Entalpías en soluciones iónicas

En soluciones acuosas intervienen frecuentemente iones en vez de moléculas neutras. Por ejemplo, HCl + NaOH = NaCl + H_2O , y su comportamiento real sería: $H^+Cl^- + Na^+OH^- = Na^+Cl^- + H_2O$ por lo que la reacción se presenta como: $H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = H_2O$

Para encontrar una ΔH_f^0 a iones individuales como H^+ y OH^- , podemos considerar la formación de una solución 1M de HCl a par tir de Cl_2 y H_2 como:

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}CI_{2(g)} = HCI_{(g)} \quad \Delta H = \Delta H_f^0 \text{ (HCI)} = -92,378 \text{ Kj/mol}$$

$$HCI_{(g)} + nH_2O = H_{(aq)}^+ + CI_{(aq)}^- \Delta H = -74,822 \text{ Kj/mol}$$

En donde nH₂O representa la cantidad de agua necesaria para producir una solución 1M.

Sumando ambas ecuaciones tendremos:

$$\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} CI_{2(g)} = H^{+}_{(aq)} + CI^{-}_{(aq)} \Delta H = -167,2 \text{ Kj/mol}$$

Tomando como valor arbitrario $\Delta H_f^0(H_{(aq)}^+) = 0 \text{ Kj / mol}$, la correspondiente al Cl^- sería : $\Delta H_f^0(Cl_{(aq)}^-) = -167,2 \text{ Kj / mol}$.

Para una neutralización como HCl 1M, con NaOH 1M, el tratamiento sería:

NaOH + HCI = NaCI + H₂O siendo ΔH_f^0 H₂O_(liq) = - 285,53 Kj/mol y la del ΔH_f^0 (H⁺) = 0 Kj/mol quedaría:

a)
$$H^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} = H_2O_{(liq)} \Delta H = -57,266 \text{ Kj / mol}$$

b)
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O_{(liq)} \Delta H_f^0 H_2O_{(liq)} = -285,53 \text{ Kj/mol}$$

Sumando a b) -1·a) tendríamos:

$$\begin{split} &H_2 O_{(liq)} = H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \Delta H = 57,266 \text{ Kj / mol} \\ &H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2 O_{(liq)} - \Delta H^0_f H_2 O_{(liq)} = -285,53 \text{ Kj/mol} \\ &H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \text{ y la entalpía} \Delta H = -228,27 \text{ Kj} \end{split}$$

Utilizando la ecuación : $\Delta H = \sum n\Delta H_f^0(\text{Pr}\,oductos) - \sum n\Delta H_f^0(reactivos)$ tendríamos la misma solución:

$$\Delta H^{\,0} = \Delta H^{\,0}_{\,f}(\mathsf{H}^{+}) \; + \; \Delta H^{\,0}_{\,f}(\mathsf{OH}^{-}) \; - \; \Delta H^{\,0}_{\,f}(\mathsf{H}_{2}) \; - \; \frac{1}{2} \; \Delta H^{\,0}_{\,f}(\mathsf{O}_{2}) \; \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \; - \; 228,27 \; = \; 0 \; + \; \Delta H^{\,0}_{\,f}(\mathsf{OH}^{-}) \; - \; 0 - \; 0 \; \Rightarrow \; \Delta H^{\,0}_{\,f}(\mathsf{OH}^{-}) \; = - \; 228,27 \; \mathsf{Kj} \; / \; \mathsf{mol}.$$