



Profesor Responsable: José María Moratal Mascarell. 2019

Ejercicios Tema 2: Revisión Aspectos Estructurales y Termoquímica Inorgánica

Algunas constantes físicas

Número de Avogadro, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; carga elemental: $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

constante dieléctrica del vacío, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$; $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$

1.- En una estructura cúbica centrada en el cuerpo, explica cuál es el número de átomos en la celda unidad y calcula el factor de ocupación (fracción del volumen ocupado por los átomos en la celda unidad expresado en %)

2.- Se tiene un metal desconocido del que se conocen las siguientes características:

densidad = $10,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; sistema cristalino = cúbico centrado en las caras

longitud de la arista de la celda unidad = 409 pm

Consulta la tabla periódica, ¿de qué metal se trata?

3.- El monocloruro de talio presenta la estructura tipo cloruro de cesio. A partir de los datos que se indican, calcula la longitud de la arista de la celda unidad y el radio iónico del Tl^+ (en pm), sabiendo que existe contacto catión-anión según la diagonal del cubo.

Datos.- densidad del monocloruro de talio = 7 g/cm^3 ; radio del ión $\text{Cl}^- = 167 \text{ pm}$; masas atómicas relativas: $\text{Cl} = 35,5$; $\text{Tl} = 204,4$.

4.- Cuando se cristaliza en condiciones normales el cloruro de rubidio presenta estructura (inesperada) de NaCl. a) Describe esta estructura y explica cuántos cationes y aniones hay en la celda unidad. b) La densidad del RbCl es de $2,76 \text{ g/cm}^3$, calcula el radio del catión rubidio sabiendo que existe contacto catión-anión en la arista de la celda unidad.

Datos.- radio del ión $\text{Cl}^- = 167 \text{ pm}$; masas atómicas relativas: $\text{Rb} = 85,5$; $\text{Cl} = 35,5$.

5.- Del análisis comparado de los puntos de fusión de los compuestos de silicio que se indican en la tabla, **explica razonadamente** el tipo de enlace y de compuesto que forma el Si^{IV} en sus tetrahaluros y en el dióxido.

puntos de fusión y de ebullición ($^{\circ}\text{C}$) de compuestos de silicio

	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4	SiO_2
p. f. ($^{\circ}\text{C}$)	- 90,2	- 68,8	+ 5,4	+ 120,5	+1710
p. e. ($^{\circ}\text{C}$)	- 86	+ 57,6	+153	+ 287,5	+2950

6.- ¿Por qué el CO_2 no es un sólido de red covalente (con enlace polarizado) como el SiO_2 ?

	C-O	C=O	Si-O	Si=O
Energía de enlace ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	358	799	452	638

7.- Determina la energía libre de formación para las siguientes reacciones:



Datos:

	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
S(s)	0	+ 32
O ₂ (g)	0	+ 205
SO ₂ (g)	-297	+ 248
SO ₃ (g)	-396	+ 257

(a) Explica el signo del cambio de entropía en la formación del SO₃. (b) ¿Qué reacción de combustión es termodinámicamente preferida? (c) El SO₂ es más habitual que el SO₃; sugiere una razón para explicar la contradicción de esta afirmación con la respuesta dada en el apartado (b).

8.- Utilizando la ecuación de Born-Landé, calcula la energía reticular del fluoruro de cobre(I). A continuación, utilizando un ciclo de Born-Haber, determina la entalpía de formación del fluoruro de cobre(I). Este compuesto adopta una estructura de blenda de zinc (constante de Madelung, $A=1,638$); $r(F^-) = 117$ pm, $r(Cu^+) = 91$ pm.

Datos (kJ·mol⁻¹): $\Delta H_s(Cu) = 337$, $I_1(Cu) = 752$, $\Delta H_D(F_2) = 154$, $AE_1(F) = -328$

9.- El talio puede presentar los estados de oxidación +1 y +3. Utiliza la ecuación de Kapustinskii para calcular los valores de la energía reticular del TlF y TlF₃. Los radios de Tl⁺ y Tl³⁺ son 164 pm y 102 pm, respectivamente; $r(F^-) = 117$ pm.

10.- Calcula los tres valores de entalpía de hidratación del ión sulfato e indica si los valores obtenidos son congruentes. Datos.- $\Delta H_{\text{hidr}}^\circ$ (kJ·mol⁻¹): $Ca^{2+} = -1650$, $Sr^{2+} = -1480$; $Ba^{2+} = -1360$.

Compuesto	$\Delta H_{\text{disolución}}^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	Energía reticular U_0 (kJ·mol ⁻¹)
CaSO ₄	- 17,8	- 2653
SrSO ₄	- 8,7	- 2603
BaSO ₄	+ 19,4	- 2423

11.- ¿Por qué el CaCl₂ es soluble en agua mientras que el CaF₂ es insoluble? A partir de los datos que se indican explica cuál/es son los factores determinantes de la distinta solubilidad de ambas sustancias.

	entropías molares, S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta H_{\text{hidratación}}^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	energía reticular U_0 (kJ·mol ⁻¹)
CaF ₂	69	--	-2634
CaCl ₂	105	--	-2255
Ca ²⁺ (ac)	-56	-1650	--
F ⁻ (ac)	-14	-506	--
Cl ⁻ (ac)	57	-364	--

Ejercicios adicionales

12.- En los siguientes sólidos, indica el número de átomos en la celda unidad y el número de coordinación de cada átomo:

a) Ni (empaquetamiento cúbico compacto)

- b) Co (empaquetamiento hexagonal compacto)
c) Na (empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo)

13.- La celda unidad de cierto compuesto, contiene átomos de oxígeno en los centros de cada arista del cubo, un átomo de sodio en el centro del cubo y átomos de wolframio en los vértices. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

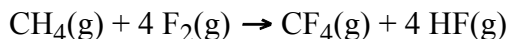
14.- Calcula cuál es la mínima relación de radios, $\rho = r_+/r_-$, para un índice de coordinación 8 del catión (coordinación cúbica).

15.- Determina la entalpía, la entropía y la energía libre de Gibbs en condiciones estándar, para la reacción de formación del agua a partir de dihidrógeno y dióxígeno. ¿La reacción será espontánea a TPEA (298 K, 100 kPa)? $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Datos:

	ΔH_f° (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔG_f° (kJ·mol ⁻¹)
H ₂ (g)	0	+ 131	0
O ₂ (g)	0	+ 205	0
H ₂ O(l)	-286	+ 70	-237

16.- A partir de los datos de entalpía de enlace que se indican, determina la variación de entalpía de la siguiente reacción, y justifica si será o no espontánea.



Datos.- Entalpía de enlace (kJ·mol⁻¹): H-C 411, H-F 565, F-F 155, C-F 485.

17.- En el análisis de los factores termodinámicos y cinéticos comparábamos estas dos reacciones:

- (i) $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{N}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
(ii) $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Sin consultar ninguna tabla de datos:

- a) ¿Hay alguna diferencia importante entre los factores de entropía de las dos reacciones?
b) Teniendo en cuenta la respuesta anterior y el hecho de que la energía libre de la segunda reacción es menos negativa que la de la primera, deducir el signo de la entalpía de formación del monóxido de nitrógeno, NO(g).

18.- Calcula la entalpía de formación del óxido de calcio utilizando un ciclo de Born-Haber. Compara el valor obtenido con el experimental $\Delta H_f^\circ[\text{CaO}(\text{s})] = -635 \text{ kJ·mol}^{-1}$. Después construye un ciclo similar suponiendo que el óxido de calcio es Ca^+O^- en vez de $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$. Suponer que la energía reticular del Ca^+O^- es $U_0 = -800 \text{ kJ·mol}^{-1}$. Justifica por qué el hipotético compuesto Ca^+O^- está menos favorecido en términos de entalpía. Datos (kJ·mol⁻¹): $\Delta H_s(\text{Ca}) = 178$, $I_1(\text{Ca}) = 596$, $I_2(\text{Ca}) = 1152$, $\Delta H_D(\text{O}_2) = 494$, $\text{AE}_1(\text{O}) = -141$, $\text{AE}_2(\text{O}) = +744$, $U_0(\text{CaO}) = -3419$.

19.- El cloruro de rubidio cristaliza en la estructura de NaCl, pero a altas presiones el RbCl puede adoptar la estructura del CsCl. Calcula la variación de entalpía del proceso de transformación estructural del RbCl. Con estructura cloruro de sodio $U_0(\text{RbCl}) = -693 \text{ kJ·mol}^{-1}$.

Datos: constante de Madelung red CsCl, $A = 1,763$; $r(\text{Cl}^-) = 167 \text{ pm}$, $r(\text{Rb}^+) = 166 \text{ pm}$.

20.- La entalpía de disolución del cloruro de sodio es $+4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mientras que la del cloruro de plata es de $+65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Discute la solubilidad relativa de ambos compuestos en agua. ¿qué suposición necesitas realizar para llegar a tu conclusión?
- El cloruro de plata adopta la estructura de cloruro de sodio ($A = 1,748$). Utilizando los datos de entalpía de hidratación, calcula los valores de ambas energías reticulares.
- Calcula las energías reticulares de ambos compuestos utilizando la ecuación de Born-Landé y compara los valores obtenidos con los determinados en el apartado b). En caso de discrepancias sugiere alguna explicación.

Datos:

	$\Delta H^\circ_{\text{hidr}} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	radios iónicos (pm)
Na^+	-406	116
Ag^+	-464	129
Cl^-	-364	167

21.- Es posible calcular valores estándar de entalpía/entropía de disolución a partir de entalpías/entropías de formación estándar del compuesto sólido y de los iones acuosos que lo constituyen. Determina la energía libre de disolución del fosfato de calcio y discute su solubilidad.

Datos:

Especie	$\Delta H^\circ_f (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac})$	- 543	- 56
$\text{PO}_4^{3-}(\text{ac})$	- 1277	- 220
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$	- 4121	+ 236

22.- La energía reticular del hidruro de sodio es $-782 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcula la afinidad electrónica del hidrógeno atómico. Datos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\Delta H_s(\text{Na}) = +107$; $\Delta H_D(\text{H}_2) = +432$; $I_1[\text{Na}(\text{g})] = +502$; $U_0(\text{NaH}) = -782$; $\Delta H_f^\circ[\text{NaH}(\text{s})] = -36$.

23.- Construye los ciclos de Born-Haber para MgCl_2 y el *hipotético* compuesto Mg^+Cl^- . Calcula la entalpía de formación para ambos compuestos, compara los ciclos y sugiere la razón por la cual la formación del compuesto hipotético Mg^+Cl^- es termoquímicamente menos favorable.

Datos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\Delta H_s(\text{Mg}) = 146$, $I_1(\text{Mg}) = 738$, $I_2(\text{Mg}) = 1451$, $\Delta H_D(\text{Cl}_2) = 240$, $\text{AE}_1(\text{Cl}) = -349$, U_0 (teórica) del $\text{Mg}^+\text{Cl}^-(\text{s}) = -676$, U_0 del $\text{MgCl}_2(\text{s}) = -2957$.

24.- a) Utilizando la ecuación de Born-Landé, calcula la energía reticular del cloruro de cesio ($A = 1,763$). **b)** Utiliza la ecuación de Kapustinskii para calcular la energía reticular del cloruro de cesio y compárala con el valor obtenido en el apartado anterior. Datos: $r(\text{Cl}^-) = 167 \text{ pm}$, $r(\text{Cs}^+) = 181 \text{ pm}$.