

1.13. Ciepło rozpuszczania

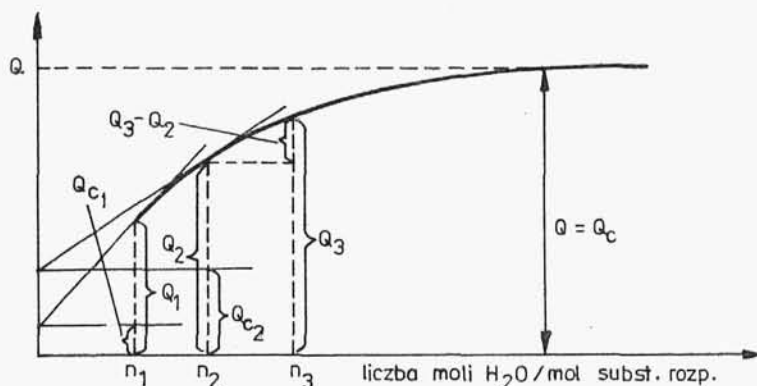
Ciepło rozpuszczania ciała stałego w cieczy Q jest sumą dwóch efektów: energii zniszczenia sieci krystalicznej U_0 oraz ciepła solwatacji Q_s

$$Q = U_0 + Q_s \quad (1.252)$$

Dla kryształów jonowych, których przykładem może być NaCl, energia sieci krystalicznej, oznaczana zazwyczaj symbolem U_0 , jest zmianą energii wewnętrznej układu w pomyślanym (hipotetycznym) procesie tworzenia jednego mola kryształu o temp. 0 K z oddzielnych nie działających na siebie jonów, znajdujących się w fazie gazowej. Energia siatki jest zawsze liczbą ujemną, więc ciepło zniszczenia sieci krystalicznej jest zawsze dodatnie. Ciepło solwatacji jest zazwyczaj ujemne, więc ciepło rozpuszczania substancji stałych zależy od tego, czy wartość U_0 jest większa od Q_s (wówczas $Q > 0$, np. podczas rozpuszczania KNO_3 w wodzie), czy przeciwnie ($Q < 0$, jak w przypadku rozpuszczania LiCl w wodzie). Efekt cieplny rozpuszczania zależy nie tylko od natury substancji rozpuszczanej i rozpuszczalnika, ale również od ich stosunku molowego w powstałym roztworze. W związku z tym, rozróżnia się następujące ciepła rozpuszczania:

- a. Ciepło rozpuszczania Q_n - jest to ciepło rozpuszczania jednego mola danej substancji w określonej liczbie n moli czystego rozpuszczalnika.
- b. Pierwsze ciepło rozpuszczania - ciepło rozpuszczania jednego mola danej substancji w nieskończenie wielkiej ilości rozpuszczalnika.
- c. Pełne (całkowite) ciepło rozpuszczania: ciepło rozpuszczania jednego mola danej substancji w takiej ilości rozpuszczalnika, że powstanie roztwór nasycony.
- d. Częstkowe ciepło rozpuszczania - ciepło rozpuszczania jednego mola danej substancji w bardzo dużej ilości roztworu o określonym stężeniu.
- e. Ostatnie ciepło rozpuszczania jest to ciepło rozpuszczania jednego mola substancji w nieskończenie dużej ilości

nasyconego roztworu. Wielkości te można wyznaczyć graficznie, korzystając z wykreślonej na podstawie wyników pomiarów kalorymetrycznych krzywej zależności ciepła rozpuszczania od stężenia roztworu.



Rys.1.46

Typowy przebieg takiej krzywej przedstawia rys.1.46, na którym zaznaczono:

- Q - pierwsze ciepło rozpuszczania,
- Q_1 - pełne ciepło rozpuszczania,
- Q_{c1} - ostatnie ciepło rozpuszczania,
- Q_2 - ciepło rozpuszczania 1 mola substancji w n_2 molach wody,
- Q_{c2} - cząstkowe molowe ciepło rozpuszczania,
- Q_3 - ciepło rozpuszczania 1 mola substancji w n_3 molach wody.

Różnica wartości Q_3 i Q_2 stanowi ilość ciepła, jaka zostanie wydzielona, gdy roztwór zawierający jeden mol substancji rozpuszczony w n_2 molach wody zostanie rozcieńczony $n_3 - n_2$ molami wody. Jest to tzw. ciepło rozcieńczania. Na rys.1.46 widać, że w miarę, jak roztwór staje się coraz bardziej rozcieńczony, ciepło rozcieńczania maleje.

1.14. Entalpia mieszania

Entalpie mieszania są podstawowymi energetycznymi charakterystykami roztworów nieelektrolitów, ponieważ ich wielkości