energii potencjalnej E_p .

$$U = E - (E_k + E_p)$$

Jeśli układ podczas przejścia ze stanu 1 do stanu 2 wymienia pewną ilość ciepła Q oraz pracę W , to zgodnie z I zasadą termodynamiki (prawo zachowania energii) zmiana energii wewnętrznej ΔU wynosi:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

Q i W są dodatnie wówczas, gdy ciepło i praca zostały pobrane przez układ, a ujemne – gdy zostały wydzielone na zewnątrz. Znak ΔU zależy od znaku sumy wartości Q i W . Z równania wynika że:

$$Q = \Delta U - W$$

W przypadku zachowania stałej objętości układu ($V = \text{const}$) praca mechaniczna nie zostanie wykonana ($W = 0$). Wówczas

$$Q_v = \Delta U$$

Z treści wykładu wiemy że $Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$, a to oznacza że $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$

lub

$$Q = H_p - H_s = \Delta H$$

gdzie: H_p - entalpia produktów, H_s - entalpia substratów.

Ciepło reakcji chemicznej przebiegającej izobarycznie ($p = \text{const}$) jest zatem równe różnicy entalpii układu przed i po reakcji. Reakcje chemiczne w roztworach i w fazie stałej przebiegają zazwyczaj pod stałym ciśnieniem i przy nieznacznej jedynie zmianie objętości, a zatem można przyjąć, że dla tego rodzaju reakcji $p\Delta V = 0$. Wówczas

$$\Delta H = \Delta U = Q$$

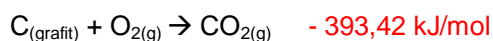
W układzie SI jednostką ciepła, podobnie jak jednostką pracy i wszelkiego rodzaju energii, jest dżul (J).

Równania termochemiczne

Ciepło wydzielane lub pobrane, w odniesieniu do określonych ilości (moli) substancji nazywa się **ciepłem reakcji** a równanie chemiczne z podanym efektem cieplnym nosi nazwę **równania termochemicznego**. Wartość ciepła reakcji oznacza się różnymi znakami, w zależności od tego, czy energia jest przekazywana do otoczenia, czy do układu;

- znakiem minus (-) oznacza się efekt cieplny, podczas którego układ przekazuje do otoczenia energię na sposób ciepła,
- znakiem plus (+) oznacza się efekt cieplny, podczas którego otoczenie przekazuje do układu energię na sposób ciepła.

W równaniach termochemicznych należy zaopatrywać symbole i wzory substancji reagujących w odpowiednie indeksy określające stan gazowy (g – gaz, c – ciecz, s – ciało stałe) Jeśli substancja reagująca może występować w różnych odmianach alotropowych, należy stosować indeks określający rodzaj odmiany. Przykładem jest poniższe równanie.



Ciepło reakcji w stałej objętości Q_v jest to ilość ciepła wymieniona przez układ z otoczeniem, gdy reakcja przebiega izotermicznie i izochorycznie (T i $v = \text{const}$), a układ nie wymienia z otoczeniem żadnej innej formy energii poza ciepłem.

Ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem Q_p jest to ilość ciepła wymieniona przez układ z otoczeniem, gdy reakcja przebiega izotermicznie i izobarycznie (T i $p = \text{const}$), a układ wymienia z otoczeniem ciepło i ewentualnie pracę zmiany objętości. Większość procesów chemicznych przebiega w układach otwartych pod stałym ciśnieniem (zwykle atmosferycznym). Dlatego w równaniach termochemicznych zapisuje się zazwyczaj ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem, podając wprost po prawej stronie równania termochemicznego wartość liczbową ze znakiem minus dla ciepła wydzielonego i ze znakiem plus dla ciepła pobranego. Podane w równaniach termodynamicznych ciepło reakcji odnosi się najczęściej do tzw. warunków standardowych, za które przyjęto temp. 298,15 K (25°C) i ciśnienie 1013,25 hPa.

Standardowe ciepła (entalpie) tworzenia

Każda substancja (związek chemiczny) ma charakterystyczne dla siebie ciepło tworzenia. Ciepłem tworzenia Q_{tw} związku chemicznego nazywa się efekt cieplny towarzyszący syntezie jednego mola tego związku w temp. 298,15 K i pod ciśnieniem 1013,25 hPa z substancji prostych w postaci trwałej w podanych warunkach.

Zgodnie z międzynarodową umową stanem standardowym reagentów gazowych, stałych i ciekłych jest czysta substancja pod ciśnieniem $P^{\circ} = 10^5 \text{ Pa}$ (1 bar dokładnie) w podanej temperaturze. Substancja rozpuszczona w ciekłym roztworze znajduje się w stanie standardowym, gdy jej stężenie wynosi 1 mol/dm^3 . Przyjęto, że standardowa energia i standardowa entalpia reakcji są wyłącznie funkcjami temperatury; w tablicach są na ogół podawane wartości w temperaturze 298,15 K tj. (25,00°C). Funkcje standardowe oznacza się kółeczkiem w prawym górnym indeksie, np. ΔH°_{298}

Mając na uwadze powyższe uwagi, równanie termochemiczne spalania węgla $C_{(\text{grafit})} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ - 393,42 kJ/mol możemy zapisać w następujący sposób.



Z tak napisanego równania chemicznego odczytamy, że węgiel pod postacią grafitu i pod ciśnieniem 1 bara (1 atm) reaguje z czystym gazowym tlenem o ciśnieniu 1 bar, tworząc czysty gazowy dwutlenek węgla pod ciśnieniem 1 bar.

Ciepła tworzenia, inaczej standardowe entalpie tworzenia ΔH°_{298} dużej liczby związków chemicznych są zebrane w tablicach termodynamicznych.

Molowe ciepło tworzenia związku chemicznego jest to ciepło tworzenia 1 mola tego związku z pierwiastków w stanie standardowym.

Dla celów termochemicznych przyjęto umownie, że molowe entalpie standardowe wszystkich pierwiastków w ich stanach standardowych są równe zeru.

W poniższej tabeli zestawiono wybrane przykłady wartości molowych entalpii standardowych tworzenia niektórych związków chemicznych.

Tabela

Molowe entalpie standardowe tworzenia niektórych związków chemicznych

Związek	ΔH°_{298} kJ/mol	Związek	ΔH°_{298} kJ/mol
$H_2O_{(c)}$	-285,85	$SO_{2(q)}$	-296,86
$H_2O_{(q)}$	-241,79	$SO_{3(q)}$	-385,18
$HCl_{(q)}$	-92,30	$NaCl_{(s)}$	-410,99
$HNO_{3(c)}$	-173,22	$KCl_{(s)}$	-435,90
$H_2SO_{4(c)}$	-811,32	$NaOH_{(s)}$	-426,77

CO _(g)	-110,54	CH _{4(g)}	-74,85
CO _{2(g)}	-393,42	CH ₃ OH _(c)	-238,57
NH _{3(g)}	-46,19	C ₂ H ₅ OH _(c)	-277,65
NO _(g)	+90,37	CH ₃ COOH _(c)	-487,01
NO _{2(g)}	+33,85	C ₆ H _{6(c)}	-49,03

Tablice, w których zestawiono standardowe funkcje termodynamiczne mają praktyczne znaczenie do obliczania entalpii innych reakcji. Umożliwia to *prawo Hessa*.

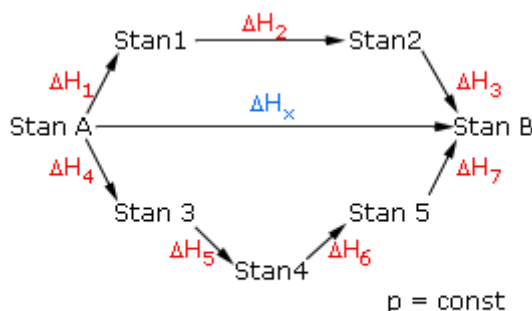
Standardowe ciepła (entalpie) spalania

Ciepłem spalania (entalpią spalania) danej substancji nazywa się efekt cieplny towarzyszący spalaniu jednego mola tej substancji. Wartości ciepła spalania Q_{sp} podawane są w tablicach termochemicznych, odnoszą się z reguły do reakcji przebiegających w warunkach standardowych, w których produktami są gazowy dwutlenek węgla, ciekła woda i niekiedy gazowy azot.

Standardowe ciepła (entalpie) spalania

Podstawowe znaczenie w termochemii ma prawo Hessa, które głosi, że

Molowa entalpia przemiany zależy jedynie od stanu początkowego i końcowego reagującego układu, a nie zależy od drogi przemiany a to oznacza, że entalpia reakcji sumarycznej może być sumą entalpii etapów, na które tę reakcję można podzielić.



$$\Delta H_x = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_x = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7$$

Z prawa Hessa bezpośrednio wynika, że ciepło dowolnej reakcji Q_r równa się sumie ciepła tworzenia produktów, pomniejszonej o sumę ciepła tworzenia substratów (z uwzględnieniem liczby moli n każdego produktu i substratu).

$$Q_r = \sum n_i Q_p - \sum n_i Q_s$$

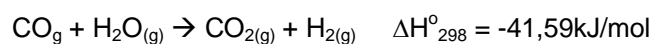
Odpowiednio standardowa entalpia molowa reakcji, równa jest sumie standardowych entalpii molowych produktów reakcji $\sum n_i \Delta_p H_{298}^\circ$ pomniejszonej o sumę standardowych molowych ciepła tworzenia substratów $\sum n_i \Delta_s H_{298}^\circ$ (z uwzględnieniem liczby moli n każdego produktu i substratu).

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum n_i \Delta_p H_{298}^\circ - \sum n_i \Delta_s H_{298}^\circ$$

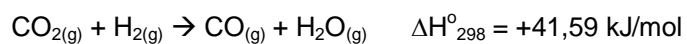
Oprócz prawa Hessa w termochemii ma zastosowanie *prawo Laplace'a*, które głosi że;

Molowa entalpia reakcji rozkładu związku chemicznego na pierwiastki jest równa molowej entalpii reakcji tworzenia się tego związku, wziętej ze znakiem przeciwnym.

Innymi słowami wyrażając ogólnie, gdy reakcje przebiegają w obydwu kierunkach, to przy zmianie kierunku wielkości entalpii H liczbowo nie ulegają zmianie, jedynie przyjmują znaki przeciwne. Na przykład reakcja:



jest *egzotermiczna*, natomiast reakcja odwrotna



jest *endotermiczną*

Liczbowe wartości efektów cieplnych obydwu reakcji są takie same, a jedynie ich znaki są przeciwne.
