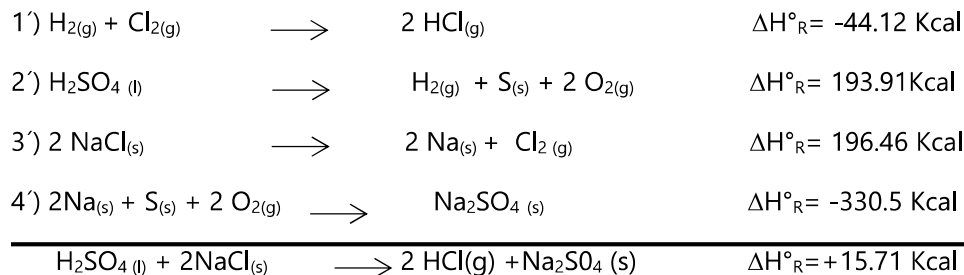


TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

multiplicarlas por -1 y -2 respectivamente, con el fin de cumplir con los coeficientes de la ecuación "principal", así como también por la misma razón será necesario multiplicar por 2 la ecuación 1, puesto que tiene la primera sustancia de la derecha de la ecuación problema. Sumando las cuatro ecuaciones y simplificando se tiene:



reacción endotérmica

V.4 EL CALOR DE DISOLUCIÓN. LA ENERGÍA DE ENLACE.

Calor de disolución y de dilución

Aunque hasta este momento el estudio se ha orientado hacia los efectos de la energía térmica que resulta de las reacciones químicas, muchos procesos físicos, como la fusión del hielo o la condensación de un vapor, también implican la absorción o el desprendimiento de calor. También hay cambios de entalpía cuando un soluto se dispersa en un disolvente, o cuando se diluye una disolución. Ahora se verá la relación de estos dos procesos físicos, los cuales implican calor de disolución y de dilución.

Calor de disolución. En la gran mayoría de los casos, la disolución de un soluto en un disolvente produce cambios de calor que pueden medirse. A presión constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía. El calor de disolución o entalpía de disolución, ΔH_{disol} , *es el calor generado o absorbido cuando cierta cantidad de soluto se disuelve en cierta cantidad de disolvente*. La cantidad ΔH_{disol} representa la diferencia entre la entalpía de la disolución final y la entalpía de los componentes originales.

$$\Delta H_{\text{disol}} = H_{\text{disol}} - H_{\text{componentes}} \quad (4)$$

No es posible medir H_{disol} ni la $H_{\text{componentes}}$, sin embargo, en un calorímetro a presión constante se puede determinar rápidamente su diferencia, ΔH_{disol} . Al igual que otros cambios de entalpía, ΔH_{disol} es positivo para procesos endotérmicos (que absorben calor), y negativo para procesos exotérmicos (que generan calor). Considere el calor de disolución de un proceso donde el soluto es un compuesto iónico y el disolvente es el agua. Por ejemplo, ¿qué sucede cuando el NaCl sólido se disuelve en el agua? En el NaCl sólido, los iones Na^+ y Cl^- están fuertemente unidos por fuerzas positivas y negativas (electrostáticas); pero cuando un pequeño cristal de NaCl se disuelve en agua, la red tridimensional

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

de iones se rompe en sus unidades individuales. Los iones Na^+ y Cl^- separados se estabilizan en disolución por su interacción con las moléculas de agua. Se dice que estos iones están hidratados. En este caso, el agua funciona igual que un buen aislante eléctrico. Las moléculas de agua protegen los iones (Na^+ y Cl^-) unos de otros y reducen de manera eficaz la atracción electrostática que los mantiene unidos en el estado sólido. El calor de disolución se define mediante el siguiente proceso:



La disolución de un compuesto iónico, como el NaCl en agua, implica interacciones complejas entre las especies del soluto y del disolvente. Sin embargo, desde el punto de vista de este análisis se puede imaginar que el proceso de disolución tiene lugar por separado en los dos pasos que se muestran en la figura V.1. Primero, los iones Na^+ y Cl^- en el sólido cristalino se separan unos de otros al pasar al estado gaseoso:

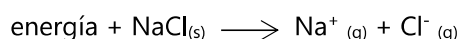
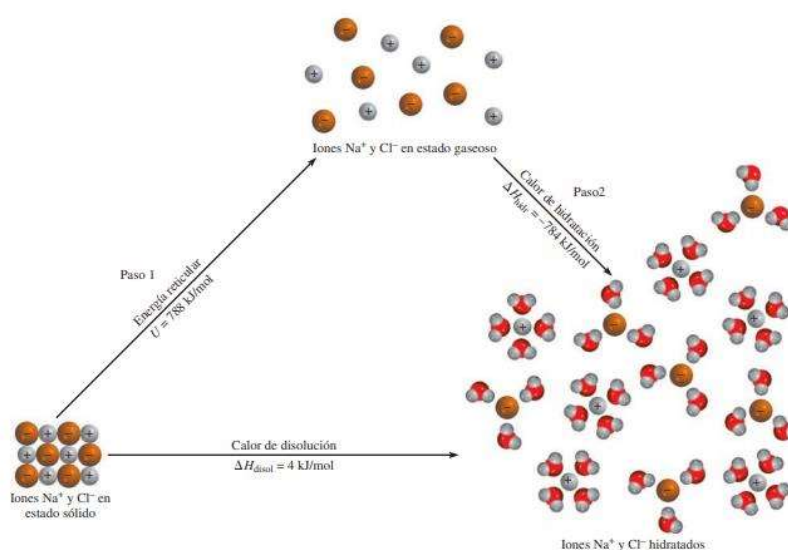


Figura V.1. Proceso de disolución del NaCl. Se puede considerar que este proceso ocurre en dos partes separadas: 1) separación de los iones del estado cristalino al estado gaseoso y 2) hidratación de los iones gaseosos. El calor de disolución es igual a los cambios de energía para estos dos pasos, $\Delta H_{\text{disol}} = U + \Delta H_{\text{hidr}}$ (Chang, 2010).



La energía requerida para separar completamente un mol de un compuesto sólido iónico en sus iones en estado gaseoso se llama energía reticular o de red (U). La energía reticular del NaCl es de 788 kJ/mol. En otras palabras, es necesario suministrar una energía de 788 kJ para separar 1 mol de NaCl sólido en 1 mol de iones Na^+ y 1 mol de iones Cl^- . El siguiente paso consiste en que los iones "gaseosos" Na^+ y Cl^- en contacto con el agua, se hidratan:



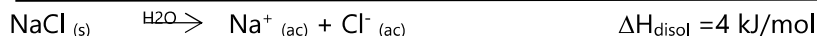
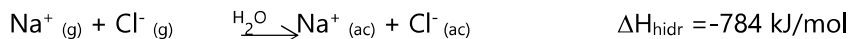
El cambio de entalpía asociado al proceso de hidratación se llama calor de hidratación, ΔH_{hidr} (el calor de hidratación tiene un valor negativo para cationes y aniones). Mediante la ley de Hess, es posible considerar ΔH_{disol} como la suma de dos cantidades relacionadas, la energía reticular (U) y el calor de hidratación (ΔH_{hidr}), como se muestra en la figura 1:

$$\Delta H_{\text{disol}} = U + \Delta H_{\text{hidr}}$$

Por lo tanto,



TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"



Como consecuencia, cuando se disuelve 1 mol de NaCl en agua, se absorben de los alrededores 4 kJ de calor. Este efecto se puede observar porque el recipiente que contiene la disolución se enfría ligeramente. En la tabla IV.2 se muestran valores de ΔH_{disol} de algunos compuestos iónicos. Dependiendo de la naturaleza del catión y el anión implicados, el valor de ΔH_{disol} de un compuesto iónico será negativo (exotérmico) o positivo (endotérmico).

Compuesto	ΔH_{disol} (kJ/mol)
LiCl	-37.1
CaCl ₂	-82.8
NaCl	4.0
KCl	17.2
NH ₄ Cl	15.2
NH ₄ NO ₃	26.6

Tabla V.2 Calor de disolución de algunos compuestos iónicos (Chang, 2010)

Calor de dilución

Cuando se diluye una disolución preparada previamente, es decir, cuando se le adiciona más disolvente para disminuir la concentración total del soluto, es común que se libere o absorba calor adicional. El calor de dilución es el cambio de calor asociado al proceso de dilución. Si cierto proceso de disolución es endotérmico y dicha disolución se diluye posteriormente, la misma disolución absorbe más calor de los alrededores. Lo contrario ocurre para un proceso exotérmico de disolución: se libera más calor si se añade más disolvente para diluir la disolución. Por lo tanto, siempre se debe tener cuidado cuando se trabaja en el laboratorio con procesos de dilución. Debido a que es altamente exotérmico el calor de dilución del ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄), resulta peligroso disminuir su concentración agregando agua. El ácido sulfúrico concentrado H₂SO₄ está constituido por 98% de ácido y 2% de agua en masa. Al diluirlo con agua, libera una gran cantidad de calor hacia los alrededores. Este proceso es tan exotérmico que jamás se debe intentar diluir el ácido concentrado agregándole agua. El calor que genera puede causar que la disolución del ácido hierva y se proyecte fuera del recipiente. El procedimiento que se recomienda seguir es agregar poco a poco el ácido concentrado al agua (mientras se agita constantemente).

Energía de enlace

En muchos casos, se desea obtener una estimación de ΔH para una reacción en la que el valor ΔH°_f para un reactivo o producto no se conoce ni puede determinarse. Por consiguiente, no se puede utilizar la ecuación ΔH_R para obtener la entalpía de la reacción. Se puede encontrar una solución a este problema utilizando energías de enlace, este procedimiento presupone un conocimiento de estructura del compuesto (Sonnesa, 1984). La energía de enlace es la cantidad de energía necesaria para romper un mol de enlace en estado gaseoso a presión constante. Siempre es positiva, ya que para romper un enlace hay que suministrar energía a la molécula. Las entalpías de enlace permiten calcular las entalpías de reacción con la siguiente ecuación:

$$\Delta H_R = \sum H_{\text{enlaces rotos}} - \sum H_{\text{enlaces formados}} \quad (5)$$

Si los enlaces de las moléculas de los productos son más fuertes que los enlaces de las moléculas de los reactivos, la reacción es exotérmica, $\Delta H_R < 0$. En el caso contrario, cuando los enlaces rotos

TEMA V. "TERMODINÁMICA QUÍMICA"

(reactivos) son más fuertes que los enlaces formados (productos), la reacción es endotérmica, $\Delta H > 0$ (Pérez, 2000).

Tabla V.3. Energías de enlace promedio, reactivos y productos en estado gaseoso (Mortimer, 1983).

Enlace	Energía de enlace promedio (kJ/mol)	Enlace	Energía de enlace promedio (kJ/mol)
H—H	435	P—H	318
H—F	565	N—Cl	201
H—Cl	431	P—Cl	326
H—Br	364	C—C	347
H—I	297	C=C	619
F—F	155	C≡C	812
Cl—Cl	243	C—H	414
Br—Br	193	C—O	335
I—I	151	C=O	707
O—O	138	C—F	485
O ₂ ^b	494	C—Cl	326
O—H	463	C—N	293
O—F	184	C=N	616
O—Cl	205	C≡N	879
N—N	159	S—H	339
N=N	418	S—S	213
N≡N	941	S—Cl	276
N—H	389		

^b Doble enlace de oxígeno molecular

Ejemplo:

Calcular la variación de entalpía de la reacción:



Sabiendo que las entalpías de enlace $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{H}-\text{H}$ y $\text{N}-\text{H}$ son, respectivamente 941, 435 y 389 kJ/mol.

$$H_{\text{enlaces rotos}} = (\text{N}\equiv\text{N}) + 3 (\text{H}-\text{H}) = 941 + 3(435) = 2246 \text{ kJ}$$

$$H_{\text{enlaces formados}} = 2(3 \text{ N}-\text{H}) = 6 (\text{N}-\text{H}) = 6(389) = 2334 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_R = \sum H_{\text{enlaces rotos}} - \sum H_{\text{enlaces formados}}$$

$$\Delta H_R = 2246 \text{ kJ} - 2334 \text{ kJ} = -86 \text{ kJ} \quad \text{reacción exotérmica}$$