

Обзорная статья

УДК 541.11.118

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28205>



А.И. Демидов ✉

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

✉ demidov1902@gmail.com

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРОВ И КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ В СИСТЕМАХ LiOH – H<sub>2</sub>O, NaOH – H<sub>2</sub>O И KOH – H<sub>2</sub>O ПРИ 298,15 К

*Аннотация.* На основе справочных данных были рассчитаны изменения энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах LiOH – H<sub>2</sub>O, NaOH – H<sub>2</sub>O и KOH – H<sub>2</sub>O при смешении соответствующего гидроксида с водой при температуре 298,15 К. При построении графических зависимостей изменения энтропии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах MeOH – H<sub>2</sub>O имели в виду, что в двухфазных областях систем MeOH – H<sub>2</sub>O изменения энтальпии линейно зависят от состава. Изменения энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов по модулю возрастают при переходе от системы LiOH – H<sub>2</sub>O к системе KOH – H<sub>2</sub>O. Результаты проведенных расчетов свидетельствуют о том, что, используя литературные данные об интегральных теплотах растворения и энтальпиях образования кристаллогидратов в системах, можно получить сведения об изменениях энтальпии при взаимодействии гидроксидов с водой с образованием растворов и кристаллогидратов.

*Ключевые слова:* энтальпия, система, гидроксид, вода, кристаллогидрат, молярная доля.

*Для цитирования:*

Демидов А.И. Изменение энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах LiOH – H<sub>2</sub>O, NaOH – H<sub>2</sub>O и KOH – H<sub>2</sub>O при 298,15 К // *Материаловедение. Энергетика.* 2022. Т. 28, № 2. С. 57–63. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28205>



A.I. Demidov ✉

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
St. Petersburg, Russia

✉ demidov1902@gmail.com

## ENTHALPY CHANGE DURING THE FORMATION OF SOLUTIONS AND CRYSTALLOHYDRATES IN LiOH – H<sub>2</sub>O, NaOH – H<sub>2</sub>O AND KOH – H<sub>2</sub>O SYSTEMS AT 298.15 K

*Abstract.* On the basis of reference data, enthalpy changes were calculated during the formation of solutions and crystallohydrates in the LiOH – H<sub>2</sub>O, NaOH – H<sub>2</sub>O and KOH – H<sub>2</sub>O systems when the corresponding hydroxides were mixed with water at a temperature of 298.15 K. When creating graphical dependences of entropy changes during the formation of solutions and crystallohydrates in MeON – H<sub>2</sub>O systems, it was meant that in the two–phase regions of MeON – H<sub>2</sub>O systems, the enthalpy changes linearly depend on the composition. Module changes in enthalpy during the formation of solutions and crystallohydrates increase at the point of LiOH – H<sub>2</sub>O system transition to the KOH – H<sub>2</sub>O system. The results of the calculations indicate that, using the literature data on the integral heats of dissolution and enthalpy of formation of crystallohydrates in systems, it is possible to obtain information about changes in enthalpy during the interaction of hydroxides with water with the formation of solutions and crystallohydrates.

*Keywords:* enthalpy, system, hydroxide, water, crystallohydrate, molar fraction.

### *Citation:*

A.I. Demidov, Enthalpy change during the formation of solutions and crystallohydrates in LiOH – H<sub>2</sub>O, NaOH – H<sub>2</sub>O and KOH – H<sub>2</sub>O systems at 298.15 K, *Materials Science. Power Engineering*, 28 (02) (2022) 57–63, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.28205>

**Введение.** Раствор – это сложная равновесная химическая система, образованная растворителем, растворенным веществом и продуктами их взаимодействия [1–2]. Смешение компонентов в системах LiOH – H<sub>2</sub>O, NaOH – H<sub>2</sub>O и KOH – H<sub>2</sub>O при температуре 298,15 К приводит к образованию растворов или кристаллогидратов [3].

Для системы LiOH – H<sub>2</sub>O концентрационные границы области растворов  $0 < x_{\text{LiOH}} \leq 0,088$  [4], где  $x_{\text{LiOH}}$  – молярная доля гидроксида лития. При температуре 298,15 К в системе существует кристаллогидрат LiOH·H<sub>2</sub>O, который инконгруэнтно плавится при температуре 382 К [3]. Для системы NaOH – H<sub>2</sub>O концентрационные границы области растворов  $0 < x_{\text{NaOH}} \leq 0,337$  [4], где  $x_{\text{NaOH}}$  – молярная доля гидроксида натрия. При температуре 298,15 К возможно образование кристаллогидрата NaOH·H<sub>2</sub>O с температурой плавления 338 К [5]. Для системы KOH – H<sub>2</sub>O концентрационные границы области растворов  $0 < x_{\text{KOH}} \leq 0,275$  [4], где  $x_{\text{KOH}}$  – молярная доля гидроксида калия. При температуре 298,15 К в системе существуют два кристаллогидрата: KOH·H<sub>2</sub>O и KOH·2H<sub>2</sub>O с температурами плавления 423 и 306 К [6].

Процессы растворения гидроксидов в воде сопровождаются значительными тепловыми взаимодействиями. Тепловое взаимодействие – это взаимодействие, которое сопровождается изменением интенсивности хаотического движения частиц системы и окружающей среды, происходящим в атомных (микроскопических) масштабах, и характеризуемое величиной энергии, при постоянном давлении называемой энтальпией. Под энтальпией растворения (устаревший термин – теплота растворения) понимают изменение энергии, которое характеризует растворение

одного моля вещества в настолько большом объеме растворителя, что дальнейшее разбавление раствора не влечет за собой появление теплового эффекта [7].

Изменения энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора гидроксида лития с водой при стандартных условиях составляет  $\Delta H_{\infty} = -23,55$  кДж/моль LiOH, для гидроксида натрия –  $\Delta H_{\infty} = -44,52$  кДж/моль NaOH, для гидроксида калия –  $\Delta H_{\infty} = -57,61$  кДж/моль KOH [5–6]. Как видно из приведенных выше данных, изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного раствора возрастает при переходе от гидроксида лития к гидроксиду калия. Изменение энтальпии, характеризуемое растворением 1 моля вещества в объеме растворителя с образованием раствора определенной концентрацией называется *полной* или *интегральной* теплотой растворения [7]. Обширные исследования по определению интегральных теплот растворения были проведены К.П. Мищенко и его сотрудниками [8]. Авторы [8] отмечали, что если электролит при данной температуре образует кристаллогидраты, то изображение опытных данных в обычно применяемых координатах  $\Delta H_m = f(m)$  нерационально, т.к. продолжение кривых в область пересыщения уходит в бесконечность. Удобнее на абсциссе нанести состав раствора в мол.% электролита, а на ординате – интегральные теплоты растворения ( $\Delta H_x$ ), рассчитанные на моль раствора, как это делается для двойных систем с неограниченной смешиваемостью. Следует отметить, что в результате такого пересчета интегральной теплоты получается значение изменения энтальпии при образовании раствора.

#### Экспериментальная часть

Нами на основе данных справочников [5–6, 9–10] были рассчитаны изменения энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах LiOH – H<sub>2</sub>O, NaOH – H<sub>2</sub>O и KOH – H<sub>2</sub>O при смешении соответствующих гидроксидов с водой при температуре 298,15 К. Результаты расчетов приведены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1

#### Изменение энтальпии при образовании растворов и кристаллогидрата в системе LiOH – H<sub>2</sub>O при 298,15 К

Table 1

#### Enthalpy change during the formation of solutions and crystalhydrate in the LiOH – H<sub>2</sub>O system at 298.15 K

| $x_{\text{LiOH}}$ | $\Delta H_x$ , кДж/моль | $x_{\text{LiOH}}$ | $\Delta H_x$ , кДж/моль |
|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|
| 0                 | 0                       | 0,032             | –0,691                  |
| 0,001             | –0,023                  | 0,048             | –0,995                  |
| 0,002             | –0,046                  | 0,062             | –1,27                   |
| 0,003             | –0,076                  | 0,077             | –1,52                   |
| 0,005             | –0,113                  | 0,088             | –1,83*                  |
| 0,010             | –0,221                  | 0,500             | –8,76                   |
| 0,020             | –0,429                  | 1,00              | 0                       |

Путем математической обработки значений изменения энтальпий от состава растворов (табл. 1-3) были получены зависимости изменения энтальпии при смешении гидроксидов с водой при образовании растворов для систем LiOH – H<sub>2</sub>O, NaOH – H<sub>2</sub>O и KOH – H<sub>2</sub>O (кДж/моль):

$$\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_x = 3,181x^2 - 20,966x - 0,0072 \quad (R^2 = 0,9995);$$

$$\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_x = 94,504x^2 - 54,896x - 0,1255 \quad (R^2 = 0,9979);$$

$$\text{KOH} - \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_x = 66,443x^2 - 61,703x - 0,0445 \quad (R^2 = 0,9999).$$

Таблица 2

**Изменение энтальпии при образовании растворов и кристаллогидрата  
в системе NaOH – H<sub>2</sub>O при 298,15 К**

Table 2

**Enthalpy change during the formation of solutions and crystallohydrate  
in the NaOH – H<sub>2</sub>O system at 298.15 K**

| $x_{\text{NaOH}}$ | $\Delta H_x$ , кДж/моль | $x_{\text{NaOH}}$ | $\Delta H_x$ , кДж/моль |
|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|
| 0                 | 0                       | 0,111             | -4,81                   |
| 0,001             | -0,044                  | 0,143             | -5,93                   |
| 0,002             | -0,088                  | 0,167             | -6,60                   |
| 0,003             | -0,146                  | 0,200             | -7,27                   |
| 0,005             | -0,219                  | 0,222             | -7,53                   |
| 0,010             | -0,436                  | 0,250             | -7,67                   |
| 0,020             | -0,867                  | 0,286             | -7,63                   |
| 0,032             | -1,43                   | 0,337             | -7,64*                  |
| 0,038             | -1,71                   | 0,500             | -11,60                  |
| 0,048             | -2,12                   | 0,571             | -9,95                   |
| 0,062             | -2,78                   | 0,600             | -9,30                   |
| 0,067             | -2,97                   | 0,667             | -7,76                   |
| 0,077             | -3,41                   | 1,00              | 0                       |
| 0,091             | -4,00                   |                   |                         |

Таблица 3

**Изменение энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов  
в системе KOH – H<sub>2</sub>O при 298,15 К**

Table 3

**Enthalpy change during the formation of solutions and crystallohydrates  
in the KOH – H<sub>2</sub>O system at 298.15 K**

| $x_{\text{KOH}}$ | $\Delta H_x$ , кДж/моль | $x_{\text{KOH}}$ | $\Delta H_x$ , кДж/моль |
|------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|
| 0                | 0                       | 0,091            | -5,00                   |
| 0,001            | -0,057                  | 0,111            | -6,00                   |
| 0,002            | -0,114                  | 0,143            | -7,48                   |
| 0,005            | -0,283                  | 0,167            | -8,49                   |
| 0,010            | -0,563                  | 0,200            | -9,64                   |
| 0,020            | -1,11                   | 0,250            | -11,18                  |
| 0,032            | -1,83                   | 0,275            | -11,90*                 |
| 0,048            | -2,69                   | 0,333            | -18,57                  |
| 0,062            | -3,50                   | 0,500            | -21,52                  |
| 0,077            | -4,27                   | 1,00             | 0                       |

Используя полученные зависимости, мы рассчитали изменения энтальпий при образовании насыщенных растворов. Полученные значения приведены в табл. 1-3 и обозначены \*.

### Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1, изменение энтальпии при образовании кристаллогидрата лития  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $x_{\text{LiOH}} = 0,500$ ) при смешении гидроксида лития с водой составляет  $-8,76$  кДж/моль системы.

Для системы  $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  в гетерогенной области составов  $0,500 \leq x_{\text{NaOH}} < 1,00$  ( $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ) зависимость изменения энтальпии смешения от состава линейна:  $\Delta H_x = 23,207x - 2,215$  ( $R^2 = 1$ ).

Изменение энтальпии при образовании кристаллогидрата натрия  $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $x_{\text{NaOH}} = 0,500$ ) при смешении гидроксида натрия с водой составляет  $-11,60$  кДж/моль системы (табл. 2).

Как видно из табл. 3, изменение энтальпии при образовании кристаллогидрата калия  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $x_{\text{KOH}} = 0,500$ ) составляет  $-21,52$  кДж/моль системы, для кристаллогидрата калия  $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $x_{\text{KOH}} = 0,333$ ) –  $18,57$  кДж/моль системы. Таким образом, изменение энтальпии образования кристаллогидратов  $\text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  возрастает по модулю в следующем ряду:  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

При построении графических зависимостей изменения энтропии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах  $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$  (рис. 1) имели в виду, что в двухфазных областях систем  $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$  изменения энтальпии линейно зависят от состава. В системе  $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}$  при температуре  $298,15$  К имеются две двухфазные области: насыщенный раствор  $\text{LiOH} + \text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{LiOH}$ . В системе  $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$  – также две: насыщенный раствор  $\text{NaOH} + \text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ . В системе  $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$  – три: насыщенный раствор  $\text{KOH} + \text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ . На графиках зависимостей изменения энтальпии при образовании растворов и кристаллогидратов в системах  $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$  (рис. 1) можно выделить области изменения энтальпии от состава, которые характерны для растворов ( $x \leq x_{\text{нас.р}}$ ) и для двухфазных областей ( $x > x_{\text{нас.р}}$ ) существования кристаллогидратов.

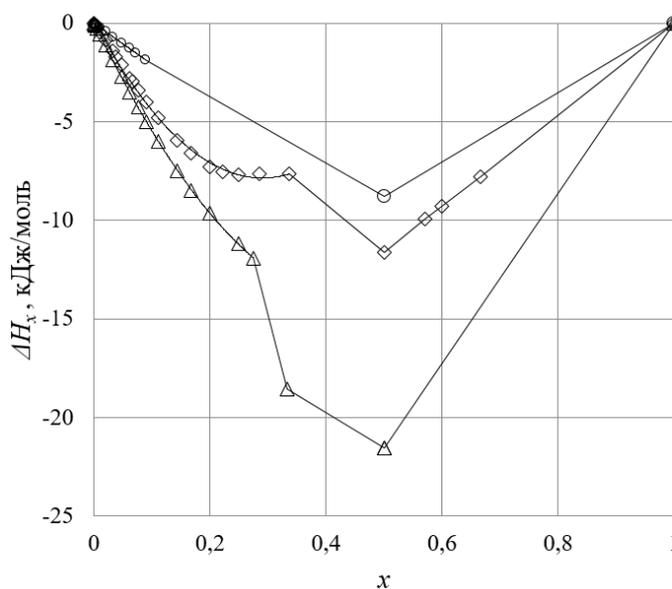


Рис. 1. Зависимости  $\Delta H_x$  от состава  $x$  в системах  $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$ :  $\circ$  –  $\text{LiOH}$ ,  $\diamond$  –  $\text{NaOH}$ ,  $\square$  –  $\text{KOH}$

Fig. 1. Dependences of  $\Delta H_x$  on the composition of  $x$  in  $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}$  systems:  $\circ$  –  $\text{LiOH}$ ,  $\diamond$  –  $\text{NaOH}$ ,  $\square$  –  $\text{KOH}$

## Выводы

Результаты проведенных термодинамических расчетов свидетельствуют о том, что, используя литературные данные об интегральных теплотах растворения и энтальпиях образования кристаллогидратов в системах, можно получить сведения об изменениях энтальпии при взаимодействии соединений с водой с образованием растворов и кристаллогидратов.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Менделеев Д.И.** Растворы. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 1163 с.
- [2] **Колбасников Н.Г., Кондратьев С.Ю.** Структура. Энтропия. Фазовые превращения и свойства металлов. – Федеральное агентство по образованию, Санкт-Петербургский гос. политехнический ун-т. СПб, 2006. – 363 с.
- [3] **Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г.** Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. – Л.: Химия, 1972. 248 с.
- [4] Справочник химика. 2-е изд. Т. 3 / Гл. ред. Б.П. Никольский. – М.-Л.: Химия, 1965. 1005 с.
- [5] Термические константы веществ. Вып. 10. Ч. 1. Таблицы принятых значений Li, Na / Отв. ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1981. 299 с.
- [6] Термические константы веществ. Вып. 10. Ч. 2. Таблицы принятых значений K, Rb, Cs, Fr / Отв. ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1981. 441 с.
- [7] **Тейлор Х.С.** Физическая химия. Т. 1 / Пер. с англ. – Л.: ОНТИ – ХИМТЕОРЕТ, 1935. 831 с.
- [8] **Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.** Вопросы термодинамики и строения водных неводных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1968. 352 с.
- [9] Термические константы веществ. Вып. 1. (O, H, D, T, F, Cl, Br, I, At, <sup>3</sup>He, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) / Отв. ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1965. 145 с.
- [10] Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя, Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

**ДЕМИДОВ Александр Иванович** – профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р хим. наук.  
E-mail: demidov1902@gmail.com

## REFERENCES

- [1] **D.I. Mendeleev**, Rastvory. M.: Izd-vo AN SSSR, 1959. 1163 s.
- [2] **N.G. Kolbasnikov, S.Yu. Kondratyev**, Struktura. Entropiya. Fazovyye prevrashcheniya i svoystva metallov. – Federalnoye agentstvo po obrazovaniyu, Sankt-Peterburgskiy gos. politekhnicheskij un-t. SPb, 2006. – 363 s.
- [3] **A.N. Kirgintsev, L.N. Trushnikova, V.G. Lavrentyeva**, Rastvorimost neorganicheskikh veshchestv v vode Spravochnik. – L.: Khimiya, 1972. 248 s.
- [4] Spravochnik khimika. 2-ye izd. T. 3 / Gl. red. B.P. Nikolskiy. – M.-L.: Khimiya, 1965. 1005 s.
- [5] Termicheskiye konstanty veshchestv. Vyp. 10. Ch. 1. Tablitsy prinyatykh znacheniy Li, Na / Отв. ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1981. 299 с.

[6] Termicheskiye konstanty veshchestv. Vyp. 10. Ch. 2. Tablitsy prinyatykh znacheniy K, Rb, Cs, Fr / Otv. ped. V.P. Glushko. – M.: VINITI, 1981. 441 s.

[7] **Kh.S. Teylor**, Fizicheskaya khimiya. T. 1 / Per. s angl. – L.: ONTI – KhIMTEORET, 1935. 831 s.

[8] **K.P. Mishchenko, G.M. Poltoratskiy**, Voprosy termodinamiki i stroyeniya vodnykh nevodnykh rastvorov elektrolitov. – L.: Khimiya, 1968. 352 s.

[9] Termicheskiye konstanty veshchestv. Vyp. 1. (O, H, D, T, F, Cl, Br, I, At, <sup>3</sup>He, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) / Otv. ped. V.P. Glushko. – M.: VINITI, 1965. 145 s.

[10] Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin / pod red. K.P. Mishchenko i A.A. Ravdelya, L.: Khimiya, 1974 g. – 200 s.

### INFORMATION ABOUT AUTHOR

**Aleksandr I. DEMIDOV** – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*

E-mail: demidov1902@gmail.com

Поступила: 25.06.2022; Одобрена: 13.07.2022; Принята: 13.07.2022.

Submitted: 25.06.2022; Approved: 13.07.2022; Accepted: 13.07.2022.