

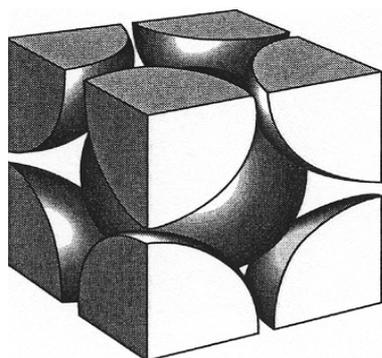


Ejercicios Tema 2: Revisión Aspectos Estructurales y Termoquímicos

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)₁

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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 %)



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

• Solución:

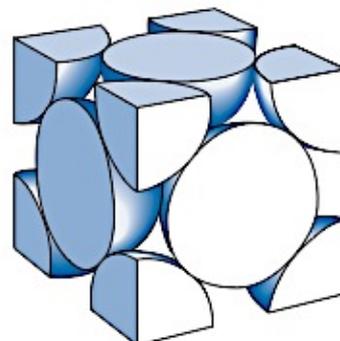
- n° átomos celda = $8 \cdot 1/8 + 1 = 2$
- factor de ocupación
 - $f = 2 \cdot (4/3)\pi r^3 / a^3$
 - a = arista; d = diagonal cara
 - D = diagonal cubo = $4 \cdot r$
 - $D^2 = a^2 + d^2$; $d^2 = 2 \cdot a^2$
 - $(4 \cdot r)^2 = 3 \cdot a^2$; $r = a \cdot \sqrt{3} / 4$
 - $f = (3)^{1/2} \pi / 8$; $f = 0,68$
 - $f (\%) = 68\%$

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

2.- Se tiene un metal desconocido del que se conocen las siguientes características:
densidad = 10,5 g·cm⁻³; sistema cristalino = cúbico centrado en las caras; longitud de la arista de la celda unidad = 409 pm. ¿De qué metal se trata? consulta la Tabla periódica

• Solución:

- densidad = masa celda/volumen celda
- n° átomos celda = $8 \cdot (1/8) + 6 \cdot (1/2) = 4$
- densidad del metal desconocido = $10,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 - masa celda = $4(A_x) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
 - volumen celda = $(4,09 \cdot 10^{-8})^3 = 6,842 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$
 - densidad = $10,5 = 4(A_x) / 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,842 \cdot 10^{-23}$
- $A_x = 108,1 \rightarrow$ Plata



(adaptada de: G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

3

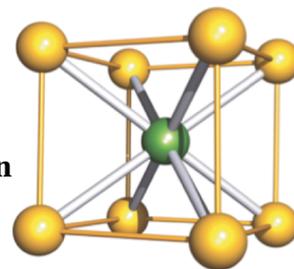
Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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: $\text{Cl} = 35,5$; $\text{Tl} = 204,4$.

• Solución:

- $d =$ diagonal cara; $d^2 = a^2 + a^2 = 2 \cdot a^2$
- $D =$ diagonal cubo = $2 \cdot (r_+ + r_-)$; $D^2 = a^2 + d^2$; $D^2 = 3 \cdot a^2$; $D = a \cdot \sqrt{3}$
- determinación de la arista celda unidad \rightarrow se necesita el volumen
- masa molar $\text{TlCl} = 35,5 + 204,4 = 239,9 \text{ g/mol}$
- masa celda unidad = $1(239,9) / 6,022 \cdot 10^{23} = 3,984 \cdot 10^{-22} \text{ g}$
- $V = m/d = 3,984 \cdot 10^{-22} / 7 = 5,691 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$
- $a = (5,691 \cdot 10^{-23})^{1/3} = 3,8465 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \equiv 384,65 \text{ pm}$
- $D = 2 (r_+ + r_-) = a \sqrt{3} \rightarrow 2 (r_+ + r_-) = 384,65 \sqrt{3} = 666,23 \text{ pm}$
- $(r_+ + r_-) = 333,11 \text{ pm}$; $r(\text{Tl}^+) = 333,11 - 167 = 166,1 \text{ pm}$



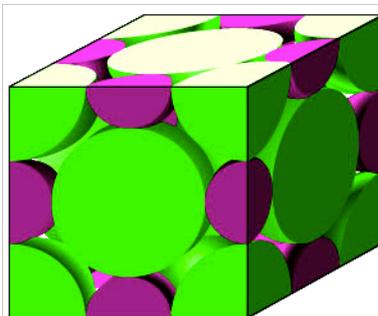
(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008)

4

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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: $\text{Rb} = 85,5$; $\text{Cl} = 35,5$



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

• Solución:

- a) cationes Rb^+ centro aristas y centro cubo
 - $12 \cdot 1/4 + 1 = 4$ cationes
- aniones Cl^- vértices y centro caras
 - $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ aniones
- b) ¿radio del ion rubidio?

– masa molar $\text{RbCl} = 35,5 + 85,5 = 121 \text{ g/mol}$

– masa celda unidad = $4(121)/6,022 \cdot 10^{23} = 8,04 \cdot 10^{-22} \text{ g}$

– $V = m/d = 8,04 \cdot 10^{-22}/2,76 = 2,91 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$; $a = (2,912 \cdot 10^{-22})^{1/3} = 6,628 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

– $a = 663 \text{ pm}$; $a = 2(r_+ + r_-)$; $r_+ + r_- = a/2 = 331,5$;

– $r(\text{Rb}^+) = 331,5 - 167 = 164,5 \text{ pm}$

5

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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

	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4	SiO_2
p. f. (°C)	- 90,2	- 68,8	+ 5,4	+ 120,5	+1710
p. e. (°C)	- 86	+ 57,6	+ 153	+ 287,5	+2950

• Solución:

- El hipotético Si^{IV} sería un catión muy polarizante
 - El p. f. del SiF_4 es muy bajo indicando que es un compuesto molecular, con enlace covalente polarizado; es decir, el Si^{IV} es capaz de polarizar al anión poco polarizable F^- .
 - Por lo tanto, el Si^{IV} con los haluros aún más polarizables, Cl^- , Br^- y I^- , forma compuestos moleculares donde el enlace es esencialmente covalente
 - » el p. f. aumenta de SiF_4 a SiI_4 , ya que las fuerzas intermoleculares aumentan con la masa molecular.
 - El anión óxido es más polarizable que el fluoruro, y por lo tanto el SiO_2 es un compuesto de red covalente con enlace *covalente-polarizado*.

6

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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

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

• **Solución:**

- El Si prefiere formar 2 enlaces simples con el oxígeno en vez de un enlace doble
 - por lo tanto, el silicio puede formar 4 enlaces simples con 4 átomos de O
 - y cada O unir a 2 Si originando una red tridimensional con enlaces muy fuertes
- Sin embargo, el C prefiere formar enlaces dobles con oxígeno en vez de simples
 - por lo que el CO_2 es un compuesto molecular

7

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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



(a) Explica el signo del cambio de entropía en la formación del SO_3 . (b) ¿Qué reacción de combustión es termodinámicamente preferida? (c) El SO_2 es más habitual que el SO_3 ; sugiere una razón para explicar la contradicción de esta afirmación con la respuesta dada en la cuestión (b).

Datos	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
S(s)	0	+ 32
$\text{O}_2(g)$	0	+ 205
$\text{SO}_2(g)$	- 297	+ 248
$\text{SO}_3(g)$	- 396	+ 257

• **Solución:**

- (1) formación de $\text{SO}_2(g)$
 - $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ[\text{SO}_2(g)] = -297 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - $\Delta S_r^\circ = 248 - 32 - 205 = + 11 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 - espontánea ($\Delta H_r^\circ < 0$; $\Delta S_r^\circ > 0$)
 - $\Delta G_f^\circ[\text{SO}_2(g)] = - 297 - 298(11\cdot 10^{-3}) = - 300,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

8

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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



(a) Explica el signo del cambio de entropía en la formación del SO_3 . (b) ¿Qué reacción de combustión es termodinámicamente preferida? (c) El SO_2 es más habitual que el SO_3 ; sugiere una razón para explicar la contradicción de esta afirmación con la respuesta dada en la cuestión (b).

Datos	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$S(s)$	0	+ 32
$O_2(g)$	0	+ 205
$SO_2(g)$	- 297	+ 248
$SO_3(g)$	- 396	+ 257

• Solución:

- (2) formación de $SO_3(g)$

$$- \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ [SO_3(g)] = -396 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$- \Delta S_r^\circ = 257 - 32 - (3/2)\cdot 205 = -82,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$- \Delta G_f^\circ [SO_3(g)] = - 396 - 298(-82,5\cdot 10^{-3}) = - 371,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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



(a) Explica el signo del cambio de entropía en la formación del SO_3 . (b) ¿Qué reacción de combustión es termodinámicamente preferida? (c) El SO_2 es más habitual que el SO_3 ; sugiere una razón para explicar la contradicción de esta afirmación con la respuesta dada en la cuestión (b).

• Solución:

- (a) ΔS_r° para la formación de $SO_3(g) = -82,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

– mayor n° de moles gaseosos en reactivos

- (b) preferida la combustión del azufre para formar $SO_3(g)$

- (c) si la formación de $SO_2(g)$ es más habitual será porque la formación de $SO_3(g)$ está cinéticamente impedida

– mayor energía de activación

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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, $A=1,638$) ; $r(\text{F}^-) = 117 \text{ pm}$, $r(\text{Cu}^+) = 91 \text{ pm}$.

Datos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\Delta H_s(\text{Cu}) = 337$, $I_1(\text{Cu}) = 752$, $\Delta H_D(\text{F}_2) = 154$, $AE_1(\text{F}) = -328$

• Solución:

ecuación de Born–Landé

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

$\text{Ne}(n = 7)$; $\text{Ar}(n = 9)$; $n = (7+9)/2 = 8$; $d_0 = 117 + 91 = 208 \text{ pm} \cong 2,08 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

$$U_0 = - \frac{(1,638) \cdot (6,022 \cdot 10^{23}) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot \pi \cdot (8,854 \cdot 10^{-12}) \cdot (2,08 \cdot 10^{-10})} \cdot [1 - (1/8)] = -957 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

$$U_0 = -957 \text{ kJ/mol}$$

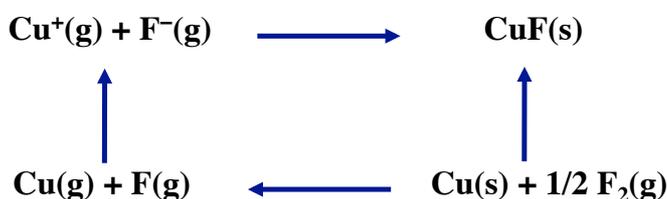
11

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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, $A=1,638$) ; $r(\text{F}^-) = 117 \text{ pm}$, $r(\text{Cu}^+) = 91 \text{ pm}$.

Datos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\Delta H_s(\text{Cu}) = 337$, $I_1(\text{Cu}) = 752$, $\Delta H_D(\text{F}_2) = 154$, $AE_1(\text{F}) = -328$

• Solución:



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

$$\Delta H_f = 337 + (1/2)154 + 752 + (-328) + (-957) = -119 \text{ kJ/mol}$$

$$\boxed{\Delta H_f(\text{CuF}) = -119 \text{ kJ/mol}}$$

12

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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

• **Solución:** ecuación de Kapustinskii (U₀ en kJ/mol)

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

* d₀ en pm; γ = n° de iones por fórmula unidad

a) TlF: d₀ = 164 + 117 = 281 pm

$$U_0(\text{TlF}) = - \frac{1,202 \cdot 10^5 \cdot (2) \cdot 1 \cdot 1}{281} \cdot [1 - (34,5 / 281)] = - 750,48 \text{ kJ/mol}$$

b) TlF₃: d₀ = 102 + 117 = 219 pm

$$U_0(\text{TlF}_3) = - \frac{1,202 \cdot 10^5 \cdot (4) \cdot 3 \cdot 1}{219} \cdot [1 - (34,5 / 219)] = - 5548,7 \text{ kJ/mol}$$

13

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

10.- Calcula los tres valores de entalpía de hidratación del ión sulfato e indica si los valores obtenidos son congruentes. Datos.- ΔH^o_{hidr} (kJ·mol⁻¹): Ca²⁺ = -1650, Sr²⁺ = -1480; Ba²⁺ = -1360.

Compuesto	ΔH ^o _{disoluc} (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

• **Solución:**

- ΔH_{dis} = - U₀ + ΔH_{hidrat}(iones) ; ΔH_{hidrat} (SO₄²⁻) = ΔH_{dis} + U₀ - ΔH_{hid}-catión
- 1) CaSO₄ → ΔH_{hidrat} (SO₄²⁻) = - 17,8 + (- 2653) - (- 1650) = - 1020,8 kJ/mol
- 2) SrSO₄ → ΔH_{hidrat} (SO₄²⁻) = - 8,7 + (- 2603) - (- 1480) = - 1131,7 kJ/mol
- 3) BaSO₄ → ΔH_{hidrat} (SO₄²⁻) = + 19,4 + (- 2423) - (- 1360) = - 1043,6 kJ/mol
- el valor obtenido con SrSO₄ no es coherente (se desvia ~ 10%)

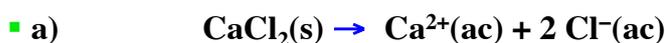
14

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

11.- ¿Por qué el CaCl_2 es soluble en agua mientras que el CaF_2 es insoluble? A partir de los datos que se indican explica cuáles son los factores determinantes de la distinta solubilidad de ambas sustancias.

Datos	entropías molares, $S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta H^\circ_{\text{hidratación}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	energía reticular $U_0(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
CaF_2	69	---	-2634
CaCl_2	105	---	-2255
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac})$	-56	-1650	---
$\text{F}^-(\text{ac})$	-14	-506	---
$\text{Cl}^-(\text{ac})$	57	-364	---

• **Solución:**



- $\Delta H_{\text{dis}}^\circ = -U_0 + \Delta H_{\text{hidrat}(\text{iones})}^\circ$; $\Delta H_{\text{d}}^\circ = 2255 + (-1650) + 2(-364) = -123 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\Delta S_{\text{d}}^\circ = S_{\text{Ca}^{2+}(\text{ac})}^\circ + 2 S_{\text{Cl}^-(\text{ac})}^\circ - S_{\text{CaCl}_2(\text{s})}^\circ$;
- $\Delta S_{\text{d}}^\circ = -56 + 2\cdot 57 - 105 = -47 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- $\Delta G_{\text{d}}^\circ = -123 - 298(-0,047) = -108 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

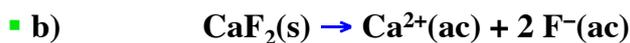
15

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

11.- ¿Por qué el CaCl_2 es soluble en agua mientras que el CaF_2 es insoluble? A partir de los datos que se indican explica cuáles son los factores determinantes de la distinta solubilidad de ambas sustancias.

Datos	entropías molares, $S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta H^\circ_{\text{hidratación}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	energía reticular $U_0(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
CaF_2	69	---	-2634
CaCl_2	105	---	-2255
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac})$	-56	-1650	---
$\text{F}^-(\text{ac})$	-14	-506	---
$\text{Cl}^-(\text{ac})$	57	-364	---

• **Solución:**



- $\Delta H_{\text{d}}^\circ = 2634 + (-1650) + 2(-506) = -28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\Delta S_{\text{d}}^\circ = S_{\text{Ca}^{2+}(\text{ac})}^\circ + 2 S_{\text{F}^-(\text{ac})}^\circ - S_{\text{CaF}_2(\text{s})}^\circ$;
- $\Delta S_{\text{d}}^\circ = -56 + 2\cdot(-14) - 69 = -153 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- $\Delta G_{\text{d}}^\circ = -28 - 298(-0,153) = +17,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

16

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

11.- ¿Por qué el CaCl_2 es soluble en agua mientras que el CaF_2 es insoluble? A partir de los datos que se indican explica cuáles son los factores determinantes de la distinta solubilidad de ambas sustancias.

Datos	entropías molares, $S^\circ(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta H^\circ_{\text{hidratación}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	energía reticular $U_0(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
CaF_2	69	---	-2634
CaCl_2	105	---	-2255
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac})$	-56	-1650	---
$\text{F}^-(\text{ac})$	-14	-506	---
$\text{Cl}^-(\text{ac})$	57	-364	---

■ c) Comentarios

- 1) las variaciones de entropía de disolución son desfavorables en ambos casos
 - » más desfavorable para el fluoruro
- 2) el CaCl_2 es soluble debido a la muy favorable entalpía de disolución
- 3) el CaF_2 es insoluble debido a que su entalpía de disolución es menos favorable (lo cual esencialmente se debe a su mayor U_0) y no llega a compensar al desfavorable término entrópico

17



Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

<https://www.uv.es/moratal/>

Facultat
de Química

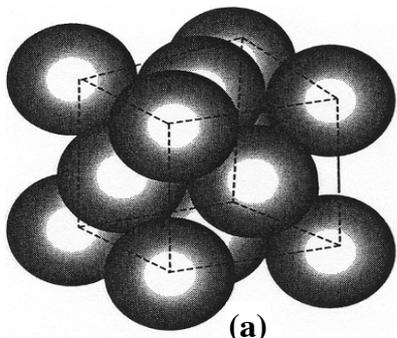
Ejercicios adicionales

18

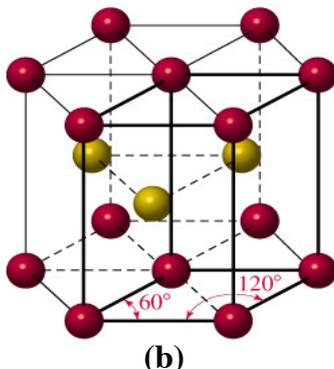
Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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

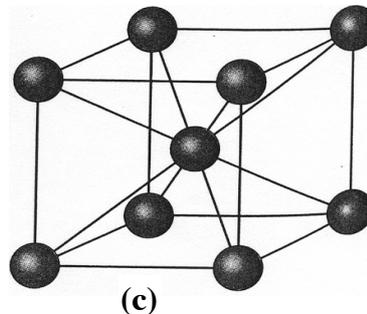
- Ni (empaquetamiento cúbico compacto)
- Co (empaquetamiento hexagonal compacto)
- Na (empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo).



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2nd ed, W. H. Freeman and Co, 1999)



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



(adaptada de: J. Casabó, *Estructura Atómica y Enlace Químico*, Reverté S.A., 1999)

• Solución:

▪ a) 4 ; n. c. = 12

▪ b) 6 ; n. c. = 12

▪ c) 2 ; n. c. = 8

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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?

• Solución:

▪ a) n° átomos oxígeno celda = $12 \cdot \frac{1}{4} = 3$

▪ b) n° átomos de sodio = 1

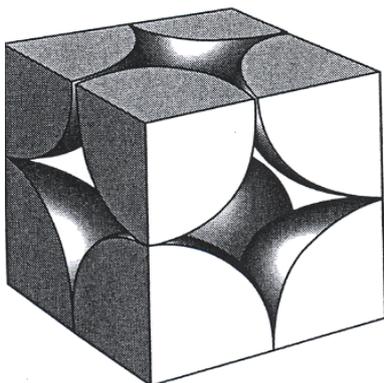
▪ c) n° átomos de wolframio = $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$

▪ Fórmula empírica:

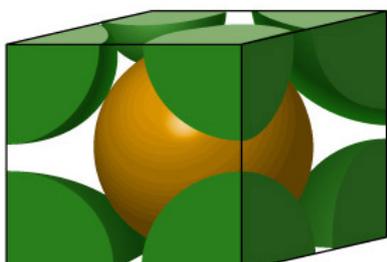
– NaWO₃

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2nd ed, W. H. Freeman and Co, 1999)



celda unidad CsCl: $\rho = 1,08$

• **Solución:**

- coordinación 8 catión $\rho = r_+/r_-$?
- a = arista = $2 r_-$
- D = diagonal cubo = $2 (r_+ + r_-)$
- d = diagonal cara; $d^2 = a^2 + a^2 = 2 a^2$
- $D^2 = a^2 + d^2$; $D^2 = 3 \cdot a^2$; $D = a \cdot \sqrt{3}$
- $D = 2 (r_+ + r_-) = 2 r_- \cdot \sqrt{3}$; $(r_+ + r_-) = r_- \cdot \sqrt{3}$
- $(r_+/r_-) + 1 = \sqrt{3}$; $\rho = \sqrt{3} - 1 = 0,732$
- $(r_+/r_-) = 0,732$

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

21

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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 hidrógeno y oxígeno. ¿La reacción será espontánea a TPEA (298 K, 100 kPa)?



Datos	$\Delta H_f^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	$S^\circ (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$\Delta G_f^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$
$H_2(g)$	0	+ 131	0
$O_2(g)$	0	+ 205	0
$H_2O(l)$	-286	+ 70	-237

• **Solución:**

- $\Delta H_r^\circ = 1 \cdot \Delta H_f^\circ [H_2O(l)] = - 286 \text{ kJ}$
- $\Delta S_r^\circ = 70 - 131 - 1/2 (205) = - 163,5 \text{ J} \cdot K^{-1}$
- $\Delta G_r^\circ = - 286 - 298(-163,5 \cdot 10^{-3}) = - 237,3 \text{ kJ}$
- espontánea

22

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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	H-C	H-F	F-F	C-F
Entalpía de enlace ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	411	565	155	485

• **Solución:**

- $\Delta H_r^\circ = \Delta H$ (enlaces rotos) – ΔH (enlaces formados)
- enlaces rotos = $4(\text{HC}) + 4(\text{FF}) = 4(411) + 4(155) = 2264 \text{ kJ}$
- enlaces formados = $4(\text{CF}) + 4(\text{HF}) = 4(485) + 4(565) = 4200 \text{ kJ}$
- $\Delta H_r^\circ = 2264 - 4200 = -1936 \text{ kJ} \rightarrow$ fuertemente exotérmica
- Δn (gaseosos) = 0 $\rightarrow \Delta S_r^\circ \approx 0$
- *reacción espontánea* ($\Delta H_r^\circ \ll 0$; $\Delta S_r^\circ \approx 0$)

23

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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



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.

• **Solución:**

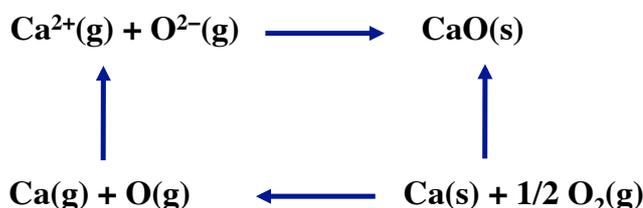
- a) reacción (1) $\Delta n = 1$; reacción (2) $\Delta n = 1$
 – poca diferencia en ΔS° ; ($\Delta S_1^\circ \approx \Delta S_2^\circ$)
- b) la ΔH_{r2}° de la reacción (2) debe ser menos negativa
 – (1) $\Delta H_{r1}^\circ = 6 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - 4 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NH}_3(\text{g})]$
 – (2) $\Delta H_{r2}^\circ = 6 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] + 4 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NO}(\text{g})] - 4 \cdot \Delta H_f^\circ[\text{NH}_3(\text{g})]$
 – **Conclusión:** $\Delta H_f^\circ[\text{NO}(\text{g})] > 0$

24

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

18.- Calcula la entalpía de formación del óxido de calcio utilizando un ciclo de Born-Haber. Compara el valor obtenido con el experimental $\Delta H_f^\circ[\text{CaO(s)}] = -635 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 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 $U_0 = -800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Justifica por qué el hipotético compuesto Ca^+O^- está menos favorecido en términos de entalpía.

Datos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\Delta H_S(\text{Ca}) = 178$, $I_1(\text{Ca}) = 596$, $I_2(\text{Ca}) = 1152$, $\Delta H_D(\text{O}_2) = 494$, $AE_1(\text{O}) = -141$, $AE_2(\text{O}) = +744$, $U_0(\text{CaO}) = -3419$



• **Solución:**

▪ a) $\Delta H_f^\circ(\text{CaO})?$

$$-\Delta H_f^\circ = \Delta H_S + (1/2)\Delta H_D + I_1 + I_2 + AE_1 + AE_2 + U_0$$

$$-\Delta H_f^\circ = 178 + (1/2)494 + 596 + 1152 + (-141) + 744 + (-3419) = -643 \text{ kJ/mol}$$

– la desviación entre ambos valores de ΔH_f° es de $\sim 1,2\%$

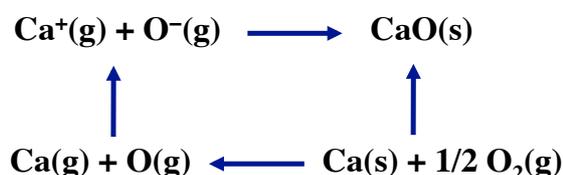
25

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

18.- Calcula la entalpía de formación del óxido de calcio utilizando un ciclo de Born-Haber.....

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 $U_0 = -800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Justifica por qué el hipotético compuesto Ca^+O^- está menos favorecido en términos de entalpía.

Datos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\Delta H_S(\text{Ca}) = 178$, $I_1(\text{Ca}) = 596$, $I_2(\text{Ca}) = 1152$, $\Delta H_D(\text{O}_2) = 494$, $AE_1(\text{O}) = -141$, $AE_2(\text{O}) = +744$, $U_0(\text{CaO}) = -3419$



• **Solución:**

▪ b) ΔH_f° del hipotético Ca^+O^- ?

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

$$-\Delta H_f^\circ = 178 + (1/2)494 + 596 + (-141) + (-800)$$

$$-\Delta H_f^\circ = +80 \text{ kJ/mol}$$

▪ **Comentario:**

– aunque la energía de ionización y afinidad electrónica favorecen al hipotético Ca^+O^-

$$\gg I_2 + AE_2 = 1896 \text{ kJ}$$

– no compensan la pérdida en $\sim 2600 \text{ kJ}$ en U_0 , debido a la menor carga de sus iones

26

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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 $U_0(\text{RbCl}) = -693 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$.

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

• **Solución:**



- de los correspondientes ciclos de Born-Haber

$$- \Delta H_{\text{transf}} = U_0(\text{estr. CsCl}) - U_0(\text{estr. NaCl})$$

- a) cálculo con ec. Born-Landé de U_0 del RbCl con estructura CsCl

$$- d_0 = 167 + 166 = 333 \text{ pm} \cong 3,33 \cdot 10^{-10} \text{ m} ; \quad n = (9 + 10)/2 = 9,5$$

$$U_0 = - \frac{(1,763) \cdot (6,022 \cdot 10^{23}) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,142 \cdot (8,854 \cdot 10^{-12}) \cdot 3,33 \cdot 10^{-10}} \cdot [1 - (1/9,5)] = - 657,9 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

- b) variación de entalpía para el proceso de transformación

$$- \Delta H_{\text{transf}} = U_0(\text{estr. CsCl}) - U_0(\text{estr. NaCl}) = - 657,9 - (-693) = + 35,1 \text{ kJ/mol}$$

27

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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 $+65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- a) Discute la solubilidad relativa de ambos compuestos en agua. ¿qué suposición necesitas realizar para llegar a tu conclusión?
- b) 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.
- c) Calcula las energías reticulares de ambos compuestos utilizando la ecuación de Born-Landé. Compara los valores obtenidos con los determinados en el apartado b). En caso de discrepancias sugiere alguna explicación

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

• **Solución:**

- a) $\Delta G_{\text{dis}} = \Delta H_{\text{dis}} - T \Delta S_{\text{dis}}$; si suponemos que ΔS_{dis} es similar en ambos casos:
 - el AgCl sería menos soluble que el NaCl

28

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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 $+65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- b) 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.

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

• Solución:

- b) $\Delta H_{\text{dis}} = -U_0 + \Delta H_{\text{hidrat(iones)}}$; $U_0 = -\Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{hidrat(iones)}}$
 - b1) NaCl: $U_0 = -4 + (-406) + (-364) = -774 \text{ kJ/mol}$
 - b2) AgCl: $U_0 = -65 + (-464) + (-364) = -893 \text{ kJ/mol}$

29

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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 $+65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- c) Calcula las energías reticulares de ambos compuestos utilizando la ecuación de Born-Landé. Compara los valores obtenidos con los determinados en el apartado b). En caso de discrepancias sugiere alguna explicación

• Solución:

$$U_0 = - \frac{(1,748) \cdot (6,022 \cdot 10^{23}) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot \pi \cdot (8,854 \cdot 10^{-12}) \cdot d_0} \cdot [1 - (1/n)]$$

- c1) NaCl: $n = 8$; $d_0 = 283 \text{ pm} \equiv 2,83 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
 - para $n_{\text{teo}} = 8 \rightarrow U_0 = -750,62 \text{ kJ/mol}$; desviación respecto a b1) $\sim 3\%$
 - para $n_{\text{exp}} = 9,1 \rightarrow U_0 = -763,7 \text{ kJ/mol}$; desviación respecto a b1) $\sim 1,4\%$
- c2) AgCl: $n = (9 + 10)/2 = 9,5$; $d_0 = 296 \text{ pm} \equiv 2,96 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
 - $U_0 = -733,85 \text{ kJ/mol}$; desviación respecto a b2) $\sim 16\%$
 - *probablemente* el AgCl se desvía del comportamiento iónico estricto

30

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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

• **Solución:**



$$\Delta G_{\text{dis}} = \Delta H_{\text{dis}} - T \Delta S_{\text{dis}}$$

$$\Delta H_{\text{dis}} = 3 (-543) + 2 (-1277) - (-4121) = - 62 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{\text{dis}} = 3 (-56) + 2 (-220) - (+236) = - 844 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

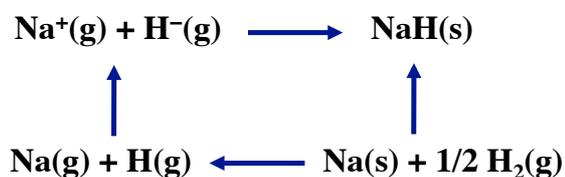
$$\Delta G_{\text{dis}} = - 62 - 298 (-0,844) = +189,5 \text{ kJ} \rightarrow \text{el compuesto será muy insoluble}$$

31

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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

• **Solución:**



- ¿AE del H?
- $\Delta H_f^\circ = \Delta H_s + (1/2)\Delta H_D + I_1 + \text{AE}(\text{H}) + U_0$
- $- 36 = 107 + (1/2)432 + 502 + \text{AE}(\text{H}) - 782$
- $\text{AE}(\text{H}) = -79 \text{ kJ/mol}$

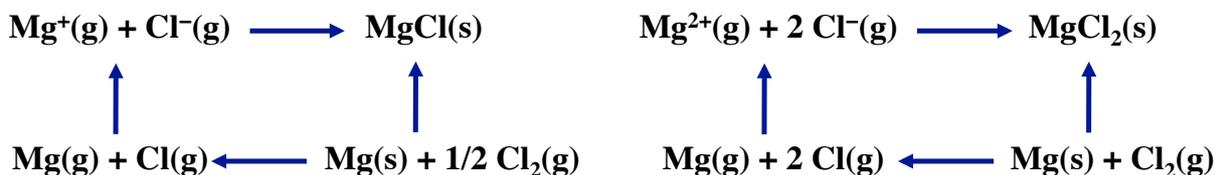
32

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\Delta H_s(\text{Mg}) = 146$, $I_1(\text{Mg}) = 738$, $I_2(\text{Mg}) = 1451$, $\Delta H_D(\text{Cl}_2) = 240$, $AE_1(\text{Cl}) = -349$, $U_0(\text{teórica})$ del $\text{Mg}^+\text{Cl}^-(\text{s}) = -676$, U_0 del $\text{MgCl}_2(\text{s}) = -2957$.

• **Solución:**



- a) ΔH_f° del hipotético Mg^+Cl^- ▪ b) $\Delta H_f^\circ(\text{MgCl}_2)$?
- $\Delta H_f^\circ = 146 + (1/2)240 + 738 - 349 - 676$ ▪ $\Delta H_f^\circ = 146 + 240 + 738 + 1451 - 698 - 2957$
- $\Delta H_f^\circ(\text{Mg}^+\text{Cl}^-) = -21 \text{ kJ/mol}$ ▪ $\Delta H_f^\circ(\text{MgCl}_2) = -1080 \text{ kJ/mol}$
- **Comentario:** aunque algunos términos entálpicos (como ΔH_D y energía de ionización) favorecen al hipotético Mg^+Cl^- el factor determinante es la energía reticular que favorece al MgCl_2 en $\sim 2300 \text{ kJ/mol}$

33

Ejercicios Tema 2. Aspectos Estructurales y Termoquímica

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: $r(\text{Cl}^-) = 167 \text{ pm}$, $r(\text{Cs}^+) = 181 \text{ pm}$.

• **Solución:**

▪ a)

$$-d_0 = 167 + 181 = 348 \text{ pm} \cong 3,48 \cdot 10^{-10} \text{ m}; \quad n = (12 + 9)/2 = 10,5$$

$$U_0 = - \frac{(1,763) \cdot (6,022 \cdot 10^{23}) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3,142 \cdot (8,854 \cdot 10^{-12}) \cdot 3,48 \cdot 10^{-10}} \cdot [1 - (1/10,5)] = - 636,6 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

- b) $\gamma = 2$

$$U_0 = - \frac{1,202 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 1}{348} \cdot [1 - (34,5/348)] = - 622,3 \text{ kJ/mol}$$

- **Comentario:** los valores calculados con ambas ecuaciones son bastante similares – la desviación entre ambos valores de U_0 es de $\sim 2,2\%$

34