Entalpías en soluciones iónicas

En soluciones acuosas intervienen frecuentemente iones en vez de moléculas neutras. Por ejemplo, $HCI + NaOH = NaCI + H_2O$, y su comportamiento real sería: $H^+CI^- + Na^+OH^- = Na^+CI^- + H_2O$ 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 Cl₂ y H₂ como:

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

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

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 HCI 1M, con NaOH 1M, el tratamiento sería:

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

a)
$$H^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)} = H_{2}O_{(liq)} \Delta H = -57,266 \text{ Kj} / \text{mol}$$

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

Sumando a b) -1·a) tendríamos:

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:

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

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