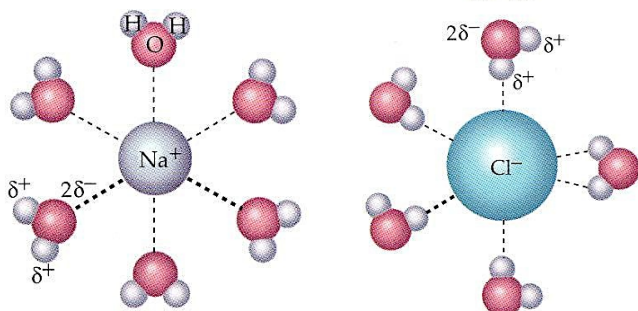




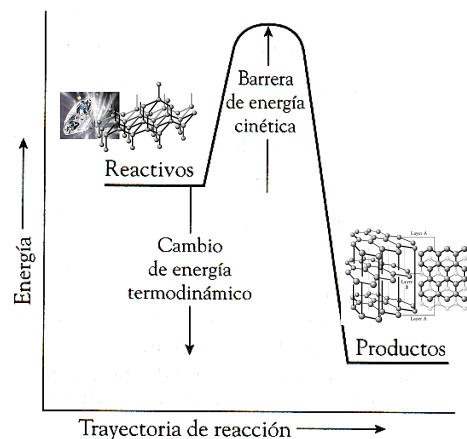
Facultat
de Química

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

Tema 2C. Termoquímica Inorgánica



(adaptada de: <http://depa.fquim.unam.mx/disolucion/disionica.html>)



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

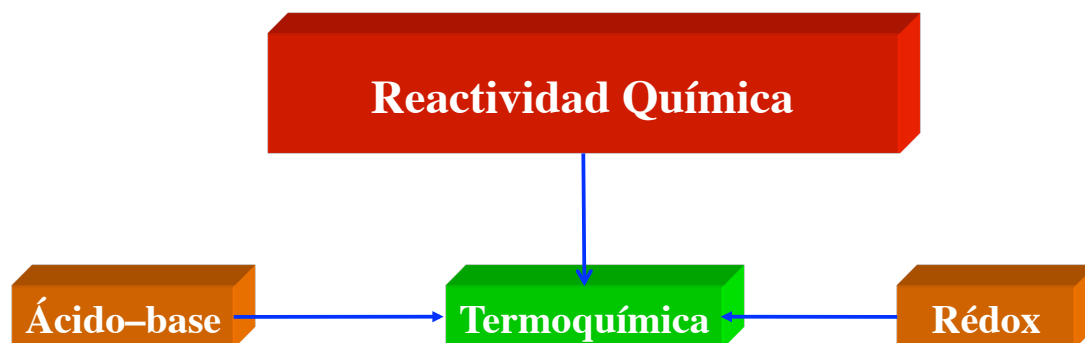
Tema 2C. Termoquímica Inorgánica

Indice

- 1.- Introducción
- 2.- Termoquímica de la formación de compuestos
 - 1) Entalpía
 - 2) Entropía
 - 3) Fuerza impulsora de una reacción
- 3.- Formación de compuestos con enlaces covalentes
- 4.- Formación de compuestos iónicos
- 5.- Proceso de disolución de compuestos iónicos
- 6.- Factores termodinámicos vs. factores cinéticos

<http://www.hbcpnetbase.com>

Handbook of Chemistry and Physics, 102nd edition, CRC Press, 2021



- La Química Inorgánica debe explicar por qué se forman unos compuestos y no otros
 - la explicación suele basarse en factores energéticos
 - el estudio de estos factores energéticos es el objeto de la termoquímica
 - se requieren conceptos ácido/base y rédox

- Los compuestos se forman por reacciones químicas a partir de los elementos o de otros compuestos
 - *reacción espontánea*
 - ocurre sin necesidad (*ayuda*) de un agente externo
 - *ejemplo*: obtención de cloruro de sodio
 - se puede formar por combinación del metal reactivo sodio con el gas *tóxico* cloro
- $$2 \text{Na(s)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{NaCl(s)}$$
- *la reacción inversa, no es espontánea, necesita aporte de energía*

$$2 \text{NaCl(s)} + \text{energía} \rightarrow \text{Cl}_2\text{(g)} + 2 \text{Na(s)}$$
 - el cloruro de sodio se puede *descomponer* → sodio(s) + cloro(g)
 - » electrolisis de NaCl(l)

2. Termoquímica de la formación de compuestos

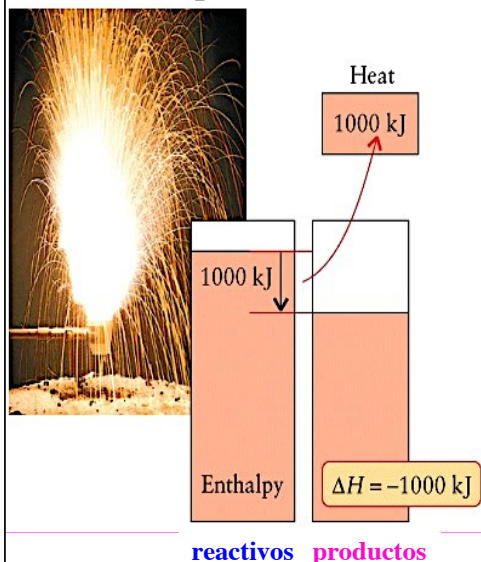
- ¿Qué factores determinan la espontaneidad de una reacción química?

- ¿Entalpía?
- ¿Entropía?

1. Entalpía

- 1.- Entalpía: conceptos básicos

- Entalpía → contenido energético de un compuesto

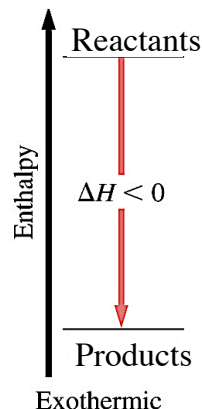


reacción exotérmica:

- se produce una liberación de calor hacia el entorno, $\Delta H < 0$
- entalpía de los productos de reacción *menor* que la de reactivos
- una reacción exotérmica: reacción termita



(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

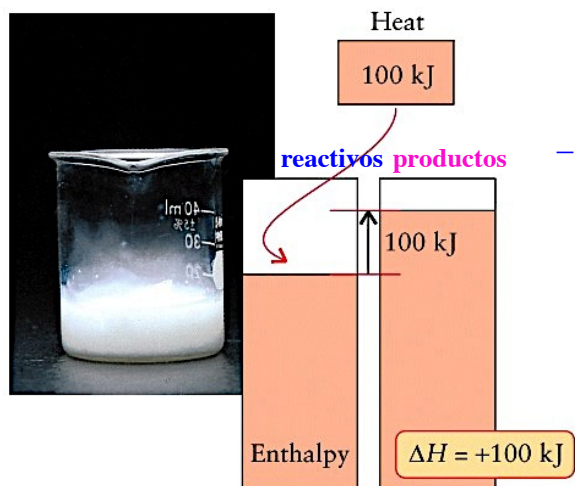
5

2. Termoquímica de la formación de compuestos

- 1.- Entalpía: conceptos básicos

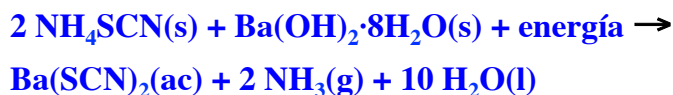
reacción endotérmica:

- toma energía del entorno, $\Delta H > 0$
- entalpía de los productos *mayor* que la de los reactivos

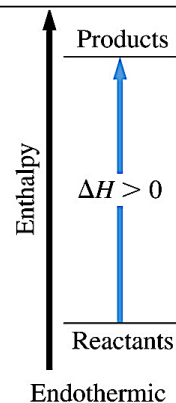


- Una reacción endotérmica: reacción entre el NH_4SCN y el Ba(OH)_2

» absorbe tanta energía del entorno que alrededor del vaso de reacción *congela vapor de agua atmosférico*



(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

6

1. Entalpía

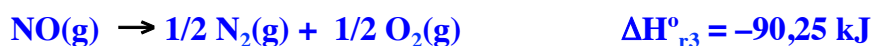
• 1.- Entalpía: conceptos básicos

- ΔH es una propiedad extensiva ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

– variación de entalpía $\rightarrow$ directamente proporcional a la *cantidad de sustancia que reacciona*



- ΔH_{r} cambia su signo si el proceso se invierte



- ΔH es una función de estado

– sólo depende del estado inicial y final

– no depende del *camino recorrido*

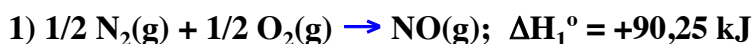
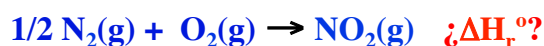
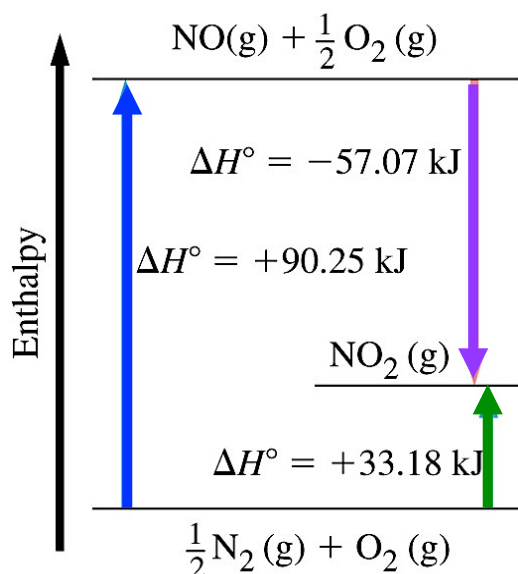
7

• 1.- Entalpía: conceptos básicos

2. Termoquímica de la formación de compuestos

- Ley de Hess

– Si un proceso ocurre en diferentes etapas, la variación de entalpía del proceso global es la suma de los cambios entálpicos de cada una de las etapas (incluso si estas son hipotéticas)



$$\Delta H_{\text{r}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = +33,18 \text{ kJ}$$

8

1. Entalpía

• 2.- Determinación de la entalpía de reacción

- se pueden utilizar diferentes tipos de datos termodinámicos tabulados

- entalpías de formación
- entalpías de enlace
- energías reticulares
- entalpías de atomización
- entalpías de combustión
- otros ...

- <http://www.hbcpnetbase.com>

- *Handbook of Chemistry and Physics*, 102nd edition, CRC Press, 2021

1. Entalpía

• 2.- Determinación de la entalpía de reacción

- 1) Entalpía de formación, ΔH_f° (kJ/mol)

- “cambio de contenido energético que se produce cuando *se forma un mol de un compuesto a partir de sus elementos en sus fases estándar a 298 K y 100 kPa*”

» *por definición* la entalpía de formación de un elemento en su forma alotrópica más estable es 0

» $\Delta H_f^\circ \text{ C(grafito)} = 0$; $\rightarrow \Delta H_f^\circ \text{ C(diamante)} = +1,9 \text{ kJ/mol}$

» $\Delta H_f^\circ \beta\text{-Sn (Sn-blanco)} = 0$; $\rightarrow \Delta H_f^\circ \alpha\text{-Sn (Sn-gris)} = -2,0 \text{ kJ/mol}$

- los valores de ΔH_f° se encuentran tabulados

» permiten calcular la variación de entalpía de una reacción, ΔH_r°

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

• 2.- Determinación de la entalpía de reacción, ΔH_r°

■ 2) Entalpía de enlace:

– “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

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

– algunas características de las energías de enlace:

» energías de enlace tabuladas

» corresponden a energías de enlace promedio para un enlace covalente

» energías de enlace homonuclear disminuyen al descender en el grupo ¿por qué?

➤ disminuye el solapamiento efectivo

Tabla 1: energías de enlace de X_2 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
Molécula	Energía de enlace
F-F	158
Cl-Cl	242
Br-Br	193
I-I	151

11

2. Termoquímica de la formación de compuestos

Energías de enlace

– al aumentar el orden del enlace entre dos átomos

» aumenta la energía de enlace

» y disminuye la distancia de enlace

Tabla 2: energía promedio de enlace ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
Enlace	Energía de enlace
C-N	305
C=N	615
C $\equiv$ N	887
C-O	358
C=O	799
C $\equiv$ O	1072

Tabla 3: energías de enlace promedio de combinaciones de H ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
Enlace	Energía de enlace
H-H	436
H-C	411
H-F	565
H-Cl	432
H-Br	362
H-I	295
H-O	459
H-N	386

12

2. Entropía

• 1.- Entropía: conceptos básicos

- relacionada con el grado de desorden de la sustancia
 - la fase sólida *suele tener* una entropía menor que la líquida
 - la fase gaseosa, en la que hay movimiento al azar, tiene una mayor entropía
 - $S(\text{gas}) > S(\text{líquido}) > S(\text{sólido})$
- el cambio de entropía se indica mediante ΔS
- se analiza en términos absolutos
 - los elementos también tienen un valor de entropía
- se toma como cero de entropía
 - estado de un cristal perfecto de la sustancia en el cero absoluto de temperatura

13

Entropías Molares

Valores de entropías molares a 25°C

Substancia	$S_m^\circ (\text{J/mol}\cdot\text{K})$
Gases	
amoníaco, NH_3	192,4
dióxido de carbono, CO_2	213,7
hidrógeno, H_2	130,7
nitrógeno, N_2	191,6
oxígeno, O_2	205,1
Líquidos	
benceno, C_6H_6	173,3
etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	160,7
agua, H_2O	69,9
Sólidos	
óxido de calcio, CaO	39,8
carbonato de calcio, CaCO_3 (calcita)	92,9
diamante, C	2,4
grafito, C	5,7
plomo, Pb	64,8

¡¡ atención a las unidades!!

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° , J/K·mol
solid	−273 (0 K)	3.4*
	0	43.2
liquid	0	65.2
	20	69.6
	50	75.3
vapor	100	86.8
	100	196.9
	200	204.1

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

(*) S_m° varía ligeramente con la t° , pero cambia bruscamente cuando ocurre un cambio de estado

2. Termoquímica de la formación de compuestos

• 2.- Determinación de la entropía de reacción, ΔS_r°

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

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

– Ejemplo: formación de NaCl ¿ ΔS° ?



» predicción cualitativa: ¿ ΔS° ? $\rightarrow \Delta S^\circ < 0$

Entropías molares S°
($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

NaCl(s) 72

Na(s) 51

Cl₂(g) 223

- $\Delta S_r^\circ = 1 \cdot S^\circ[\text{NaCl(s)}] - 1 \cdot S^\circ[\text{Na(s)}] - (1/2) \cdot S^\circ[\text{Cl}_2(\text{g})]$
- $\Delta S_r^\circ = 1 \cdot 72 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1}) - 1 \cdot 51 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1}) - (1/2) \cdot (223) \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1})$
- $\Delta S_r^\circ = -90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

15

2. Termoquímica de la formación de compuestos

3. Fuerza impulsora de una reacción: Energía libre de Gibbs

- para que una reacción ocurra espontáneamente la entropía global debe aumentar (2ª ley de la Termoquímica)

- la variación de entropía del universo debe ser positiva

- en el contexto de un proceso químico, ¿qué significa universo?

- el universo se compone del sistema en estudio (la reacción) y su entorno

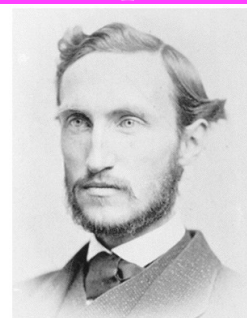
$$\bullet \Delta S_T = \Delta S_{\text{reacc}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0$$

– fácil determinar los cambios de entropía de la reacción

– difícil determinar los del entorno

- el cambio de entropía del entorno suele resultar del calor liberado o absorbido por la reacción

- $-T \Delta S_T = -T \Delta S_{\text{reacc}} - T \Delta S_{\text{entorno}} < 0$; $\Delta G_r = -T \Delta S_r + \Delta H_r < 0$ (*)



J. W. Gibbs
(1839-1903)

(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

(*) ΔH_r y $\Delta S_{\text{entorno}}$ tienen signos opuestos

16

3. Fuerza impulsora de una reacción

- el cambio de entropía del entorno suele resultar del calor liberado o absorbido por la reacción:
 - reacción exotérmica → calor liberado aumenta entropía del entorno
 - reacción endotérmica → la absorción de calor del entorno origina disminución de la entropía del entorno

Se puede determinar si una reacción es o no espontánea a partir de los cambios de entropía y de entalpía de la reacción

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \cdot \Delta S_r$$

ΔH_r → cambio total de energía durante la reacción

$T \cdot \Delta S_r$ → cambio de energía debido al reajuste de los átomos
energía no disponible

ΔG_r → energía disponible para realizar trabajo

ΔH , ΔS , ΔG son funciones de estado

17

3. Criterio de espontaneidad

$$\Delta G < 0 ; \quad \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

La espontaneidad está favorecida por un aumento de entropía y una disminución de la entalpía de la reacción.

ΔH	ΔS	ΔG	Resultado
–	+	siempre (–)	<i>Reacción espontánea</i>
+	–	siempre (+)	Reacción no espontánea
+	+	(–) a alta T	<i>Espontánea a alta T</i>
–	–	(–) a baja T	<i>Espontánea a baja T</i>

La espontaneidad de una reacción química depende de T

18

Nota:

- Si $\Delta G_r = 0$ el sistema ha alcanzado el equilibrio

- $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$

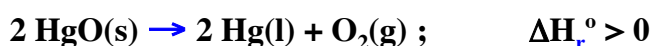
- si $\Delta G_r = 0$, la energía libre de reactantes y productos es la misma

- no hay fuerza impulsora en ninguna dirección

- se ha alcanzado el equilibrio ($Q = K$)

- $\Delta G_r^\circ = -RT \cdot \ln K$

- Descomposición del HgO



- esta reacción es ejemplo del tipo $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$

- » no es espontánea a temperatura ambiente

- » pero al calentar, a t^a elevada, el HgO se descompone

- » el factor entrópico llega a compensar el efecto entálpico desfavorable

19

- Formación del $\text{NH}_3\text{(g)}$



$$\Delta H_r^\circ = -46 \text{ kJ} ; \Delta S_r^\circ = -0,099 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

- esta reacción es ejemplo del tipo $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$

- » espontánea a 298 K; $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -16,5 \text{ kJ/mol NH}_3$

- » el factor entrópico, desfavorable, predominará a T elevada

- ¿A partir de qué T la formación del NH_3 deja de ser espontánea?

- » $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0$;

- » supuesto ΔH° y $\Delta S^\circ \simeq$ constantes (si no hay cambios de fase)

- » $T \simeq \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = -46 / -0,099 = 464,7 \text{ K}$

- » **R: reacción no espontánea para $T > 465 \text{ K}$**

¿En qué condiciones trabaja la industria química?

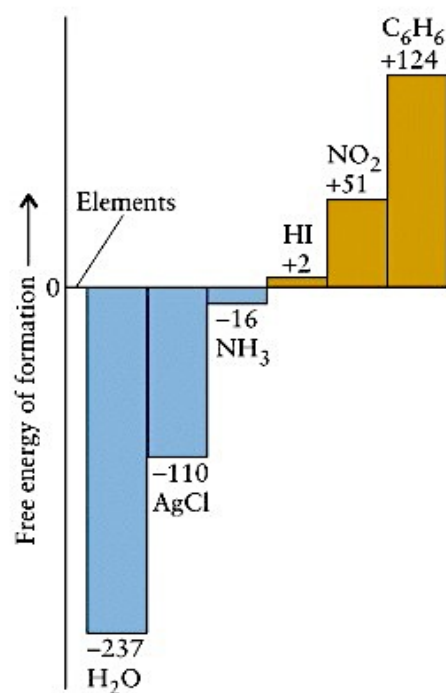
$$T \approx 700 \text{ K} (K_p < 1) ; P = 300\text{--}500 \text{ atm}$$

20

3. Formación de compuestos con enlaces covalentes

Determinación de la variación de energía libre ΔG :

- ΔG_r° de reacción se puede calcular a partir de entalpías de formación y entropías de reactivos y productos
- ΔG_f° es una magnitud tabulada para *todos* los compuestos:
 - por definición ΔG_f° de un elemento en su forma alotrópica más estable es 0
 - un compuesto es **termodinámicamente inestable** si su energía libre de formación es positiva
 - un compuesto es **termodinámicamente estable** si su energía libre de formación es negativa



(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

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

21

4. Formación de compuestos iónicos

1. Fuerza impulsora

- ¿cuál es el factor determinante de la formación de un compuesto iónico a partir de sus elementos?
 - ejemplo → formación de NaCl ¿ ΔS° ?
 - $\text{Na(s)} + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$
 - $\Delta S^\circ < 0$ ($\Delta S^\circ = -90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
 - suele ocurrir con disminución de entropía
 - el compuesto cristalino formado está ordenado
 - » entropía pequeña
 - el reactivo no metálico suele ser un gas (*)
 - » alta entropía
- **Fuerza impulsora** de la formación de un compuesto iónico estable:
 - **determinante** → variación de entalpía negativa: $\Delta H_f^\circ < 0$

(*) si el no metal fuera sólido (p. e. S, P, C) ¿ ΔS_r° ? → ≈ 0

22

2. Formación de un cristal iónico: ¿factor determinante de ΔH_f° ?

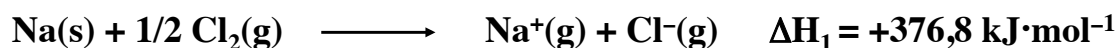
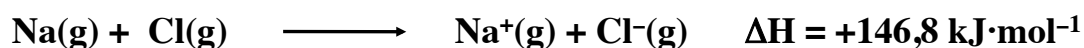
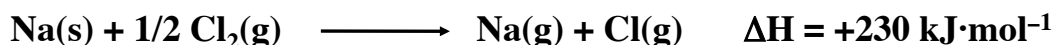
• etapas a considerar (ley de Hess):

- 1) formación de un catión y un anión
 - a partir de los elementos en su estado de agregación normal
- 2a) energía de interacción entre dos iones: (*energía potencial de Coulomb*)
- 2b) asociación de pares iónicos para formar un sólido tridimensional



23

• 1.- Formación de un catión(g) y un anión(g) a partir de los elementos en su estado de agregación normal



- *catión y anión independientes* → menos estables que los reactivos $(1/2) \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Na(s)}$
- ¿por qué se forman los iones?
 - por la energía de atracción entre ellos

• 2 a.- Energía de interacción entre dos iones: (*energía potencial de Coulomb*)

- iones con estructura gas noble → carga simetría esférica
 - se pueden tratar ~ como cargas puntuales

24

• 2 a.- Energía de interacción entre dos iones: (energía potencial de Coulomb)

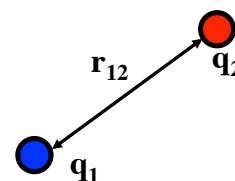
se pueden tratar ~ como cargas puntuales

$$E_p = \left(\frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{12}} \right) = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{|Z_+e| \cdot |Z_-e|}{d_0} \right)$$

$\epsilon_0 \rightarrow$ constante dieléctrica del vacío (o permitividad)

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

$d_0 \rightarrow$ distancia catión-anión ($r_+ + r_-$)



¿La energía es mínima para $d_0 = 0$?

- ¿Porqué d_0 no puede ser cero?
 - fuerzas repulsivas debido a la superposición de las nubes electrónicas
 - los iones no son realmente cargas puntuales
- Energía de interacción si los iones sólo se asociaran a pares,
 - formando N_A pares de iones independientes:
 - » $\Delta H = E_p \cdot N_A = -450,3 \text{ kJ/mol}$

25

• 2 b.- Asociación de pares iónicos

- los pares iónicos interaccionan entre sí formando un sólido tridimensional
 - asociación de pares iónicos *más estable* que los pares iónicos aislados



asociación de pares más estable $\rightarrow -787 - (-450) = -337 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

SOLIDO TRIDIMENSIONAL (fuerzas entre iones no se saturan)

El sólido formado por los iones Na^+ y Cl^- tiene menor energía que los reactivos $(1/2) \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Na}(\text{s})$

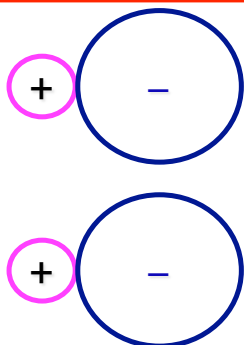
Determinante espontaneidad proceso $\rightarrow U_0$

26

• 2 b.- Asociación de 2 pares iónicos

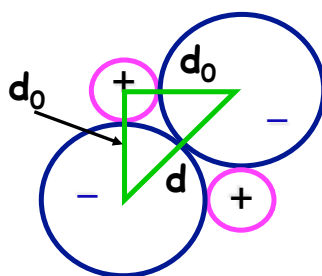
4. Formación de compuestos iónicos

Estado 1 (E_1)



2 pares iónicos aislados: $E_1 = 2E_p$

Estado 2 (E_2)



$$d^2 = 2d_0^2 ; d = d_0\sqrt{2}$$

dos pares iónicos asociados:

atractivas: $4 E_p$

repulsivas: $-2 (E_p/\sqrt{2})$

$$E_2 \approx 2,6 \cdot E_p = (1,3) \cdot 2 E_p$$

$$E_2 - E_1 \approx 0,6 \cdot E_p$$

dos pares iónicos asociados son más estables en $0,6E_p$

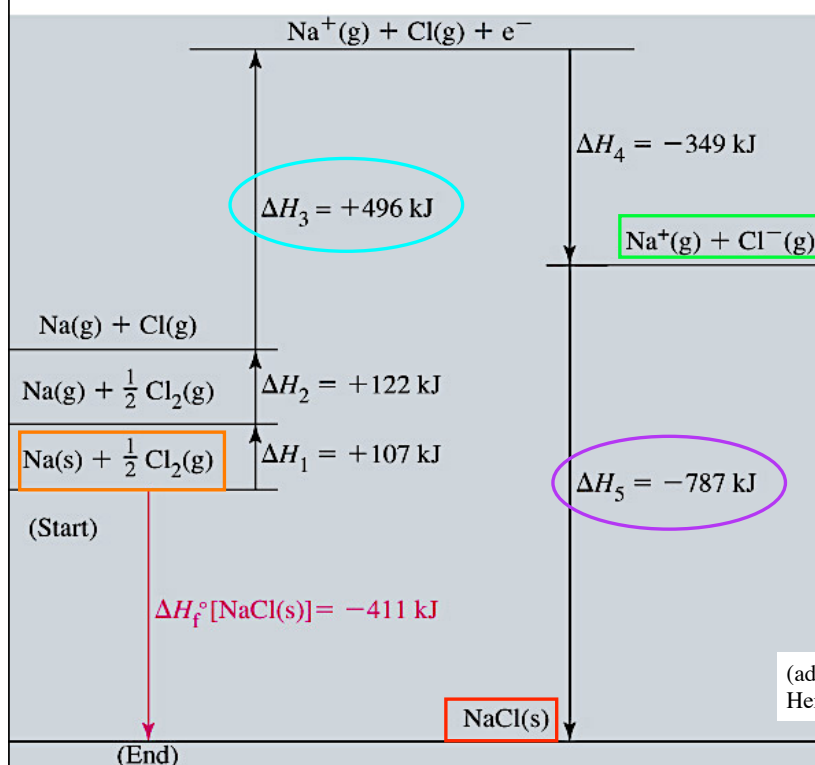
- ❖ cada par iónico añadido origina disminución de energía
- ❖ formación de un cristal macroscópico donde cationes y aniones se distribuyen según una geometría determinada

27

2. Formación de un cristal iónico: Resumen



- $\Delta H^\circ = -411,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\circ = -90,6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$; $-T\Delta S^\circ = +27,1 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ = -384,1 \text{ kJ/mol}$



*ciclo de Born-Haber
etapas principales:*

• **endotérmicas:**

- ionización átomo metálico

• **exotérmicas:**

- formación red iónica (U_0)

*Determinante espontaneidad
proceso $\rightarrow U_0$*

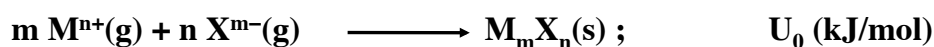
(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

28

3. Energía reticular

4. Formación de compuestos iónicos

- cambio de energía al formarse un mol de cristal iónico a partir de los iones gaseosos que lo constituyen:



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

$U_0 \rightarrow$ energía desprendida al formarse un mol de cristal iónico a partir del n° adecuado de cationes(g) y aniones(g)

$A \rightarrow$ constante de Madelung (depende de la geometría del cristal)

$a \rightarrow$ factor para introducir el término de repulsión entre las nubes electrónicas del catión y del anión

29

3. Energía reticular: factores más importantes que determinan el valor de U_0

- a) carga de los iones
- b) tamaño de los iones (d_0)
- c) constante de Madelung
 - Ejemplo: compara los valores U_0 de NaF y CaF_2
 - $r(\text{Na}^+) \simeq r(\text{Ca}^{2+})$
 - factor más importante la carga del ión calcio Ca^{2+} , doble que la del Na^+
 - además la constante A de Madelung
 - » 50% mayor para CaF_2 (2,5), que para NaF (1,7)
 - $920 \cdot 2 \cdot 1,5 \simeq 2700 \text{ kJ}$

Valores experimentales de U_0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

NaF	NaCl	NaBr	CaF_2	CaO	MgCO_3	CaCO_3
-920	-787	-747	-2627	-3519	-3925	-2987

30

4. Constante de Madelung, A

4. Formación de compuestos iónicos

- valores de la constante A
 - cada tipo de red tiene una disposición diferente de cationes y aniones y por tanto su propia constante de Madelung

	Tipo estructural		Coordinación	A(cte Madelung)
MX	Cloruro de cesio	CsCl	8:8	1,76267
	Cloruro de sodio	NaCl	6:6	1,74756
	Blenda (esfalerita)	ZnS	4:4	1,63806
	Wurtzita	ZnS	4:4	1,64132
MX ₂	Fluorita	CaF ₂	8:4	2,51939
	Rutilo	TiO ₂	6:3	2,408
	“Cristobalita”	SiO ₂	4:2	2,2197

31

4. Formación de compuestos iónicos

5. Determinación de la energía reticular U_0

- 1.- Determinación experimental de U_0
 - medida directa de U_0 difícil
 - sublimación de un cristal *no suele* dar iones gaseosos aislados, sino pares de iones y *clusters*
 - se puede determinar a partir de otras magnitudes termodinámicas experimentales



Ciclo de Born-Haber

- 2.- Estimación teórica
 - a) si se conoce su fórmula y la estructura de la red cristalina (A conocida)
 - ecuación de Born–Landé
 - ecuación de Born–Mayer
 - b) si sólo conocemos la fórmula pero no la estructura
 - ecuación de Kapustinskii

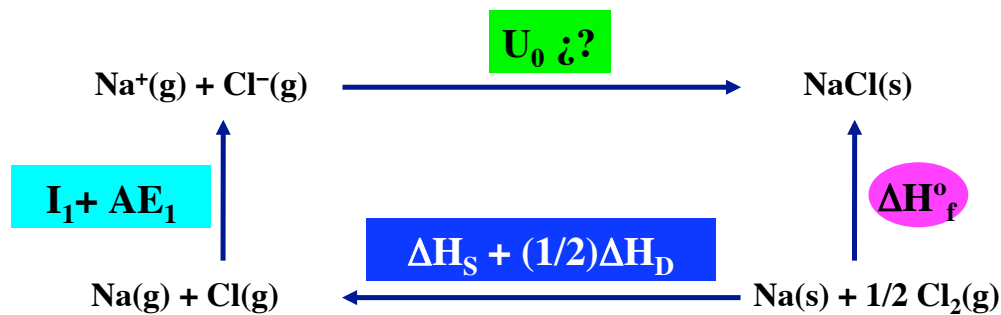
$$U_0 = -A \cdot N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \cdot \left(\frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \right) \cdot (1 - a)$$

32

5. Determinación de la energía reticular U_0

- 1.- Determinación experimental indirecta de U_0 del NaCl
 - ciclo de Born–Haber: ciclo termodinámico basado en la ley de Hess
 - útil para visualizar las etapas *formalmente* implicadas en la formación de un compuesto iónico

Datos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\Delta H_f = -411$; $\Delta H_S = 108$; $\Delta H_D = 244$; $I_1 = 496$; $AE_1 = -350$



$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_S + (1/2)\Delta H_D + I_1 + AE_1 + U_0$$

Solución: $U_0(\text{NaCl}) = -787 \text{ kJ/mol}$

33

4. Formación de compuestos iónicos

- 2.- Estimación teórica de U_0
 - a) si se conoce su fórmula y la estructura de la red cristalina (A conocida)
 - ecuación de Born–Landé (1)
 - ecuación de Born–Mayer (2)

(1) Ecuación de Born–Landé

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

$n \rightarrow$ exponente de Born (está tabulado)

(2) Ecuación de Born–Mayer

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

$\rho \rightarrow$ coeficiente de compresibilidad (haluros alcalinos 0,35)

34

Exponente de Born, n : valores experimentales y teóricos

Experimentales		Teóricos	
Compuesto	n	config. gas noble	n
LiF	5,9	He	5
LiCl	8,0	Ne	7
LiBr	8,7	Ar	9
NaCl	9,1	Kr	10
NaBr	9,5	Xe	12

(de: J. J. Lagowski, *Química Inorgánica Moderna*, Reverté, 1973)

- cuando no se dispone del valor experimental de n
 - para cada ión tomar el valor teórico correspondiente al gas noble isoelectrónico
 - valor de “n” → valor medio de los dos iones
 - ejemplo: $\text{Li}^+ n = 5$, $\text{Cl}^- n = 9 \rightarrow n_{\text{teór}}(\text{LiCl}) = 7$;
 - $n_{\text{exptal}} = 8$

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

35

4. Formación de compuestos iónicos

- 2.- Estimación teórica de U_0 :
 - b) si no se conoce la estructura
 - ecuación empírica de Kapustinskii (3)

(3) Ecuación de Kapustinskii (U_0 en kJ/mol)

$$U_0 = - \frac{1,202 \cdot 10^5 \cdot \gamma \cdot Z_+ \cdot Z_-}{d_0} \cdot [1 - (34,5/d_0)]$$

$d_0 \rightarrow$ en pm

$\gamma \rightarrow$ n° de iones por fórmula unidad

$\gamma = 2$ para NaCl

$\gamma = 3$ para CaCl_2

36

Energías reticulares experimentales y teóricas (kJ/mol)

Compuesto	$(U_o)_{\text{exper.}}$	$(U_o)_{\text{calculados}}$		
		Born-L	Born-M	Kapustinskii
LiF	1007	<u>999</u>	<u>1003</u>	953
NaF	903	<u>895</u>	<u>899</u>	886
KF	802	790	<u>794</u>	790
RbF	769	757	<u>761</u>	<u>761</u>
CsF	715	<u>719</u>	727	<u>711</u>
LiI	731	711	<u>727</u>	715
NaI	690	669	<u>686</u>	673
KI	631	<u>619</u>	<u>631</u>	614
RbI	614	598	<u>606</u>	589
CsI	585	564	<u>585</u>	564

- **comparación entre $U_{o \text{ exp.}}$ y $U_{o \text{ calc.}}$**
 - si los valores calculados se ajustan a los experimentales
- **cuanto mayor sea la desviación entre $U_{o \text{ exp.}}$ y $U_{o \text{ calc.}}$**



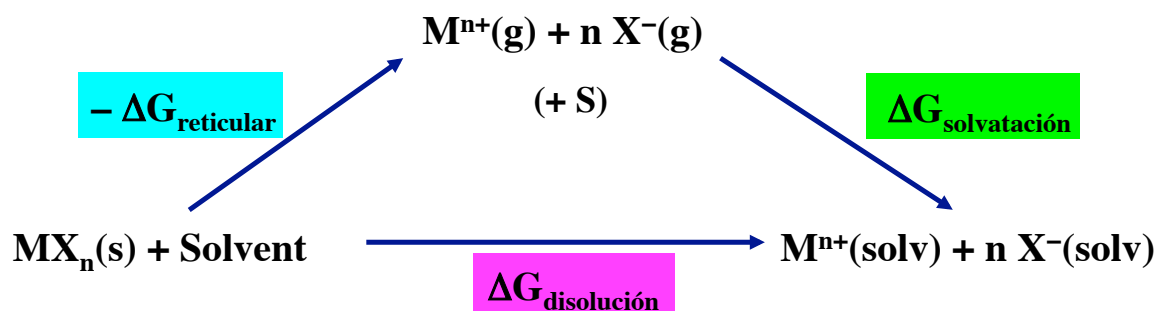
sólido → esencialmente iónico



el enlace podrá tener mayor carácter covalente

1. Factores determinantes

- podemos descomponer el proceso de disolución de un compuesto iónico en *etapas teóricas*:



- etapa 1:** descomposición del cristal iónico formándose iones gaseosos
- etapa 2:** hidratación de los iones
- ambas etapas tienen componentes entálpicos y entrópicos
 - grado de solubilidad $\rightarrow$ depende del balance entre las dos etapas

$$\Delta G^{\circ}_{\text{dis}} = -\Delta G^{\circ}_{\text{retic.}} + \Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$$

(*) $-\Delta G^{\circ}_{\text{ret}} > 0 \rightarrow$ ¡¡ sublimación para formar iones gaseosos no es espontánea !!

39

1. Factores determinantes

- etapa 1:** descomposición del cristal iónico formándose iones gaseosos
 - entálpicamente desfavorable ($\Delta H > 0$)
 - se rompen las **interacciones catión-anión** en la red cristalina
 - se requiere gran aportación de energía ($-U_0$), que depende de la carga y tamaño de los iones (y cte de Madelung)
 - cationes/aniones con carga elevada y pequeño tamaño tienen grandes U_0
 - $\Delta H = -U_0 > 0$
 - entrópicamente muy favorable ($\Delta S > 0$)
 - el sistema cambia del cristal sólido altamente ordenado a fase gaseosa desordenada.
- Conclusión etapa 1:** tanto ΔH como ΔS son positivos ($\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$)
 - ambos términos son contrapuestos, ¿cual predomina?
 - el entálpico (que se opone)

(*) $-\Delta G^{\circ}_{\text{ret}} > 0 \rightarrow$ se opone al proceso de disolución

40

1. Factores determinantes

• etapa 2: hidratación de los iones gaseosos

■ ¿entálpicamente, ΔH ?

– iones rodeados por moléculas polares H_2O

» cationes rodeados por una *esfera de hidratación primaria* de moléculas OH_2

➤ átomo de oxígeno (δ^-) orientado hacia catión

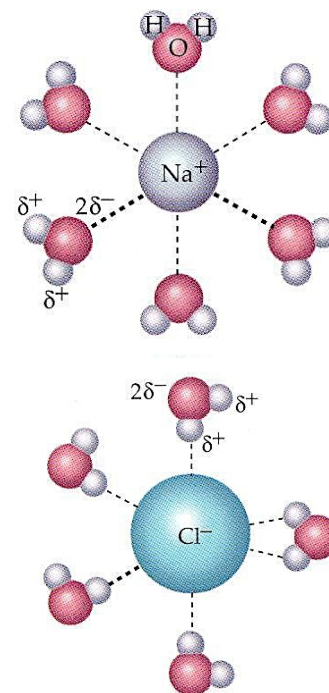
» anión rodeado por moléculas H_2O

➤ átomo de hidrógeno (δ^+) orientado hacia anión

– interacciones **ion–dipolo** entre los iones y moléculas de disolvente

» *exotérmica*

■ etapa 2 → entálpicamente favorable, $\Delta H < 0$



(adaptada de: <http://depa.fquim.unam.mx/disolucion/disicionica.html>)

1. Factores determinantes

• etapa 2: hidratación de los iones gaseosos

■ iones rodeados por moléculas polares H_2O

– además de la primera capa de moléculas H_2O

» hay más capas de moléculas H_2O orientadas

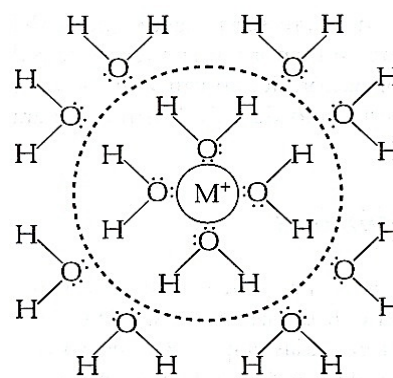
■ **número de hidratación:**

– n° efectivo de moléculas H_2O que rodean un ión

– a mayor carga y menor tamaño

» mayor n° moléculas de hidratación

– tamaño efectivo del ión hidratado: $K^+_{hid} < Na^+_{hid}$



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)

Tamaño de los iones: efectos de la hidratación

ión	radio (pm)	ión hidratado	radio hidratado (pm)
Na^+	116	$Na(H_2O)_{13}^+$	276
K^+	152	$K(H_2O)_7^+$	232

1. Factores determinantes

- **etapa 2:** hidratación de los iones gaseosos
 - interacción ión–dipolo (iones–moléculas polares H₂O) es muy exotérmica
 - entalpía de hidratación depende de la carga y el tamaño (densidad de carga)

Entalpías de hidratación iones isoelectrónicos: efecto de la densidad de carga

Ión	Entalpía de hidratación (kJ·mol ⁻¹)	densidad de carga (C · mm ⁻³)
Na ⁺	– 406	24
Mg ²⁺	– 1920	120
Al ³⁺	– 4690	364

1. Factores determinantes

- **etapa 2:** hidratación de los iones gaseosos
 - entrópicamente desfavorable ($\Delta S < 0$)
 - el sistema cambia de fase gaseosa desordenada a iones hidratados
 - » iones generan ordenación del disolvente
 - iones con gran densidad de carga
 - » elevado grado de orden en las moléculas H₂O
 - » variaciones de entropía muy desfavorables
 - » Mg²⁺ o Al³⁺ → mayores esferas de hidratación que Na⁺ o K⁺
- **Conclusión a Etapa 2:** Tanto ΔH como ΔS son negativos ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$)
 - ambos factores son contrapuestos, pero predomina el factor entálpico (favorable)

5. Proceso de disolución de compuestos iónicos

2. Estudio del NaCl

1.- Cambio de entalpía

- (1) vaporización de la red



$$\Delta H^\circ = +788 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

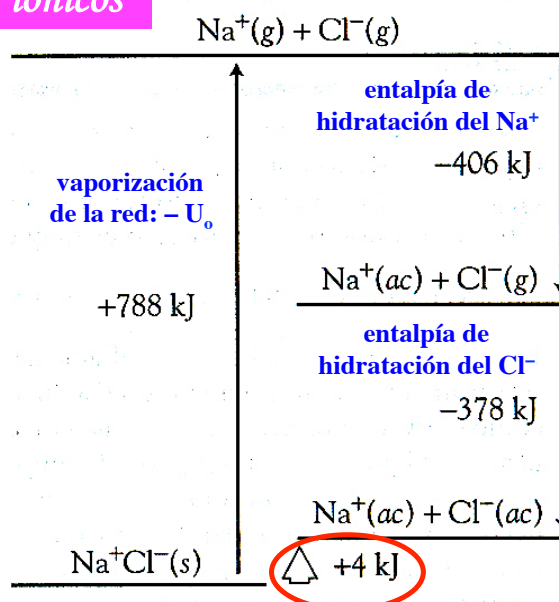
- (2) hidratación de los iones



$$\Delta H^\circ = -406 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ = -378 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)

$$\text{Global: } \Delta H_{\text{dis}} = 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

los grandes cambios de entalpía de las etapas 1 y 2 se cancelan

(*) solubilidad NaCl ¿cómo variará con la temperatura?

45

5. Proceso de disolución de compuestos iónicos

2. Estudio del NaCl

2.- Cambio de entropía

- a) vaporización de la red



$$T\cdot\Delta S^\circ = +68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

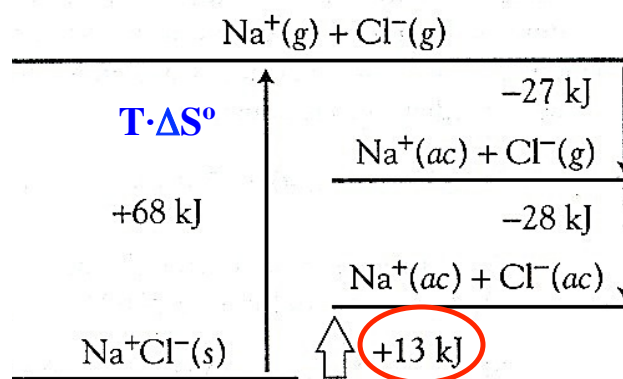
- b) hidratación de los iones



$$T\cdot\Delta S^\circ = -27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$T\cdot\Delta S^\circ = -28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



ciclo teórico de entropía (como $T\cdot\Delta S$) en el proceso de disolución del NaCl

(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)

$$\text{Global: } T\cdot\Delta S_{\text{dis}} = +13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

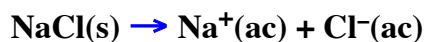
46

2. Estudio del NaCl

• 3.- Cambio de energía libre del proceso de disolución del NaCl

- 1) los grandes cambios de entalpía de las etapas 1 y 2 prácticamente se cancelan
- 2) *pequeño cambio neto de entropía*

– *determinante de la solubilidad del NaCl en agua*



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = (+4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (+13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

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

$$\text{Global: } \Delta G^\circ_{\text{dis}} = -9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3. Aplicaciones: Compresas frías y calientes

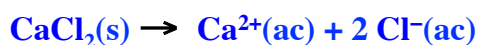
• algunas emplean reacciones de disolución

- 1) compresa fría más habitual
 - utiliza el proceso de disolución de nitrato amónico(s) en agua, (muy endotérmico)



$$\Delta H_d^\circ = +26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- 2) cierta compresa caliente utiliza el proceso de disolución de cloruro cálcico anhidro en agua, (muy exotérmico)



$$\Delta H_d^\circ = -123 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



▲ **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.

(adaptada de: T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, J. R. Burdge, *Química: La Ciencia Central*, 9ª ed, Pearson Educación, 2004)

6. Factores termodinámicos vs. factores cinéticos

- **Termoquímica se ocupa de:**

- la viabilidad de las reacciones, ¿ocurrirá ésta reacción?
- de la posición de los equilibrios químicos, ¿en qué extensión se producirá?
- y de la estabilidad de los compuestos (*)
- *pero...* → **no da información sobre la velocidad de reacción**

- **Cinética química estudia:**

- la velocidad a la que transcurre una reacción química

- **velocidad de una reacción determinada esencialmente:**

- por la energía de activación
 - barrera energética que existe en la ruta hacia la formación de productos

- **una reacción termodinámicamente favorable puede estar *tan ralentizada* por factores cinéticos que a efectos prácticos no tenga lugar**

- **ejemplo: transformación de C(diamante) → C(grafito)**

(*) si $\Delta G_f^\circ > 0 \rightarrow$ compuesto *inestable*

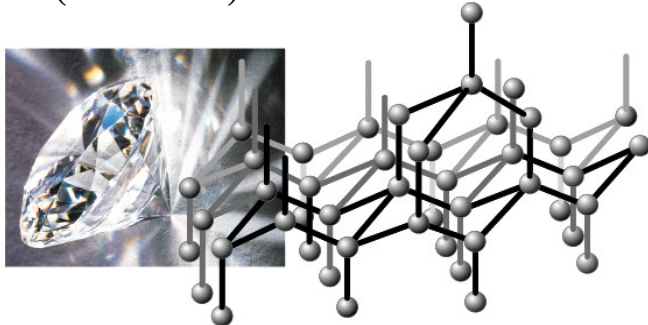
49

6. Factores termodinámicos vs. factores cinéticos



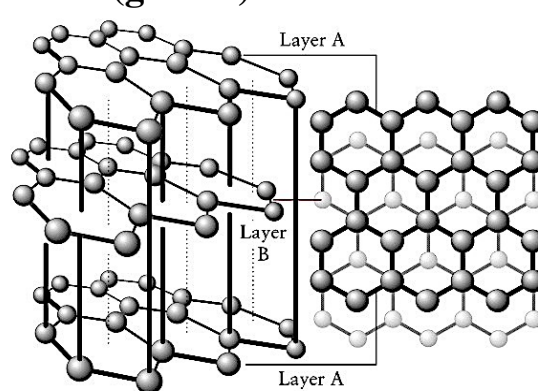
$$\Delta H^\circ = -1,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \quad -T\Delta S^\circ = -1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

C(diamante)



(adaptadas de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

C(grafito)

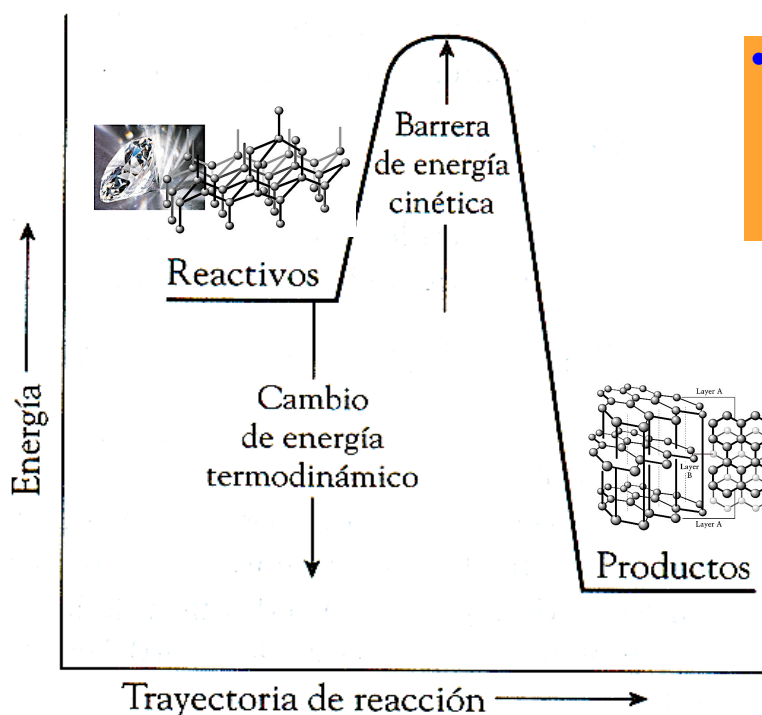


la transformación del diamante en grafito es un proceso termoquímicamente favorable, pero ...

¿Diamonds forever?

50

¿Diamonds forever?



- reordenación de la distribución de enlaces

- tetraédricos (diamante)
- planos (grafito)

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

(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)

(y de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

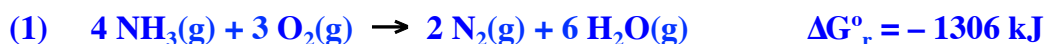
51

6. Factores termodinámicos vs. factores cinéticos

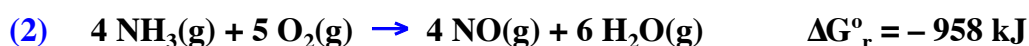
Utilización de la cinética para controlar el producto de una reacción

- combustión del amoníaco, *cinéticamente impedida*

- cuando se calienta el NH_3 en el aire arde formando N_2 y H_2O (*)



- combustión del amoníaco podría ocurrir por otra ruta (*)



- termoquímicamente menos favorable que (1)

- también cinéticamente impedida

- etapa clave en la síntesis industrial del HNO_3 (proceso Ostwald)

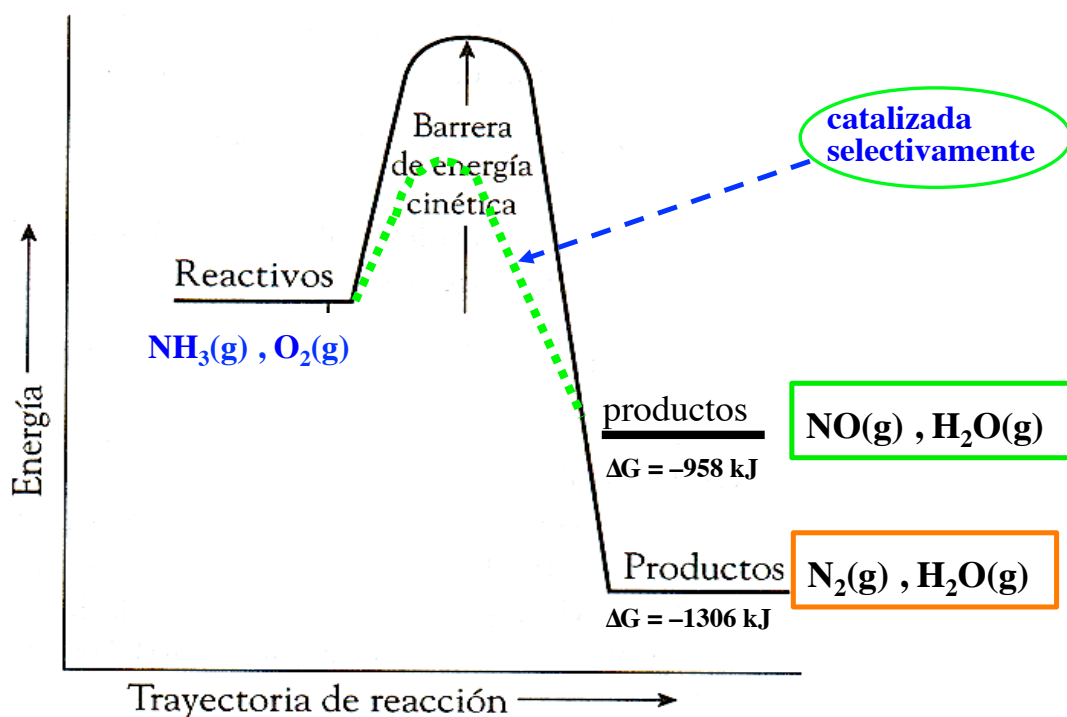
- pero con un catalizador selectivo (platino)

- energía de activación reacción (2) menor que la (1) $\rightarrow E_{a2} < E_{a1}$

(*) ΔH°_r y ΔS°_r favorables $\rightarrow$ pero hay que calentar para iniciar el proceso

52

6. Factores termodinámicos vs. factores cinéticos



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª ed, Pearson Educación, 2000)

53



Facultat
de Química

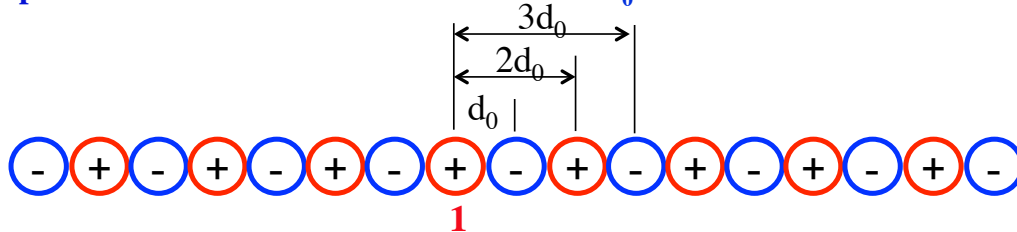
VNIVERSITAT ID VALÈNCIA

7. ANEXO: constante de Madelung

Constante de Madelung, A

• Determinación de la constante A:

- para simplificar, consideremos un *hipotético (inexistente)* cristal unidimensional
 - formado por una única fila de cationes y aniones de carga $+z$ y $-z$ respectivamente
 - espaciados uniformemente a una distancia d_0



- a) Como referencia seleccionamos el **catión 1**

Siguiendo el orden de proximidad a este catión tenemos:

2 aniones vecinos más próximos a distancia d_0

2 cationes a $2 d_0$

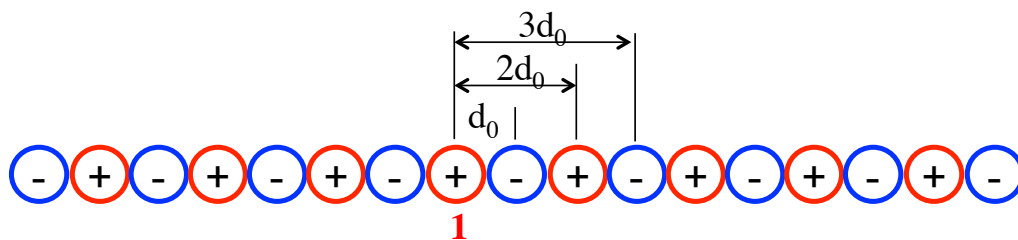
2 aniones a distancia $3 d_0$

2 cationes a $4 d_0$

2 aniones a distancia $5 d_0$, y así sucesivamente.....

55

- b) Energía de interacción electrostática del **catión 1** con todos los demás iones:



$$E_1 = - \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{1 d_0} + \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{2 d_0} - \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3 d_0} + \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{4 d_0} - \dots \right)$$

$$E_1 = - \frac{2 z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} [1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + 1/5 - \dots]$$

La serie $[1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + 1/5 - \dots]$ converge rápidamente $\rightarrow \ln 2$

$$E_1 = - \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} (2 \ln 2)$$

56

Constante de Madelung

- c) Energía reticular del *hipotético* sólido unidimensional:

Para una red unidimensional con un mol de cationes y otro de aniones basta con introducir el n° de Avogadro N_A

$$E_p = - (2 \ln 2) N_A \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} = - 1,3863 N_A \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0}$$

donde 1,3863 sería el valor de la constante de Madelung (A) para el *hipotético* sólido unidimensional

Falta introducir el efecto repulsivo de las capas electrónicas internas (ya que los iones no son realmente cargas puntuales) para tener la expresión de U_0

NOTA: *No debe multiplicarse por 2 N_A para no contar cada par de interacciones dos veces*