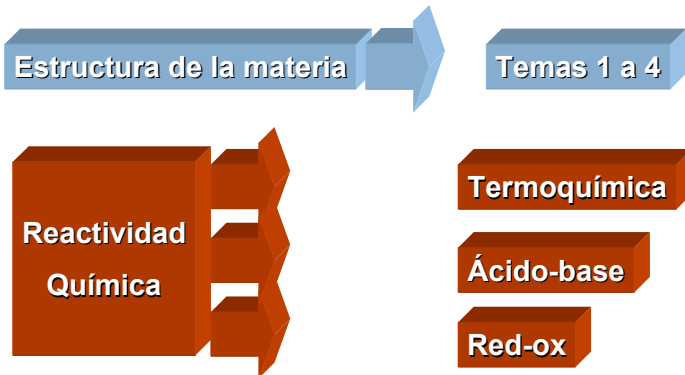




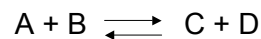
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Tema 5: Termodinámica Inorgánica

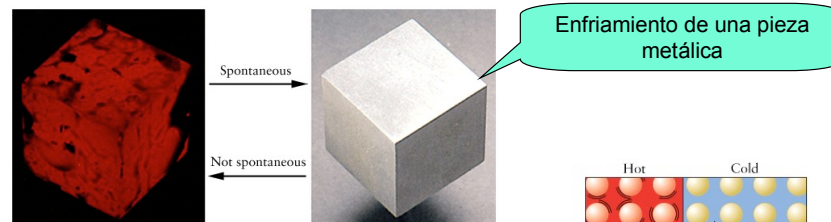


¿Qué es un proceso físico espontáneo?

- Proceso físico espontáneo es aquel que ocurre sin ser dirigido por ninguna fuerza externa al sistema
 - No tiene por qué ser rápido
- Los procesos físicos espontáneos son unidireccionales.
 - Algunos ejemplos:
 - enfriamiento de un bloque a alta temperatura
 - dispersión de las moléculas encerradas en un sistema cuando se expande a otro de volumen mayor
- Las reacciones químicas son bidireccionales

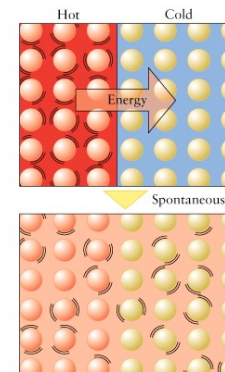


Dirección de procesos espontáneos

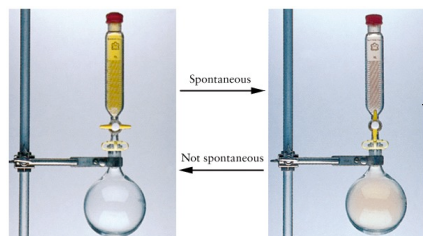


Podemos entender el proceso con facilidad si pensamos que las moléculas en la zona caliente vibran muy rápidamente. Las moléculas transfieren esta energía calorífica a las vecinas, contribuyendo a homogeneizar el sistema

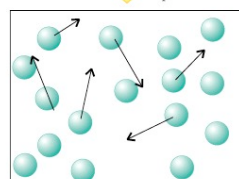
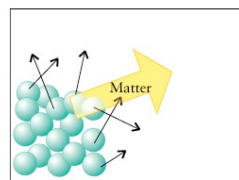
Hay una transferencia de calor del sistema caliente al frío



Dirección de procesos espontáneos



Dispersión de las moléculas de un gas cuando se les permite ocupar un volumen mayor



El movimiento aleatorio de las moléculas tiene como consecuencia su dispersión en todo el volumen disponible

Introducción

La Química Inorgánica se ocupa también de racionalizar **por qué se forman unos compuestos y no otros**. La explicación suele involucrar **factores energéticos**. El estudio de estos factores energéticos es el objeto de la termodinámica. Vamos a tratar algunos aspectos de la termodinámica orientada a la inorgánica

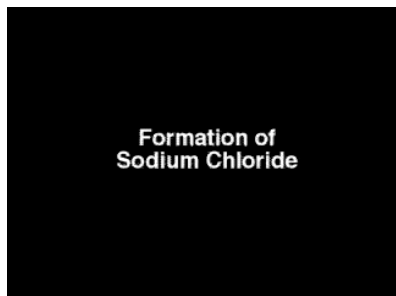
Contenido del tema

- Termodinámica de la formación de compuestos
 - Reacciones químicas espontáneas y no espontáneas
 - Entalpía de reacción
 - Reacciones endotérmicas y exotérmicas
 - Ley de Hess
 - Cálculo de la entalpía de reacción a partir de:
 - Entalpías de formación, de enlace, de atomización
 - Entropía. Cálculo de la entropía
 - Energía libre de Gibbs
- Termodinámica de la formación de compuestos iónicos
 - Energía reticular
 - Estimación mediante un Ciclo de Born-Haber
 - Estimación teórica de la energía reticular
- Termodinámica del proceso de disolución de compuestos iónicos
- Termodinámica vs Cinética
 - Energía de activación

Termodinámica de la formación de compuestos

Reacciones químicas espontáneas y no espontáneas

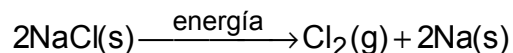
Reacción espontánea es aquella que acontece sin necesidad de *ayuda* externa



La reacción entre el Na(s) y el Cl₂(g):

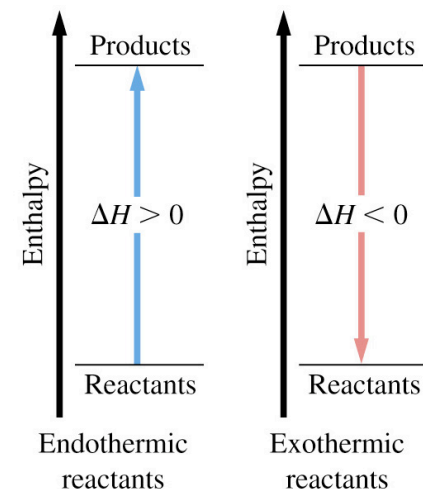


La **reacción inversa necesita de un aporte de energía** (en forma de corriente eléctrica) para que se produzca (en ese sentido es una reacción no espontánea):



Entalpía de la reacción

- **Entalpía:** contenido energético de un compuesto
- **Reacción exotérmica:** se produce una liberación de energía, $\Delta H < 0$
- **Reacción endotérmica:** se produce un consumo de energía, $\Delta H > 0$



Entalpía de reacción

- ΔH es una propiedad **extensiva**

– La variación de entalpía es directamente proporcional a la cantidad de sustancia en el sistema

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



- ΔH cambia su signo si el proceso se invierte



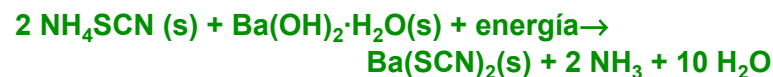
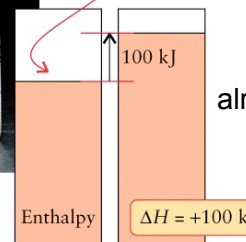
Una reacción endotérmica



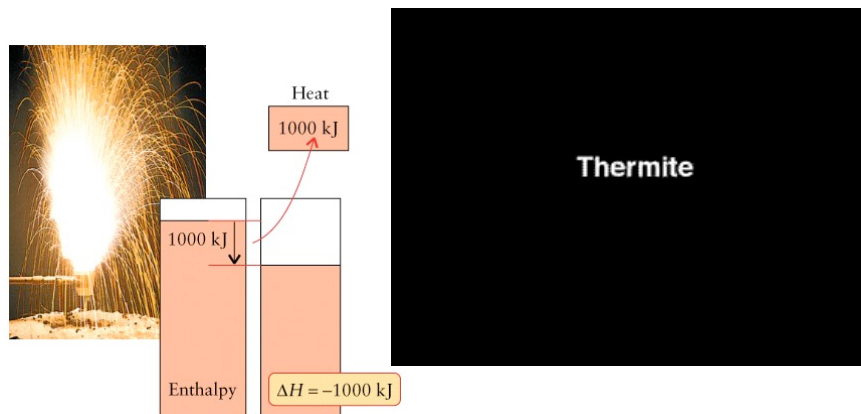
Heat
100 kJ

Reacción entre el NH₄SCN y el hidróxido de Ba

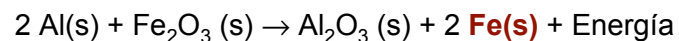
absorbe tanta energía que congela el vapor de agua alrededor del vaso de reacción



Una reacción exotérmica



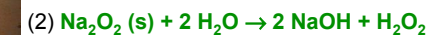
Termita



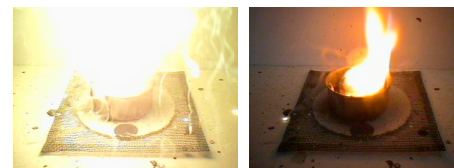
Otra reacción exotérmica



La adición de agua simplemente inicia la reacción:



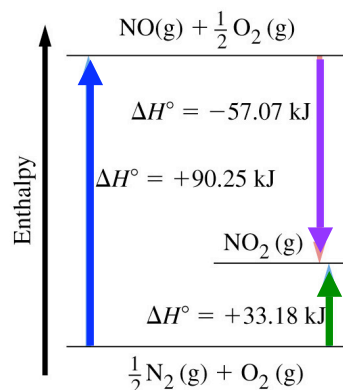
El peróxido de hidrógeno se descompone exotérmicamente constituyendo una fuente de O_2 para la reacción (1). La alta temperatura alcanzada en la reacción (2) ayuda a la reacción (1).



<http://www.pc.chemie.uni-muenchen.de/pci/versuche/english/versuche.html>

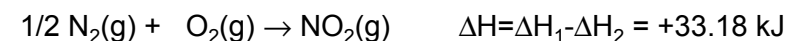
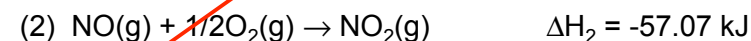
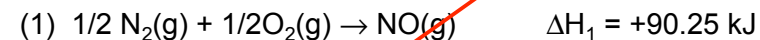
Ley de Hess

- Si un proceso ocurre en diferentes etapas (incluso si estas se plantean a modo de hipótesis), la variación de entalpía del proceso global es la suma de los cambios entálpicos de cada una de las etapas.

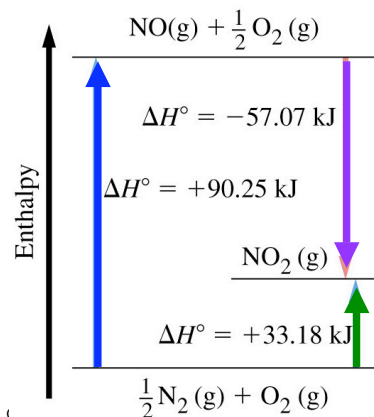


Ley de Hess

- Si un proceso ocurre en diferentes etapas (incluso si estas se plantean a modo de hipótesis), la variación de entalpía del proceso global es la suma de los cambios entálpicos de cada una de las etapas.



Ley de Hess



Cálculo de la entalpía de una reacción

- La entalpía de una reacción química se puede calcular partiendo de diferentes tipos de datos termodinámicos tabulados:
 - entalpías de formación
 - entalpías de enlace
 - energías reticulares
 - entalpías de atomización
 - otros...

Entalpía de formación

- **Definición:** el cambio en el contenido energético cuando un mol del compuesto se forma a partir de sus elementos en sus fases estándares a 298 K y 100 kPa.
- **Por convenio:** La entalpía de formación de un elemento en su forma alotrópica más estable es cero
- Los valores de ΔH_f° se encuentran tabulados y pueden ser combinados para calcular la variación de entalpía de una reacción según:

$$\Delta H^\circ(\text{reacción}) = \sum n_p \cdot \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum n_r \cdot \Delta H_f^\circ(\text{reactivos})$$

Entalpía de enlace

- **Definición:** la energía necesaria para romper un mol de enlaces de tipo covalente.
 - Se libera energía cuando se forma un enlace
 - Es necesario suministrar energía para romper un enlace
- Algunas características de las energías de enlace
 - En un grupo las energías de enlace homonuclear disminuyen conforme bajamos en el grupo (Tabla 1).
 - Los orbitales son mas grandes y por tanto más difusos disminuyendo el solapamiento efectivo.
 - Las tablas de energías de enlace suministran información sobre las energías de enlace promedio para un enlace covalente
 - La energía de enlace se incrementa conforme aumenta el orden del enlace (Tabla 2)
 - Los enlaces covalentes heteronucleares (que unen átomos diferentes) suelen tener una energía mayor que los homonucleares (Tabla 3). **Debido a la contribución iónica.**

$$\Delta H^\circ(\text{reacción}) = \sum \Delta H(\text{enlaces rotos}) - \sum \Delta H(\text{enlaces formados})$$

Energías de enlace

Tabla 1: energías de enlace de X₂ (kJ·mol⁻¹)

Molécula	Energía de enlace
F-F	158
Cl-Cl	242
Br-Br	193
I-I	151

Tabla 2: energías promedio de enlaces C-N (kJ·mol⁻¹)

Enlace	Energía de enlace
C-N	305
C=N	615
C≡N	887

Tabla 3: energías de enlace promedio de combinaciones H y Cl (kJ·mol⁻¹)

Enlace	Energía de enlace
H-H	432
Cl-Cl	242
H-Cl	438

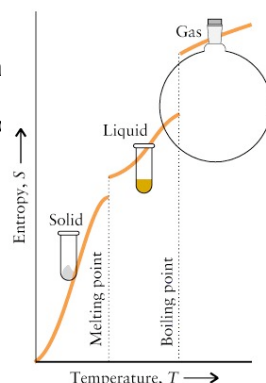
- En un grupo las energías de enlace homonuclear disminuyen conforme bajamos en el grupo (Tabla 1)
- La energía de enlace se incrementa conforme aumenta el orden del enlace (Tabla 2)
- Los enlaces covalentes heteronucleares (que unen átomos diferentes) suelen tener una energía mayor que los homonucleares (Tabla 3)

Entalpías de atomización

- **Definición:** la energía necesaria para producir un mol de átomos gaseosos del elemento a partir del mismo en su fase normal a temperatura ambiente
 - Permite estimar la energía necesaria para romper en enlace metálico en los metales: $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu(g)}$, o bien,
 - La ruptura de los enlaces covalentes (intramoleculares) y fuerzas intermoleculares en los no metales $\text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2 \text{I(g)}$

Entropía

- A pesar de que su sentido es más complejo, la entropía se visualiza como una medida del **grado de desorden** de las sustancias.
 - a mayor entropía corresponde mayor desorden
- El cambio de entropía se representa con el símbolo ΔS
- A todos los elementos y compuestos se les asigna un contenido entrópico diferente de cero:
 - El origen de entropía el estado de un cristal perfecto de la sustancia en el cero absoluto de temperatura.
 - El contenido entrópico es siempre positivo y aumenta con la temperatura
 - La entropía de una sustancia depende del estado físico:
 - $S(\text{gas}) \gg S(\text{líquido}) > S(\text{sólido})$
 - Las moléculas más grandes (más complejas) tienden a tener entropías mayores que las pequeñas.



Valores de las entropías molares

Valores de las entropías molares a 25°C

Table 17.1 Standard molar entropies at 25°C*

Substance	S _m ^o , J/K·mol
Gases	
ammonia, NH ₃	192.4
carbon dioxide, CO ₂	213.7
hydrogen, H ₂	130.7
nitrogen, N ₂	191.6
oxygen, O ₂	205.1
Liquids	
benzene, C ₆ H ₆	173.3
ethanol, C ₂ H ₅ OH	160.7
water, H ₂ O	69.9
Solids	
calcium oxide, CaO	39.8
calcium carbonate, CaCO ₃	92.9
diamond, C	2.4
graphite, C	5.7
lead, Pb	64.8

*Additional values are given in Appendix 2A.
*Calcite.

Valores de las entropías molares del agua a varias temperaturas

Table 17.2 Standard molar entropy of water at various temperatures

Phase	Temperature, °C	S _m ^o , J/K·mol
solid	-273 (0 K)	3.4*
	0	43.2
liquid	0	65.2
	20	69.6
	50	75.3
	100	86.8
vapor	100	196.9
	200	204.1

*This value is not zero because the hydrogen bonding results in disorder even at T = 0.

Entropía

1) Explica por qué el proceso de fusión de un cubito de hielo supone un aumento del desorden

2) ¿Cuál tiene una mayor entropía, un terrón de azúcar o el mismo azúcar disuelto en una copa de te?

Cálculo de la entropía

- Se puede estimar la variación de entropía de una reacción si se conoce el contenido entrópico de reactivos y productos (entropías molares):

$$\Delta S^{\circ}(\text{reacción}) = \sum n_p \cdot S^{\circ}(\text{productos}) - \sum n_r S^{\circ}(\text{reactivos})$$



Atención con las unidades

$$\Delta S^{\circ} = [S^{\circ}(\text{NaCl(s)})] - [S^{\circ}(\text{Na(s)})] - \frac{1}{2}[S^{\circ}(\text{Cl}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta S^{\circ} = [+72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] - [+51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] - \frac{1}{2} [+223 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$\Delta S^{\circ} = -90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Para este proceso es de esperar una disminución de la entropía puesto que implica una pérdida neta de medio mol de gas

Fuerza impulsora de una reacción química. Energía libre de Gibbs

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

factor entálpico

factor entrópico

La entalpía y la entropía son funciones de la T

Criterio de espontaneidad de una reacción química

$$\Delta G^{\circ} < 0$$

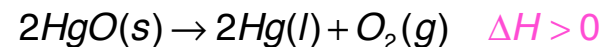


J. W. Gibbs (1839-1903)

ΔH°	ΔS°	ΔG°	Resultado
Negativo	Positivo	siempre negativo	Reacción espontánea
Positivo	Negativo	siempre positivo	Reacción no espontánea
Positivo	Positivo	negativo a alta T	Espontánea a alta T
Negativo	Negativo	negativo a baja T	Espontánea a baja T

La espontaneidad de una RQ depende de la temperatura. Si $\Delta G^{\circ}=0$ la reacción está en equilibrio

Ejemplo de reacción espontánea

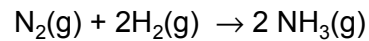


¿Es espontánea?
¿Por qué?

HEATING MERCURY OXIDE

Ejercicio

Calcular la temperatura a partir de la cual la reacción entre el N_2 y el H_2 para dar amoníaco es espontánea



$$\Delta H = -46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -0,099 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

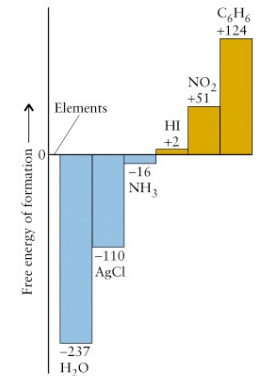
$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 0$$

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}} = \frac{-46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}}{-0,099 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} = 464,7 \text{ K}$$

Por encima de esta temperatura, el factor entrópico contribuye más que el entálpico y la reacción dejará de ser espontánea. La reacción es espontánea a bajas temperaturas

Cálculo de las energías libres

- La energía libre de un compuesto se calcula a partir de la energía libre ΔG_f° de los reactivos de partida.
- ΔG_f° es una magnitud tabulada para todos los compuestos:
 - Un compuesto es **inestable termodinámicamente** si su energía libre de formación es **positiva**
 - Un compuesto es **estable termodinámicamente** si su energía libre de formación es **negativa**
- La energía libre de una reacción se puede calcular a partir de los datos tabulados de ΔG_f° de reactivos y productos



$$\Delta G^{\circ}(\text{reacción}) = \sum n_p \cdot \Delta G_f^{\circ}(\text{productos}) - \sum n_r \cdot \Delta G_f^{\circ}(\text{reactivos})$$

Energía libre y K_p

Se puede estimar el valor de la energía libre en condiciones no estándar de concentración de reactivos y productos

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_p$$

Se puede estimar el valor de la constante de equilibrio conocida la variación de energía libre de Gibbs

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_p = 0$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

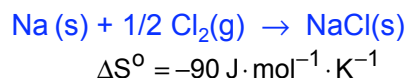
Termodinámica de la formación de compuestos iónicos

- Termodinámica de la formación de compuestos iónicos
 - Energía reticular
 - Estimación mediante un Ciclo de Born-Haber
 - Estimación teórica de la energía reticular

Termodinámica de la formación de compuestos iónicos

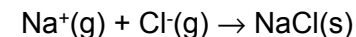
La formación de un compuesto iónico a partir de sus elementos en sus estados físicos más estables, normalmente viene acompañado de una disminución de la entropía. Recuerda el caso del NaCl. Por tanto la fuerza impulsora de la reacción química debe ser una **disminución de la entalpía**

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$



Energía reticular

- **ENERGÍA RETICULAR** (U_0). Es la energía implicada en la formación de un mol de sólido iónico a partir de los iones **gaseosos** que lo constituyen a separación infinita, a presión atmosférica y 0K



- No es posible medir directamente las energías reticulares.
 - Se determinan indirectamente mediante un ciclo de Born-Haber. Basados en la ley de Hess.
 - ¿Factores que tienen mayor influencia en U_0 ?
 - **Carga y tamaño de los iones**

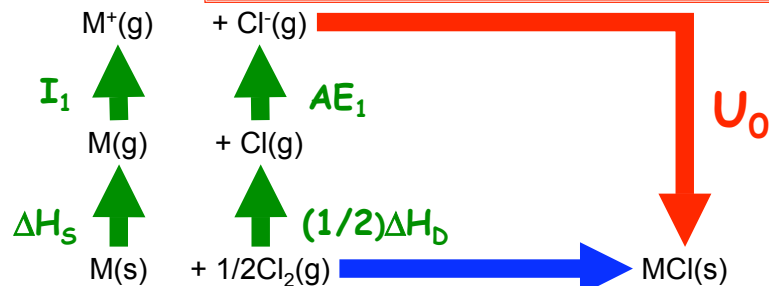
Valores experimentales de U_0 (kJ mol⁻¹)

NaF	NaCl	NaBr	CaF ₂	CaO	MgCO ₃	CaCO ₃
-920	-787	-747	-2627	-3519	-3925	-2987

Ciclo de Born-Haber

- La ley de Hess establece que la entalpía de una reacción es la misma si la reacción se lleva a cabo en un solo paso o si lo hace en varios.
- El ciclo de Born-Haber no es más que un ciclo termodinámico útil para visualizar las etapas formalmente involucradas en la formación de un compuesto químico. **Se basa en la ley de Hess**

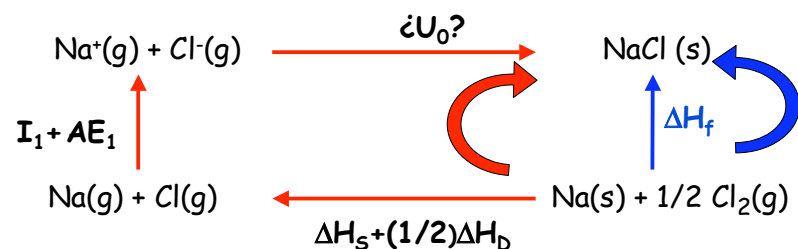
ciclo de Born-Haber para un cloruro metálico



Términos del ciclo de Born-Haber

Término	Definición	NaCl (kJ·mol ⁻¹)	AgCl (kJ·mol ⁻¹)
ΔH_s	Entalpía estándar de sublimación o de atomización	108	285
I_1	Primera energía de ionización	496	732
$(1/2)\Delta H_d$	1/2 de la energía de disociación del Cl ₂	1/2(244)	1/2(244)
AE	Afinidad electrónica del cloro	-350	-350
U_0	Energía reticular del MCl(s)	¿?	¿?
ΔH_f	Entalpía de formación estándar del MCl(s)	-411	-127

Determinación de la energía reticular. Ciclo de Born-Haber

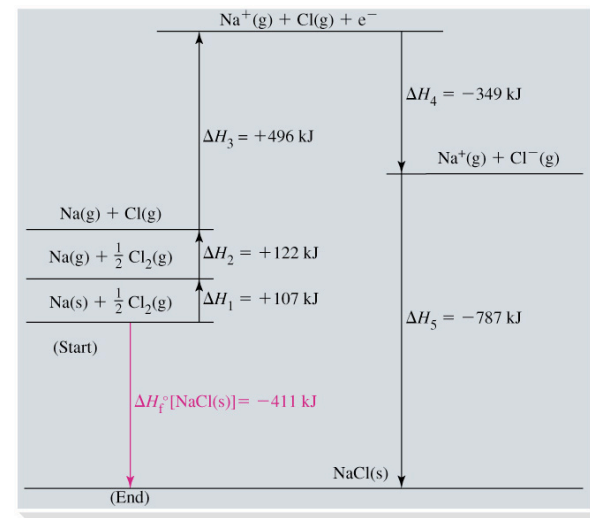


$$\Delta H_f = \Delta H_s + (1/2) \Delta H_d + I_1 + AE_1 + U_0$$

Datos (kJ mol^{-1}) $\Delta H_f = -411$; $\Delta H_s = 108$; $\Delta H_d = 244$;
 $I_1 = 496$; $AE_1 = -350$

$$U_0 = \Delta H_f - \Delta H_s - (1/2) \Delta H_d - I_1 - AE_1 = -787 \text{ kJ/mol}$$

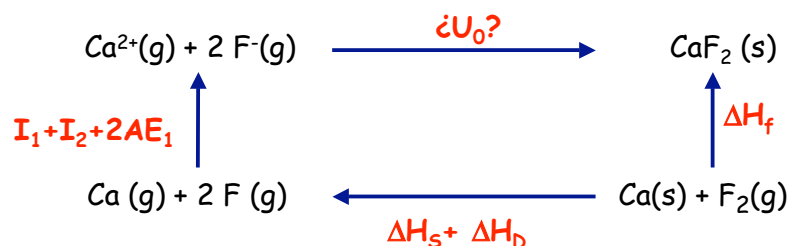
Determinación de la energía reticular. Ciclo de Born-Haber



Ejercicio

Determinar U_0 del $\text{CaF}_2(\text{s})$.

Datos (kJ mol^{-1}): $\Delta H_f = -1215$; $\Delta H_s = 178$; $\Delta H_d = 154$; $I_1 = 590$;
 $I_2 = 1146$; $AE_1 = -328$



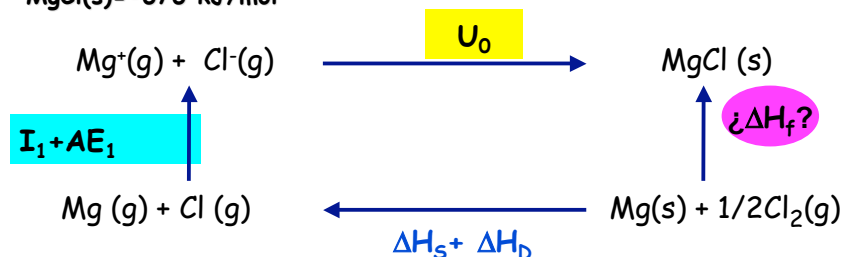
$$\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_d + I_1 + I_2 + 2 AE_1 + U_0$$

$$U_0 = -1215 - 178 - 154 - 590 - 1146 + 2 \cdot 328 = -2627 \text{ kJ/mol}$$

$$U_0 = -2627 \text{ kJ/mol}$$

Ejercicio

Con los siguientes datos, calcular la ΔH_f° por mol de $\text{MgCl}(\text{s})$: entalpía de sublimación de $\text{Mg}(\text{s}) = +146 \text{ kJ/mol}$, entalpía de disociación de $1/2 \text{ mol}$ de $\text{Cl}_2(\text{g}) = 122 \text{ kJ}$, primera energía de ionización de $\text{Mg}(\text{g}) = 738 \text{ kJ/mol}$, afinidad electrónica de $\text{Cl}(\text{g}) = -349 \text{ kJ/mol}$, energía de red $\text{MgCl}(\text{s}) = -676 \text{ kJ/mol}$



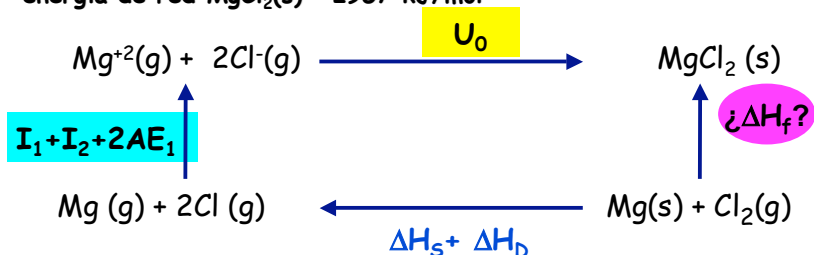
$$\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_d + I_1 + AE_1 + U_0$$

$$\Delta H_f = 146 + 122 + 738 - 349 - 676 = -19 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f = -19 \text{ kJ/mol}$$

Ejercicio

Con los siguientes datos, calcular la ΔH_f° por mol de $MgCl_2(s)$:
 entalpía de sublimación de $Mg(s)=+146$ kJ/mol, entalpía de disociación del $Cl_2(g)=244$ kJ, primera energía de ionización de $Mg(g)=738$ kJ/mol, segunda EI=1451 kJ/mol, afinidad electrónica de $Cl(g) = -349$ kJ/mol, energía de red $MgCl_2(s)=-2957$ kJ/mol



$$\begin{aligned}
 \Delta H_f &= \Delta H_S + \Delta H_D + I_1 + I_2 + 2AE_1 + U_0 \\
 \Delta H_f &= 146 + 244 + 738 + 1451 - 2 \cdot 349 - 2957 = -1076 \text{ kJ/mol} \\
 \Delta H_f &= -1076 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Comparemos los valores...

ΔH_f° por mol de $MgCl(s)$	-19 kJ/mol
ΔH_f° por mol de $MgCl_2(s)$	-1076 kJ/mol

¿Qué conclusión se puede deducir?

Estimación teórica de U_0

- Ecuaciones que permiten el cálculo de la energía reticular:

- Si se conoce el tipo de red
 - Ecuación de Born-Mayer (1)
 - Ecuación de Born-Landé (2)
- Si no se conoce el tipo de red
 - Ecuación de Kaputinskii (3)

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$(1) \quad U_0 = -A \cdot N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[(1 - (1/n)) \right]$$

$$(2) \quad U_0 = -A \cdot N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[(1 - (\rho/d_0)) \right]$$

$$(3) \quad U_0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1,202 \cdot 10^5 \cdot \gamma \cdot N_A \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[(1 - (34,5/d_0)) \right]$$

A: constante de Madelung

n: exponente de Born

ρ : coeficiente de compresibilidad
(0,35 para haluros alcalinos)

γ : número de iones por fórmula
unidad: 2: NaCl; 3: CaF₂

para la ecuación de Kaputinskii d_0 se debe incluir en pm

Conocida la estructura (ec. Born-Landé y Born-Mayer)

cte Madelung A es conocida

- (1) ecuación de Born-Landé

$$(1) \quad U_0 = -A \cdot N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[(1 - (1/n)) \right]$$

n es el exponente de Born (está tabulado)

- (2) ecuación de Born-Mayer

$$(2) \quad U_0 = -A \cdot N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[(1 - (\rho/d_0)) \right]$$

ρ : coeficiente de compresibilidad (haluros alcalinos 0,35)

Constante de Madelung

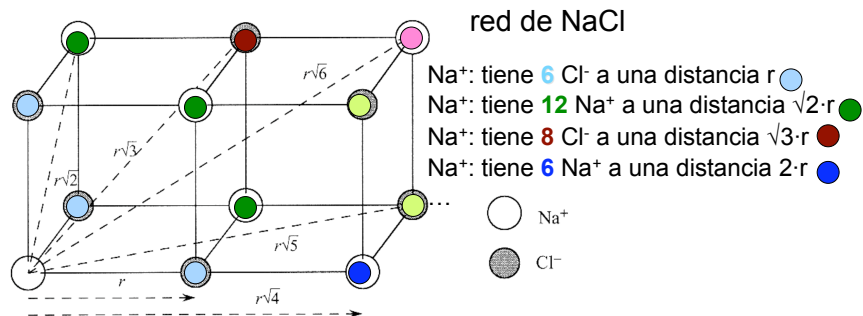


Figure 4.18 Internuclear distances in a crystal of NaCl.

$$E = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$$

Constante de Madelung = 1,748 (NaCl)

Valores de la constante de Madelung y del exponente de Born

Tipo de Red	Constante de Madelung
Esfalerita, ZnS	1,638
Wurtzita, ZnS	1,641
Cloruro sódico, NaCl	1,748
Cloruro de cesio, CsCl	1,763
Rutilo, TiO ₂	2,408
Fluorita, CaF ₂	2,519

Exponente n de Born: valores experiment. y teóricos

Experimentales		Teóricos	
Compuesto	n	Config. gas noble	n
LiF	5,9 (6)	He (Li ⁺)	5
LiCl	8,0 (7)	Ne (Na ⁺ , Mg ²⁺ , O ²⁻ , F ⁻)	7
LiBr	8,7 (7,5)	Ar (K ⁺ , Ca ²⁺ , S ²⁻ , Cl ⁻ , Cu ⁺)	9
NaCl	9,1 (8)	Kr (Rb ⁺ , Br ⁻ , Ag ⁺)	10
NaBr	9,5 (8,5)	Xe (Cs ⁺ , I ⁻ , Au ⁺)	12

Desconocida la estructura (ec. Kapustinskii)

(3) ecuación de Kapustinskii (en kJ/mol)

$\gamma = n^\circ$ de iones por fórmula unidad ($\gamma=2$ para NaCl y 3 para el CaF₂)

$$(3) U_0 = -1,202 \cdot 10^5 \cdot \gamma \cdot N_A \frac{Z_+ \cdot Z_- e^2}{d_0} \left[1 - \frac{34,5}{d_0} \right]$$

Ejercicio

Utilizar la ecuación de Born-Mayer para calcular la energía reticular del NaCl

$$(1) U_0 = -A \cdot N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[1 - \left(\frac{1}{n} \right) \right]$$

El coeficiente de Born a utilizar es la media entre los correspondientes al Na⁺(7) y Cl⁻(9) = 8.

Otros valores: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$Z_+ = +1$, $Z_- = -1$, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

$e = 1,602 \cdot 10^{-18} \text{ C}$

$d_0 = r(\text{Na}^+) + r(\text{Cl}^-) = 116 + 167 \text{ pm} = 283 \text{ pm}$

$$U_0 = -1,748 \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{4 \cdot 3,142 \cdot (8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})} \cdot \frac{(1) \cdot (1) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{(2,83 \cdot 10^{-10} \text{ m})} \left[1 - \left(\frac{1}{8} \right) \right]$$

$$U_0 = -751 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Validez de las ecuaciones

- La bondad de los cálculos de la $U_{o\text{ calc}}$ vienen dados por el grado de concordancia con los valores experimentales $U_{o\text{ exp}}$ (estimados a partir de los ciclos termodinámicos)

Si los valores calculados se ajustan a los experimentales

el sólido será esencialmente iónico

Cuanta mayor sea la desviación entre $U_{o\text{ exp}}$ y $U_{o\text{ calc}}$

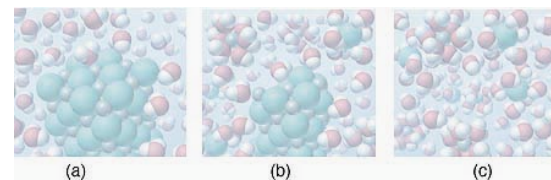
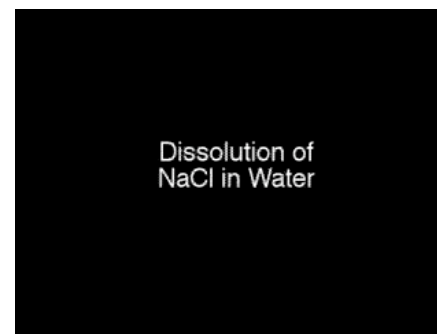
el enlace podrá tener mayor carácter covalente

Energías reticulares experimentales y teóricas (kJ/mol)

Compuesto	$(U_o)_{\text{exper.}}$	$(U_o)_{\text{calculados}}$		
		Born-L	Born-M	Kapustinskii
LiF	1004	995	<u>1000</u>	950
NaF	900	892	<u>896</u>	883
KF	800	788	<u>792</u>	788
RbF	767	754	<u>758</u>	<u>758</u>
CsF	712	<u>717</u>	725	<u>708</u>
LiI	729	708	<u>725</u>	713
NaI	687	667	<u>683</u>	670
KI	629	617	<u>629</u>	612
RbI	612	596	<u>604</u>	587
CsI	583	562	<u>583</u>	562

Termodinámica del proceso de disolución de compuestos iónicos

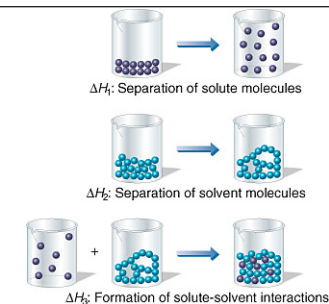
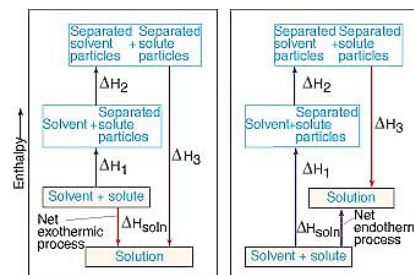
Disolución del NaCl



Termodinámica del proceso de disolución de compuestos iónicos

- Podemos analizar el proceso de disolución de un compuesto iónico analizando las diferentes etapas teóricas en que se descompone
- El grado de solubilidad depende del balance entre dos factores:
 - interacciones ion-ion en la red cristalina (Energía reticular) más las fuerzas intermoleculares del disolvente**
 - interacciones ion-dipolo establecidas cuando la sustancia se disuelve**
 - ambos factores tienen componentes entálpicos y entrópicos.

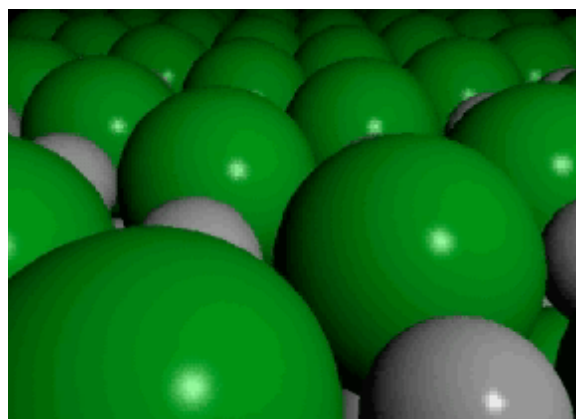
Cambio de energía y formación de disolución



▲ Figura 13.5 Paquete de hielo instantáneo, que contiene nitrato de amonio y se utiliza para tratar lesiones deportivas. Para activar el paquete de hielo, se "amasas" el recipiente hasta romper el sello que separa el NH_4NO_3 sólido del agua. El calor de disolución del NH_4NO_3 es positivo, así que la temperatura de la disolución disminuye.

- disolución de MgSO_4 : $\Delta H = -91.2 \text{ kJ/mol}$
- disolución de NH_4NO_3 : $\Delta H = 26.4 \text{ kJ/mol}$

Termodinámica del proceso de disolución de compuestos iónicos



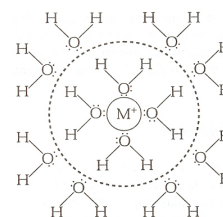
Etapas teóricas en el proceso de disolución

Etapas 1:
Disociación de la red cristalina + rotura fuerza intermoleculares disolvente

- Es una etapa entrópicamente favorecida $\Delta S > 0$ (se pasa de una fase altamente ordenada, cristal, a otra desordenada, disolución).
- Es una etapa entálpicamente desfavorable $\Delta H > 0$

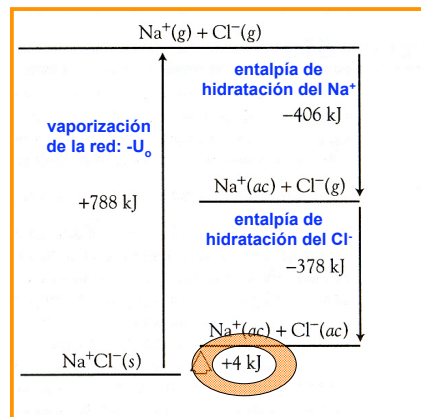
Etapas 2:
Solvatación: formación de Interacciones ion-dipolo

- La formación de las interacciones ion-dipolo es una etapa muy exotérmica cuya magnitud depende fuertemente de la densidad de carga del ion.
- La entropía de hidratación también es negativa porque las moléculas que rodean a los iones están más ordenadas que si estuvieran completamente libres



interacciones ion-dipolo

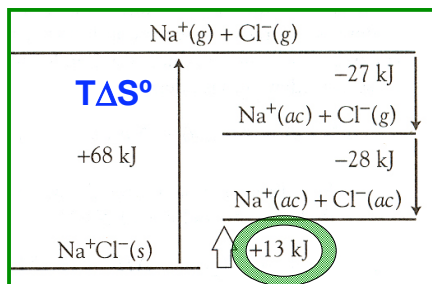
Ciclo termodinámico para la disolución



(1) Variación de entalpía de disolución = 4 kJ·mol⁻¹

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

es el factor entrópico el que justifica que el NaCl sea soluble en agua a 298 K



(2) Variación de entropía (T·ΔS) de disolución = 13 kJ·mol⁻¹

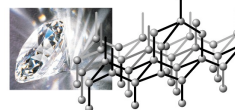
Termodinámica vs. Cinética

Termodinámica vs Cinética

- **Termodinámica** se ocupa de:
 - la factibilidad de las reacciones,
 - de la posición de los equilibrios químicos y
 - de la estabilidad de los compuestos
 - **NO DA INFORMACIÓN SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN**
- **Cinética química:** se ocupa del estudio de la velocidad a la que transcurre una reacción química.
 - Una reacción termodinámicamente favorable puede estar tan ralentizada por factores cinéticos que a efectos prácticos no tenga lugar.
 - Ejemplo: transformación de C(diamante) en C(grafito)

Termodinámica vs Cinética

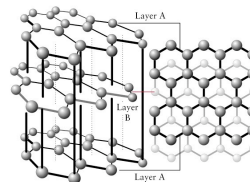
C (Diamante)



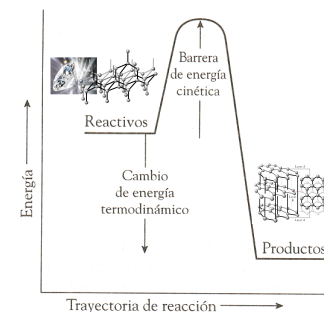
¿Diamonds forever?

la transformación del diamante en grafito es un proceso termodinámicamente favorecido

C (grafito)



Los diamantes no se convierten en polvo negro porque el proceso requiere una energía de activación extraordinariamente grande



Energía de activación

