



Теплота растворения

□ **Теплота растворения ($\Delta H_{\text{раств.}}$)** – тепловой эффект образования любого не идеального раствора независимо от агрегатного состояния компонентов.



Идеальный жидкий раствор: $\Delta H_{\text{раств.}} = 0$, $\Delta G_{\text{раств.}} = 0$, $\Delta S_{\text{раств.}} = \Delta S_{\text{смеш.ид.газов}}$

- Теплоту растворения, отнесенную к 1 моль растворяемого вещества, называют **молярной теплотой растворения (ΔH_m , кДж/моль)**.
- Теплота растворения единицы массы растворенного вещества – **удельная ($\Delta H_{\text{уд}}$, кДж/кг или кДж/г)**.

Теплота растворения зависит

- от агрегатного состояния растворителя и растворенных веществ;
- от концентрации раствора;
- от того, были ли компоненты раствора взяты в чистом виде или один из них добавлялся в раствор некоторой начальной концентрацией;
- от температуры (при $P = \text{const}$).



Зависимость теплоты растворения от агрегатного состояния компонентов раствора

- Теплота растворения твердых тел в жидкости складывается из тепловых эффектов разрушения кристаллической решетки и сольватации ионов:

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{кр.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв.}} \quad (< 0 >)$$

$$\Delta H_{\text{кр.реш.}} > 0$$

$$\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$$

- Теплота растворения жидкости в жидкости (теплота смешения) обуславливается взаимодействием частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя, т.е. процессом сольватации:

$$\Delta H_{\text{смеш.}} = \Delta H_{\text{сольв.}} < 0$$

- Тепловой эффект растворения газа в жидкости может быть представлен в виде суммы двух слагаемых – теплоты конденсации газа и теплоты сольватации его молекул:

$$\Delta H_{\text{РАСТВ.}} = \Delta H_{\text{КОНД.}} + \Delta H_{\text{СОЛЬВ.}} \quad (< 0)$$
$$\Delta H_{\text{КОНД.}} < 0$$
$$\Delta H_{\text{СОЛЬВ.}} < 0$$

- Если при растворении газа изменяется молекулярное состояние, например, происходит диссоциация молекул, то необходимо учитывать и тепловой эффект соответствующего процесса

Зависимость теплоты растворения от концентрации раствора

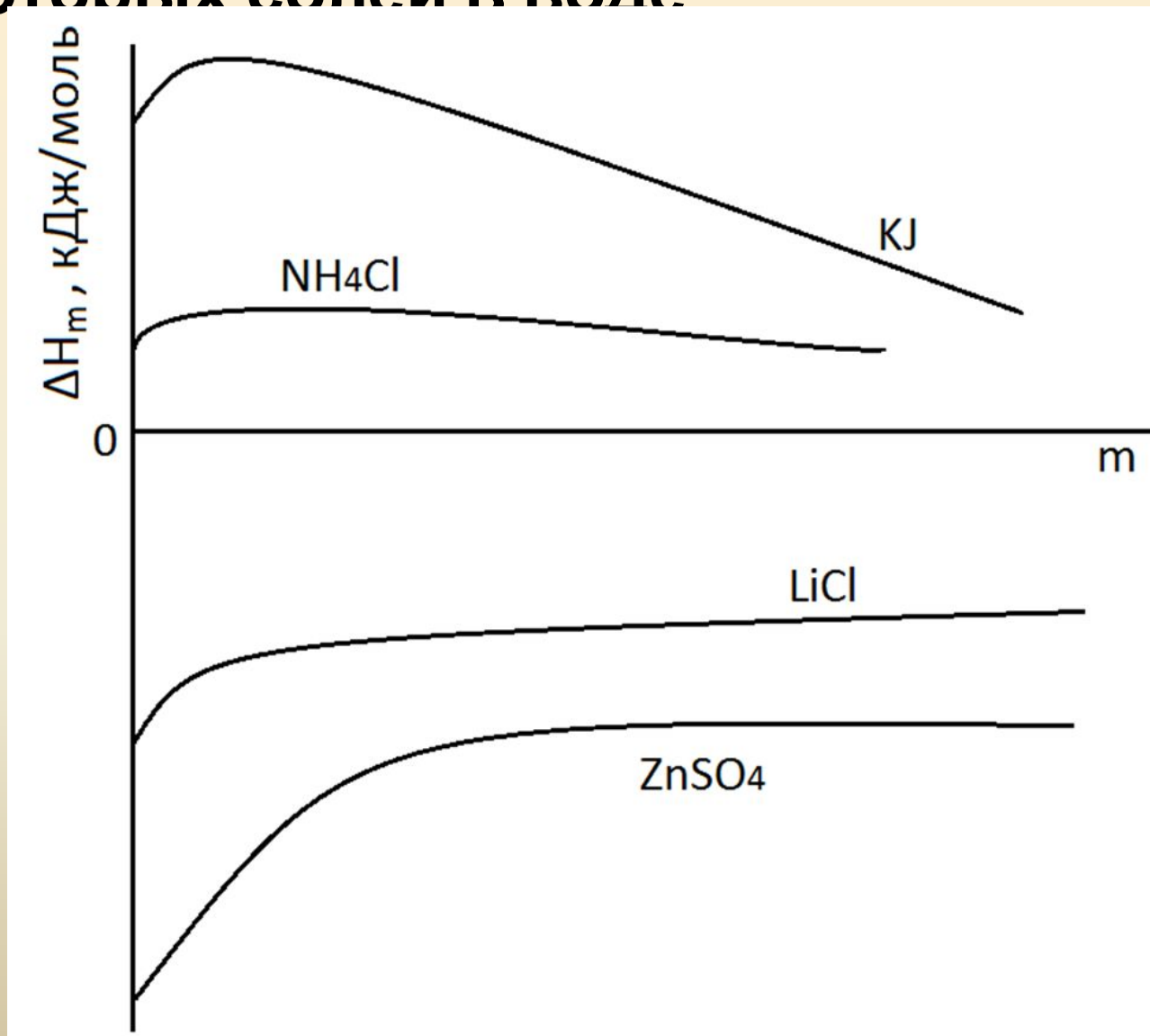
➤ **Интегральная теплота растворения ΔH_m (кДж/моль)** - тепловой эффект растворения 1 моль вещества в определенном количестве чистого растворителя при $T = \text{const}$.

Интегральные теплоты растворения обычно относят к раствору, состоящему из 1 моль растворяемого вещества и 1000 г растворителя.

Моляльная концентрация (моляльность)

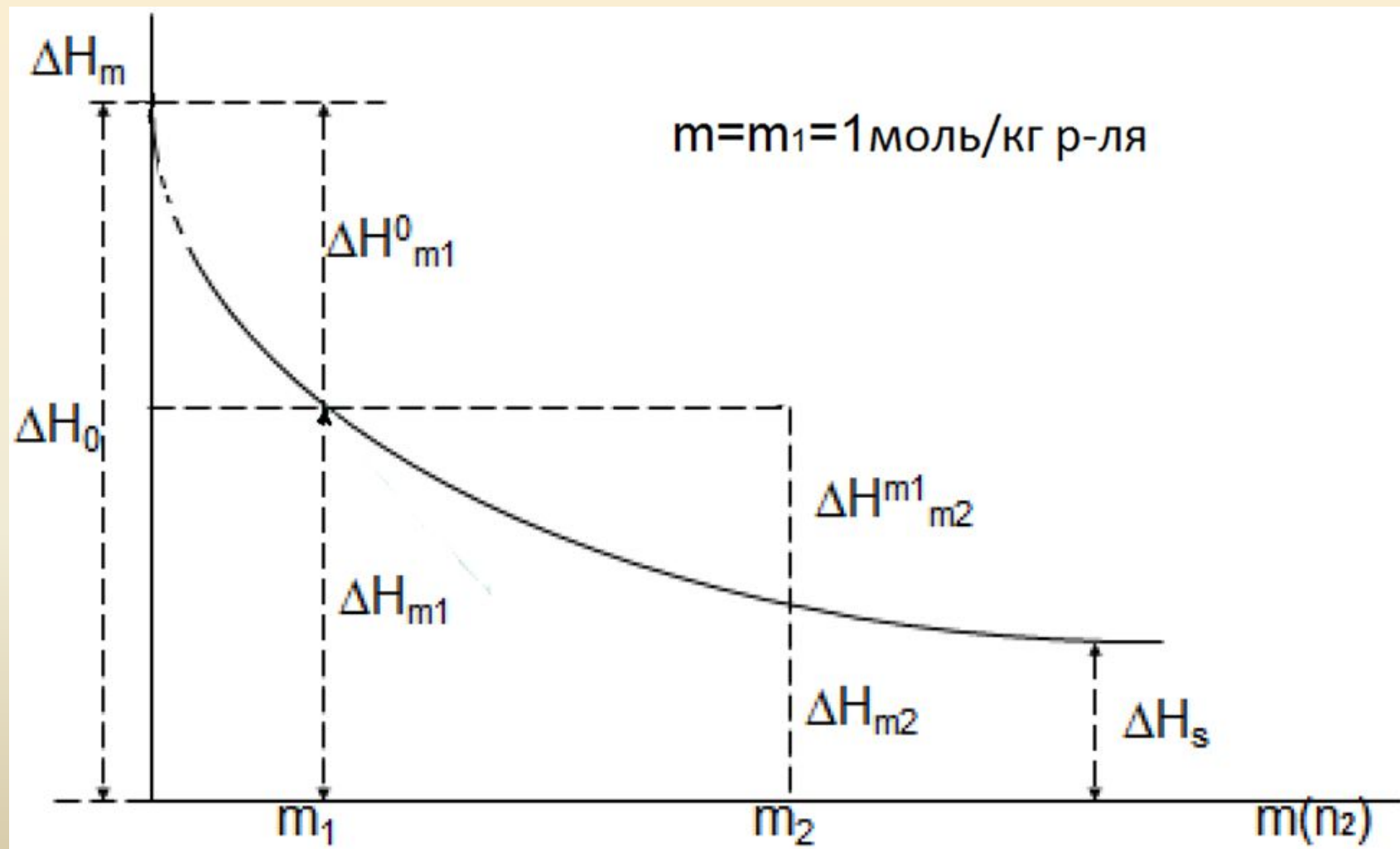
$$m, \frac{\text{МОЛЬ}}{1 \text{ кг растворителя}}$$

Интегральные теплоты растворения некоторых солей в воде



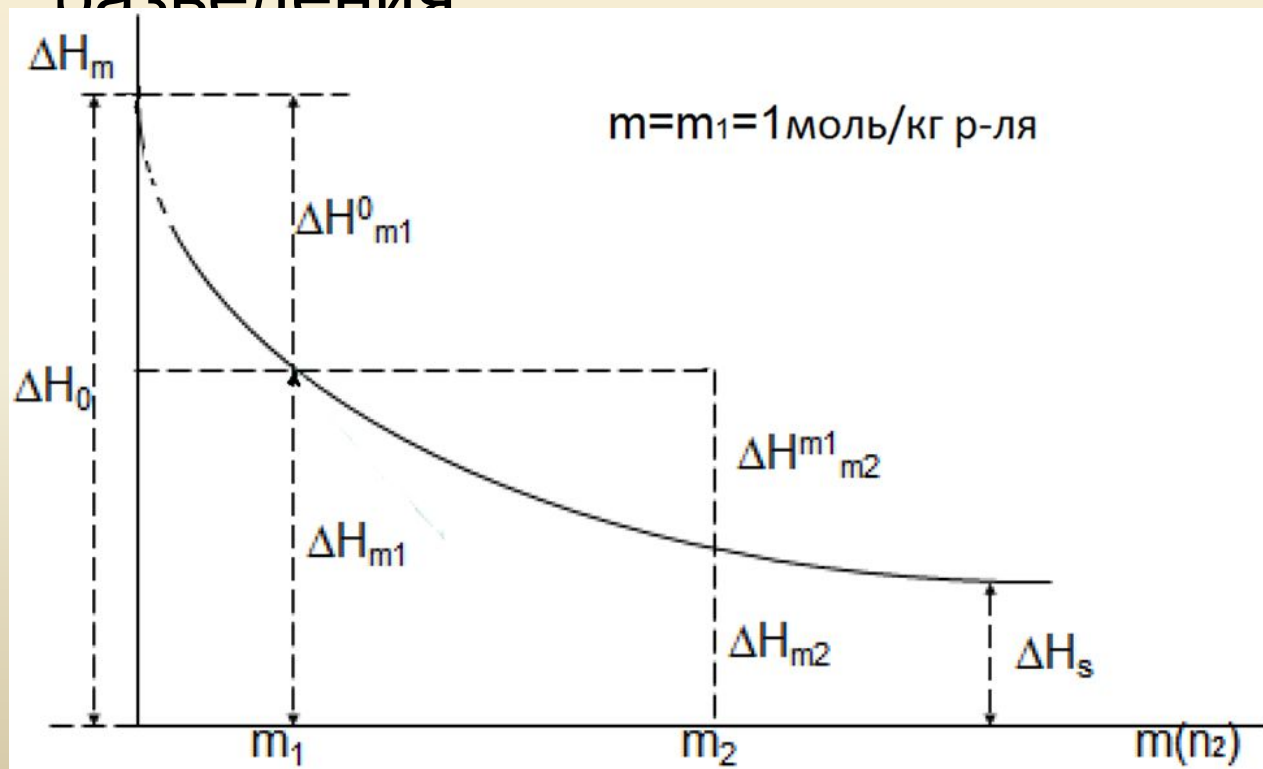
- **Первой интегральной теплотой растворения (ΔH_0)** называется тепловой эффект растворения 1 моль вещества в бесконечно большом количестве растворителя с образованием предельно разбавленного раствора.
- **Последняя (полная) интегральная теплота растворения (ΔH_s)** – тепловой эффект растворения 1 моль вещества в таком объеме растворителя, чтобы получился насыщенный раствор.

Интегральные теплоты растворения при бесконечном разбавлении ($m \rightarrow 0$) и насыщении ($m = S$)



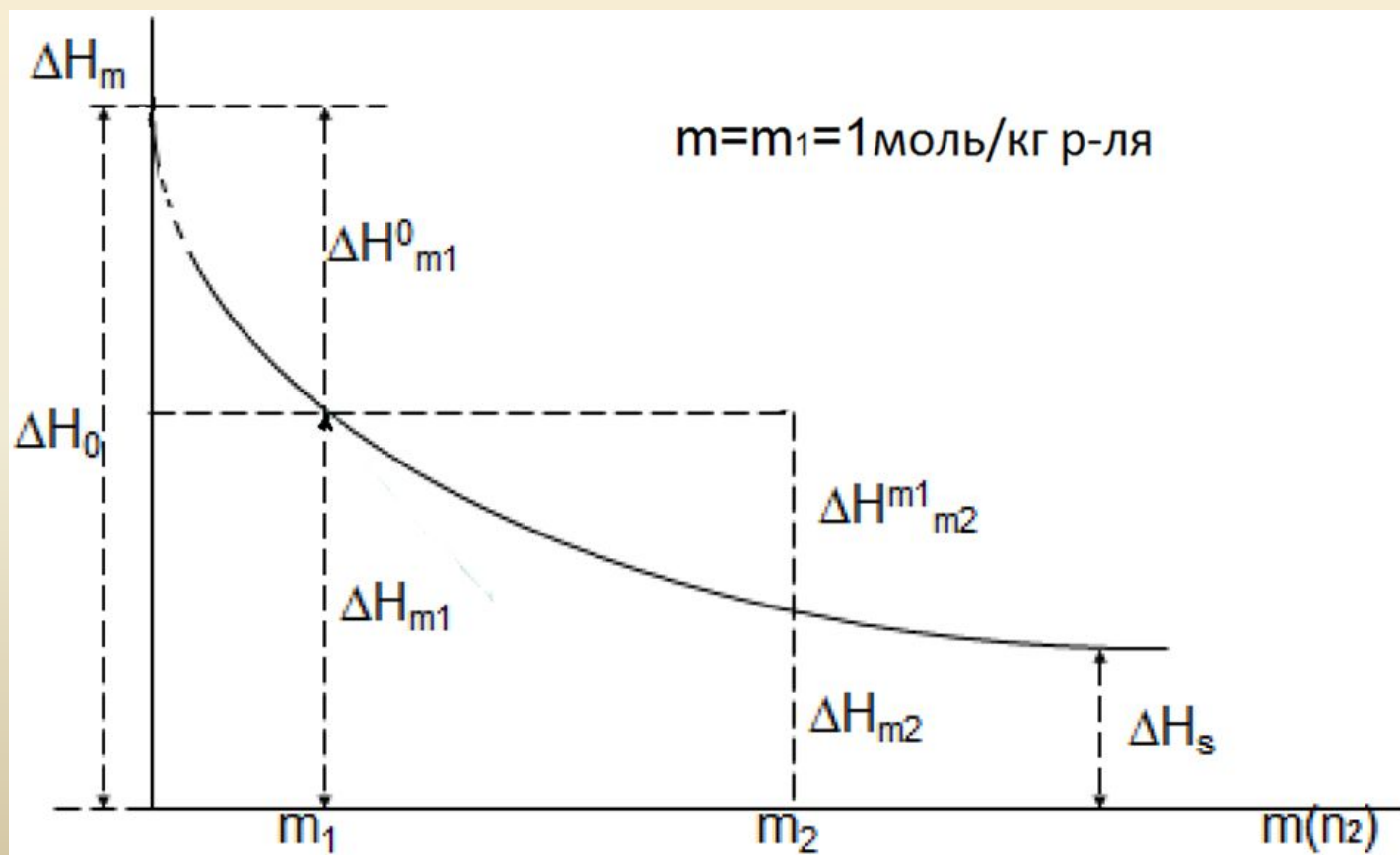
Добавление воды к раствору сопровождается **теплотой разведения**.

Интегральная теплота разведения – тепловой эффект при разбавлении раствора, содержащего 1 моль вещества, до бесконечного разведения



$$\Delta H_{m1}^0 = \Delta H_0 - \Delta H_{m1}$$

Промежуточная теплота разведения – тепловой эффект разбавления раствора, содержащего 1 моль вещества, от моляльной концентрации m_2 до меньшей концентрации m_1 .

$$\Delta H_{m2}^{m1} = \Delta H_{m1} - \Delta H_{m2}$$


Дифференциальная (парциальная) теплота растворения - тепловой

эффект от растворения 1 моля вещества в бесконечно большом объеме раствора с некоторой постоянной концентрацией ($\overline{\Delta H_i}$).

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \sum n_i \overline{\Delta H_i}$$

$$\Delta H = \overline{\Delta H_1} n_1 + \overline{\Delta H_2} n_2 \text{ (кДж)}$$

1 – растворитель

2 – растворенное

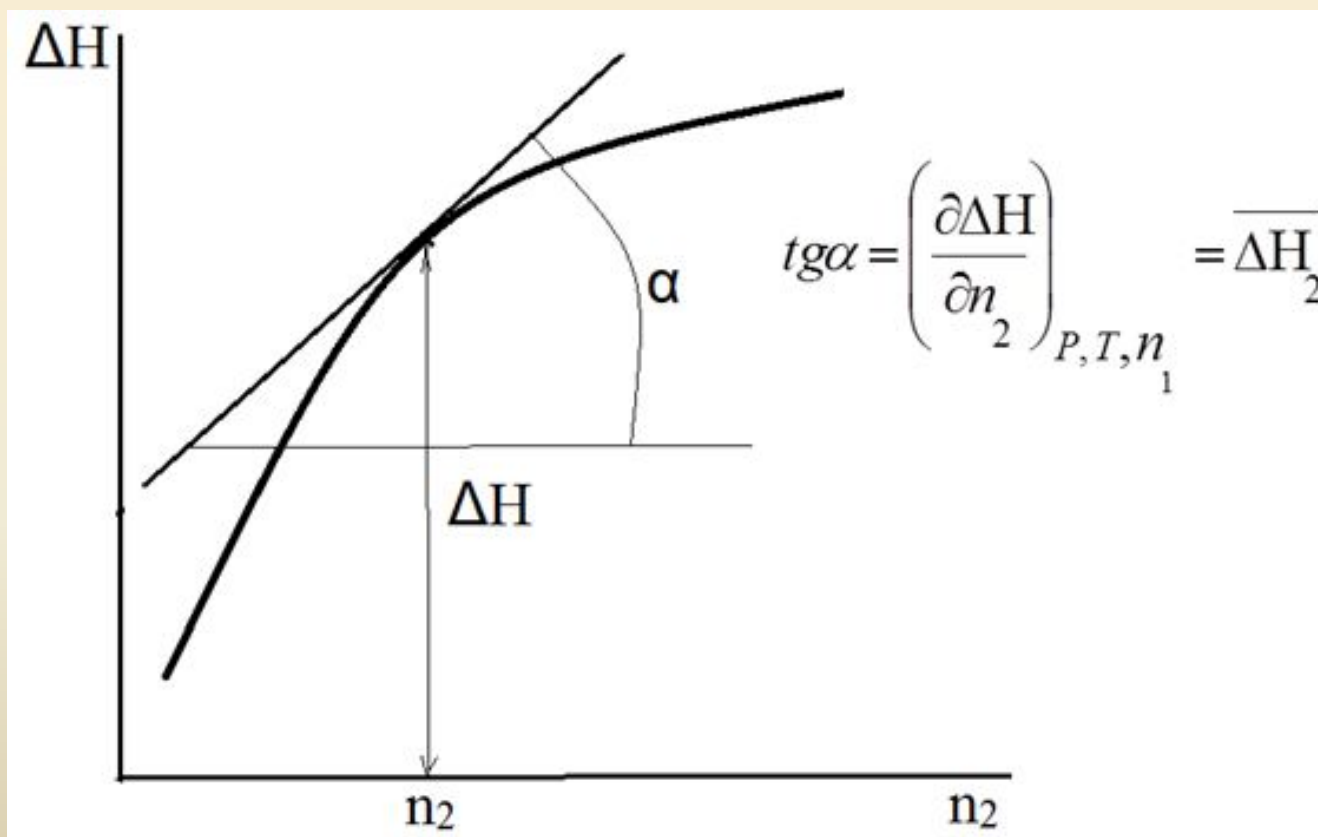
вещество

$$\Delta H_m = \overline{\Delta H_1} x_1 + \overline{\Delta H_2} x_2 \text{ (кДж / моль)}$$

- Интегральная теплота растворения складывается из дифференциальных теплот компонентов раствора с учетом их количества.



ДТР характеризует **изменение** энтальпии растворения при добавлении к раствору 1 моля растворенного вещества при условии столь большого объема раствора, что его концентрация остается постоянной.



$\overline{\Delta H_2} = \Delta H$ при условии 1 кг растворителя

Зависимость теплоты растворения от температуры

- Определяется знаком $\Delta H_{\text{раств.}}$ и
- уравнением Кирхгофа

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_P (T - 298)$$

ΔH_T^0 и ΔH_{298}^0 - стандартные интегральные теплоты растворения при T и T=298K

$$\Delta \overline{H}_{\text{р-ра}}^0 = C_{P_{\text{р-ра}}} - \sum C_{P_1} + C_{P_2}$$

$$\overline{H}_{\text{р-ра}} = \overline{H}_{\text{уд}} \cdot \overline{M}$$

$$\overline{H}_{\text{р-ра}} = \frac{\overline{H}_1 \cdot \overline{M}_1 + \overline{H}_2 \cdot \overline{M}_2}{\overline{M}_1 + \overline{M}_2}$$

$$\overline{M} = M_1 x_1 + M_2 x_2$$