

Es necesario que

$$\Delta H_f = \Delta H_{A_M} + \Delta H_{A_X} + \Delta H_{EI} + \Delta H_{AE} + U_0 \quad (4.16)$$

Los términos ΔH_{A_M} y ΔH_{A_X} constituyen las entalpías de atomización del metal y del no metal respectivamente. Para los no metales gaseosos diatómicos ΔH_A es la entalpía de disociación (energía de enlace más RT) de la molécula diatómica. En el caso de los metales que se evaporan para formar gases monoatómicos, ΔH_A es idéntica a la entalpía de sublimación. Si la sublimación da lugar a la molécula diatómica, M_2 , entonces es necesario incluir la entalpía de la reacción:



Los valores de la energía de ionización, EI, y la afinidad electrónica, AE, se pueden obtener a partir de las Tablas 2.3 y 2.5. En el Apéndice E se presentan las energías de disociación de los enlaces para muchas moléculas. Una fuente de múltiples datos de utilidad para el químico inorgánico ha sido suministrada por Ball y Norbury.¹¹

Usos de los cálculos tipo Born-Haber

La entalpía de formación de un compuesto iónico se puede calcular con cierta exactitud mediante la ecuación de Born-Landé (Ecuación 4.13) y el ciclo de Born-Haber. Considérese, por ejemplo, al NaCl. Se ha visto que al usar la distancia internuclear predicha de 283 pm (o la distancia internuclear obtenida experimentalmente cuyo valor es 281.4 pm), la constante de Madelung es 1.748, el exponente de Born, n , y otras constantes, obteniéndose una energía teórica de red cristalina de -755 kJ mol^{-1} . La corrección por capacidad calorífica es de 2.1 kJ mol^{-1} , lo cual da un valor de $U_0^{298} = -757 \text{ kJ mol}^{-1}$. La suma de Born-Haber es entonces

$$U_0^{298} = -757 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{EI} = +496 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{AE} = -349 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{A_{Cl}} = +121 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{A_{Na}} = +108 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\sum = -381 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Este valor puede ser comparado con el valor experimental para la entalpía de formación que es de $\Delta H_f^{298} = -411 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La separación de los términos energéticos en el ciclo de Born-Haber da una idea de su importancia relativa en el enlace químico. Por ejemplo, los términos ΔH_A siempre son positivos, pero en general relativamente pequeños, comparados con los otros términos, y no varían mucho de un compuesto a otro.¹² Las energías de ionización siempre son muy endotérmicas. Las afinidades electrónicas para los halógenos son exotérmicas, en tanto que para los calcógenos son endotérmicas, como

¹¹ M. C. Ball y A. H. Norbury, *Physical Data for Inorganic Chemists*, Longman, Londres, 1974.

¹² Esta afirmación es estrictamente cierta sólo en el caso de compuestos que contienen halógenos. Las energías de disociación de O_2 y N_2 son considerablemente más grandes.

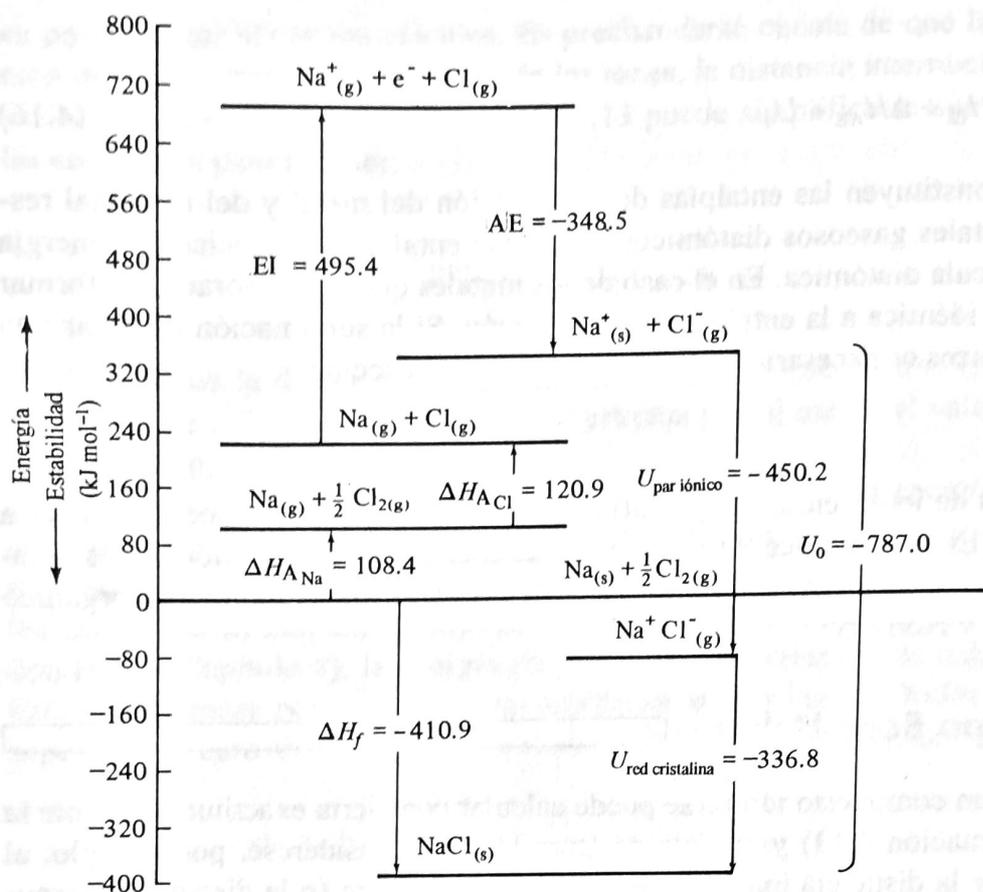


FIGURA 4.8 Diagrama de Born-Haber que muestra la magnitud relativa de los diversos términos para el cloruro de sodio. [Tomada con modificaciones de G. P. Haight, Jr., *J. Chem. Educ.*, 45, 420-422 (1968). Reproducción autorizada.]

consecuencia del hecho de forzar la entrada del segundo electrón dentro del ion X^- que se encuentra cargado negativamente. De cualquier manera, la suma de la energía de ionización y la afinidad electrónica *siempre* es endotérmica y sólo el carácter extremadamente exotérmico de la atracción de los iones entre sí, hace que los compuestos iónicos sean estables con respecto a la disociación en los elementos. A temperatura ambiente esta energía se manifiesta como la energía de red cristalina. Sin embargo, cabe esperar que en temperaturas por encima del punto de ebullición del compuesto (por ejemplo, 1413°C para el NaCl) no suceda ninguna reacción entre un metal activo y un no metal. Aun en la fase gaseosa se observará estabilización electrostática de los iones, mediante la formación de pares iónicos, M^+X^- . Esto último debe adicionarse al ciclo de Born-Haber y, a fin de hacer más clara la naturaleza de las relaciones energéticas, es mejor presentarlas en forma más explícita como se muestra en la Figura 4.8. En dicho diagrama se pueden presentar las entalpías individuales y relacionarlas con la entalpía original de los materiales de partida.¹³

La mayoría de las entalpías relacionadas con los pasos del ciclo se pueden calcular con mayor o menor exactitud mediante métodos experimentales. Sin embargo, la energía de red cristalina, siempre se obtiene por medios teóricos y no por métodos experimentales. Se podría suponer que la "entalpía de ionización" de una red cristalina, se podría medir en la misma forma que el ΔH_{A} del metal y del no metal, es decir calentando el cristal y determinando cuánta energía es necesaria para disociarlo en sus iones. Por desgracia, esto es experimentalmente imposible. Cuando un cristal se sublima (ΔH_{s}), no se obtienen los iones gaseosos aislados, sino pares iónicos y otros cúmulos. Por esta razón, es necesario utilizar la Ecuación 4.13 o alguna versión más exacta de ella. Por tanto, es

¹³ Para un estudio sobre este punto, así como para otros puntos concernientes a los ciclos tipo Born-Haber, véase G. P. Haight, Jr., *J. Chem. Educ.*, 45, 420 (1968).

TABLA 4.3 Energías obtenidas experimentalmente y calculadas para las redes cristalinas ($-U_0$) de halogenuros alcalinos (kJ mol^{-1})

Sal	Experimental (ciclo de Born-Haber)	Modelo simple (E. 4.13)	“Valores óptimos” ^a	Aproximación de Kapustinskii ^b
LiF	1034	1008	1033	952.7
LiCl	840.1	811.3	845.2	803.7
LiBr	781.2	766.1	797.9	792.9
LiI	718.4	708.4	739.7	713.0
NaF	914.2	902.0	915.0	884.9
NaCl	770.3	755.2	777.8	752.9
NaBr	728.4	718.8	739.3	713.4
NaI	680.7	663.2	692.0	673.6
KF	812.1	797.5	813.4	788.7
KCl	701.2	676.5	708.8	680.7
KBr	671.1	659.8	679.5	674.9
KI	632.2	623.0	640.2	613.8
RbF	780.3	761.1	777.8	760.2
RbCl	682.4	661.5	686.2	661.9
RbBr	654.0	636.4	659.0	626.3
RbI	616.7	602.5	622.2	589.9
CsF	743.9	723.0	747.7	713.0
CsCl	629.7	622.6	652.3	625.1
CsBr	612.5	599.6	632.2	602.1
CsI	584.5	568.2	601.2	563.6

^a Calculados utilizando una ecuación de Born modificada con correcciones para efectos de polarización, repulsión entre los vecinos más cercanos y los próximos más cercanos, y para energía de punto cero. [Tomado de D. Cubicciotti, *J. Chem. Phys.*, 31, 1646-1651 (1959); *ibid.*, 34, 2189 (1961).]

^b Véase Ecuación 4.20.

posible utilizar el ciclo de Born-Haber para verificar la exactitud de las predicciones realizadas en caso de poder obtener datos exactos de cada paso del ciclo. En la Tabla 4.3 se presentan los valores calculados mediante el ciclo de Born-Haber y su comparación con los predichos mediante la Ecuación 4.13, así como sus modificaciones.

Una vez convencidos de que es correcto utilizar los valores teóricos para U_0 , es posible emplear el ciclo para obtener con facilidad información acerca de cualquier otro paso del ciclo, que sea experimentalmente difícil de medir. Durante muchos años, las afinidades electrónicas fueron difíciles de obtener mediante la experimentación directa.

Por último, es posible predecir el calor de formación de un nuevo compuesto nunca antes conocido. Actualmente se dispone de cálculos razonablemente exactos de las entalpías de atomización, energías de ionización y afinidades electrónicas para la mayoría de los elementos. Por tanto, es necesario conjeturar acerca de la estructura más probable de la red cristalina, incluyendo las distancias internucleares y la geometría. La distancia internuclear se puede calcular con ayuda de tablas de *radio iónicos*. En ocasiones también es posible predecir la geometría (con el objeto de conocer la constante de Madelung correcta) mediante el conocimiento de estos radios (véase la siguiente sección). En tal caso, es posible predecir la energía de red cristalina y la entalpía de formación (esta última casi con tanta exactitud como la que se podría obtener de la medición si se tuviera el compuesto). Más adelante se dan ejemplos de cálculos sobre compuestos hipotéticos y en

la página 134 se presenta un ejemplo final en el que se utilizan varios métodos asociados a compuestos iónicos.

Considerar los términos en un ciclo de Born-Haber sirve para comprender el porqué de la existencia de ciertos compuestos y la no existencia de otros. Por ejemplo, considérese el hipotético dicloruro de sodio, Na^{2+} , 2Cl^- . Debido a la carga de +2 en el ion sodio, se podría esperar que la energía de la red cristalina sea considerablemente mayor que la del NaCl, con lo cual se tiene una mayor estabilidad en el compuesto. Pero si se evalúan todos los términos, se observa que el aumento en la energía necesaria para ionizar el sodio a Na^{2+} , es mayor que la adquirida por el aumento en la energía de la red cristalina. Se puede hacer un cálculo muy aproximado suponiendo que la distancia internuclear en NaCl_2 es la misma que en el NaCl,¹⁴ y que éste cristalizaría en una estructura de fluorita con una constante de Madelung de $A = 2.52$. Por tanto, la energía de red cristalina es $U_0 = -2\,180 \text{ kJ mol}^{-1}$. Al sumar los términos de Born-Haber se obtiene

$$\begin{array}{rcl}
 U_0 & = & -2\,180 \\
 \Delta H_{A_{\text{Na}}} & = & +108 \\
 \Delta H_{\text{EI}_1} & = & +496 \\
 \Delta H_{\text{EI}_2} & = & +4\,562 \\
 2\Delta H_{\text{AE}} & = & -698 \\
 \Delta H_{A_{\text{Cl}}} & = & +242 \\
 \hline
 \Delta H_f & = & +2\,530 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{array}$$

Aunque el cálculo de U_0 mediante esta aproximación burda puede tener una desviación de 10-20%, no se puede cometer un error que sea superior al 100%, esto es, $2\,500 \text{ kJ mol}^{-1}$. De ahí que es posible darse cuenta por qué el NaCl_2 no existe: *La estabilización adicional de la red cristalina es insuficiente para compensar la segunda energía de ionización la cual es muy grande.*

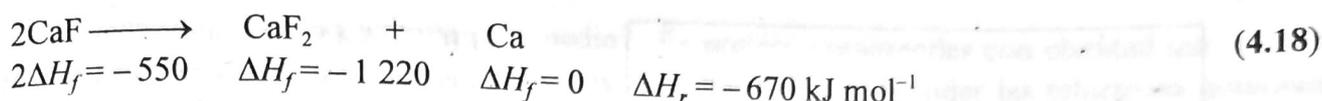
Un problema ligeramente diferente surge cuando se consideran los bajos estados de oxidación de los metales. Sabemos que el CaF_2 es estable. ¿Por qué el CaF no lo es? Suponiendo que el CaF cristalizaría en la misma geometría que el KF y que la distancia internuclear sería aproximadamente la misma, es posible calcular una energía de red cristalina para CaF de $U_0 = -795 \text{ kJ mol}^{-1}$. Los términos en el ciclo de Born-Haber son:

$$\begin{array}{rcl}
 U_0 & = & -795 \\
 \Delta H_{A_{\text{Ca}}} & = & +178 \\
 \Delta H_{\text{EI}} & = & +590 \\
 \Delta H_{\text{AE}} & = & -328 \\
 \Delta H_{A_{\text{F}}} & = & +79 \\
 \hline
 \Delta H_f & = & -276 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{array}$$

Una entalpía de formación de -276 kJ mol^{-1} no es grande, pero es perfectamente aceptable si se tiene en cuenta que es casi la misma que, por ejemplo, la del LiI. ¿Por qué entonces al CaF no existe? Debido a que si *fuera* posible prepararlo, espontáneamente se desproporcionaría de manera exotérmica en CaF_2 y Ca.¹⁵

¹⁴ Se verá que así se sobreestima la distancia, pero para la aproximación de que se trata, es adecuada.

¹⁵ El sentido de la reacción química depende de la *energía libre*, ΔG , y no de la entalpía, ΔH . Sin embargo, en esta reac-



Un examen de los compuestos iónicos de los elementos representativos mostraría que todos los iones presentes poseen configuraciones electrónicas, que son isoelectrónicas con las de los gases nobles y, por tanto, poseen la supuesta “estabilidad de las configuraciones de los gases nobles”. Pero, ¿qué tipo de estabilidad es ésta? Es cierto que los halógenos tienen de 295 a 350 kJ mol⁻¹ menos de energía, cuando se encuentran como iones haluro que cuando están como átomos libres. Pero la formación de los iones O²⁻, S²⁻, N³⁻, Li⁺, Na⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺ es *endotérmica* de 250 a 2200 kJ mol⁻¹. Aunque estos iones poseen configuraciones de gas noble, presentan estados de energía *superiores* que los átomos libres. La “estabilidad” de las configuraciones de gas noble no tiene sentido a menos que se considere la estabilización de la red cristalina iónica. En el caso de elementos representativos, la configuración de gas noble es la que hace máxima la ganancia energética, debida a las cargas grandes (y en consecuencia, mayores energías de red cristalina) mientras que se mantiene el gasto energético (en términos de potencial de ionización y afinidad electrónica) tan bajo como sea posible. Esto se muestra de forma gráfica en la Figura 4.9. La segunda energía de ionización para un metal es siempre mayor que la primera, y la tercera mayor que la segunda, no obstante, el aumento es moderado, salvo cuando se altera una configuración de gas noble. En ese caso la energía de ionización aumenta notablemente, debido a que el electrón está siendo eliminado de una capa $n - 1$. Por debajo de este límite, la energía de red cristalina aumenta con el estado de oxidación más rápido que la energía de ionización, por consiguiente, el estado de oxidación más estable es aquél en el cual la carga es máxima sin que se haya alterado la configuración de gas noble. Esta es la causa del porqué el aluminio siempre existe en los cristales iónicos como Al³⁺ independientemente del hecho de que se requiere ¡5 140 kJ mol⁻¹ para sacar tres electrones de dicho átomo!

En el caso de los metales de transición, todos los electrones que se pierden en la ionización son electrones ns o $(n - 1)d$, los cuales, como se ha visto son muy semejantes en energía. Por tanto, no hay un incremento abrupto de la energía de ionización, sólo un cambio más gradual que se acumula por la pérdida de electrones para formar un valor superior de Z^{n+} , y esto se compensará por medio de energías superiores en la red cristalina. Considérese, por ejemplo, CuCl y CuCl₂. Se pueden calcular (véase Problema 4.25) las entalpías de formación como sigue (kJ mol⁻¹):

Term	CuCl	CuCl ₂
$\Delta H_{A_{Cu}}$	+338	+338
ΔH_{EI_1}	+746	+746
ΔH_{EI_2}		+1 958
$\Delta H_{A_{Cl_2}}$	+121	+242
ΔH_{AE}	-349	-698
U_0	-973	-2 772
ΔH_f	-117	-186

La entalpía de atomización del cobre no difiere de la de los otros dos compuestos y la atomización

ción el término de *entropía* ΔS , probablemente sea pequeño en comparación, y como $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, la energía libre estará dominada por la entalpía a temperaturas moderadas.

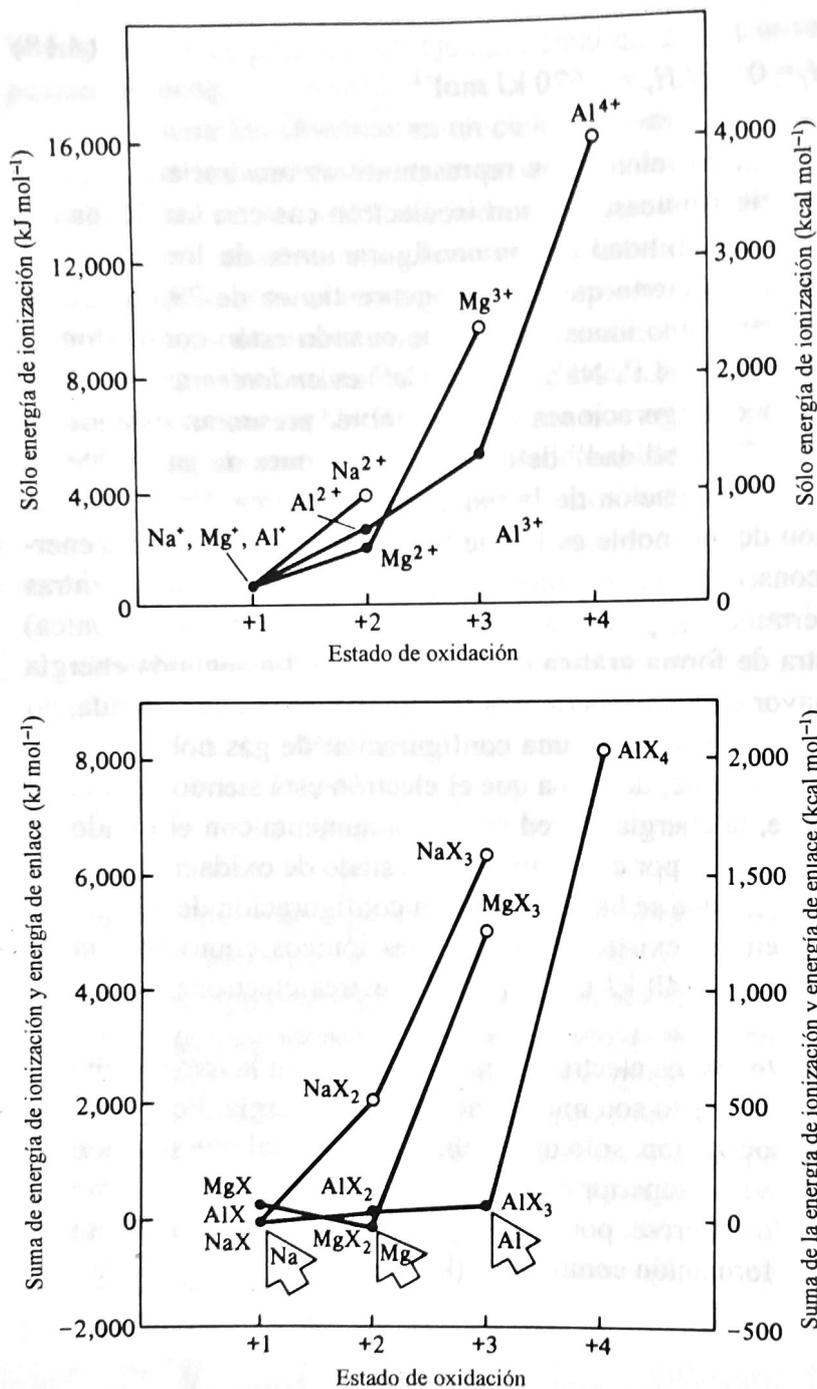


FIGURA 4.9 Energía de cationes libres y compuestos iónicos como función del estado de oxidación. (Parte superior.) La línea representa la energía de ionización necesaria para formar los cationes +1, +2, +3 y +4 del sodio, magnesio y aluminio. Nótese que aunque la energía de ionización aumenta considerablemente cuando se “rompe” una configuración de gas noble, los iones aislados son siempre menos estables en estados de oxidación más altos. (Abajo) La línea representa la suma de la energía de ionización y la energía del enlace iónico para moléculas hipotéticas MX, MX₂, MX₃ y MX₄ en las cuales la distancia interatómica, r_0 , ha sido fijada arbitrariamente en 200 pm. Observe que los compuestos más estables (identificados mediante flechas) son NaX, MgX₂ y AlX₃. (Todas estas moléculas serán estabilizadas adicionalmente por la afinidad electrónica de X.)

del cloro sólo agrega una pequeña diferencia para la segunda mol del cloro. El principal costo energético para CuCl₂ es la segunda energía de ionización del cobre, la cual se compensa por la afinidad electrónica para formar el segundo ion cloruro y especialmente por la energía de la red cristalina. Como el electrón que se ioniza para formar Cu²⁺ es un electrón *d* y no rompe la estructura de gas noble, E_{I2} no es excesiva y tanto CuCl como CuCl₂ son compuestos estables.

Algunas simplificaciones y reglas generales

Del mismo modo que se construyó la Figura 4.9 con los valores “promedio” para ilustrar la estabilidad de los compuestos con configuraciones de gas noble, se puede simplificar la Ecuación 4.14

aún más insertando algunos valores “promedio”. Es preciso comprender con claridad que esto se hace para eliminar algunos cálculos numéricos con objeto de comprender las relaciones químicas de manera más clara. Supóngase que se desean estudiar los compuestos M^+X^- , con distancia nuclear aproximada de 200 pm. Por supuesto, $Z^+ = -Z^- = 1$. De manera general, se puede utilizar el valor promedio de $A = 2$, que no es demasiado inexacto para estos fines (produce error de 20% aproximadamente) para NaCl, CsCl, CaF_2 , TiO_2 y ambas estructuras de ZnS. La Ecuación 4.14 se reduce a

$$U_0 \approx -1\,400 \text{ kJ mol}^{-1} \approx -330 \text{ kcal mol}^{-1} \approx -14 \text{ eV} \quad (4.19)$$

Esta aproximación es algo elevada para la mayoría de los compuestos, principalmente porque la distancia internuclear de 200 pm es demasiado pequeña para la mayoría de ellos. Pero tiene la característica útil de requerir únicamente los coeficientes de la Ecuación 4.14. Además, permite efectuar algunas predicciones simples sin llevar a cabo los cálculos detallados de los ejemplos anteriores. Por ejemplo, ¿hay alguna regla general para predecir cuándo el compuesto M^+X^- se oxidará para dar $M^{2+}2X^-$? Aplicando la Ecuación 4.14, se predice que la energía de la red cristalina se duplicará o aumentará de uno a uno y medio MJ mol^{-1} , en la conversión de MX_2 . La principal energía que se utiliza para lograr este cambio es EI_2 del metal. Aunque es necesario examinar con cuidado todos los términos de energía para efectuar un análisis cuidadoso de la situación, se puede predecir que cuando el costo adicional de esa ionización es menos de 1.3-1.5 MJ mol^{-1} (13-15 eV) para el estado de oxidación más alto, probablemente también sea estable. En el caso del cobre mencionado con anterioridad se tiene

$$EI_1 = 0.75 \text{ MJ mol}^{-1} \quad EI_2 = 2.0 \text{ MJ mol}^{-1} \quad EI_3 = 3.5 \text{ MJ mol}^{-1}$$

La regla general está de acuerdo con los cálculos más cuidadosos efectuados con anterioridad y predice que ambos compuestos, Cu(I) y Cu(II), serán estables y además es útil cuando no se dispone de datos para efectuar un análisis más cuidadoso: predice que los compuestos Cu(III) serán inestables o marginalmente estables (Capítulo 14).

Por otra parte, cuando las energías de ionización sucesivas son muy cercanas entre sí, como en el caso de EI_1 y EI_2 para el calcio mencionado anteriormente:

$$EI_1 = 0.6 \text{ MJ mol}^{-1} \quad EI_2 = 1.1 \text{ MJ mol}^{-1} \quad EI_3 = 4.9 \text{ MJ mol}^{-1}$$

entonces el estado de oxidación inferior (Ca^+), es inestable porque se oxida con demasiada facilidad a Ca^{2+} . Por supuesto, Ca^{3+} no se utiliza porque es demasiado costoso.

Ahrens,¹⁶ fue el primero en señalar esta regla general y propuso en contraste el comportamiento del titanio:

$$\begin{array}{ll} EI_1 = 0.66 \text{ MJ mol}^{-1} & EI_2 = 1.3 \text{ MJ mol}^{-1} \\ EI_3 = 2.6 \text{ MJ mol}^{-1} & EI_4 = 4.2 \text{ MJ mol}^{-1} \end{array}$$

¹⁶ Ahrens, L. H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3, 1 (1953). Los valores de Ahrens, 8-10 eV, parecen bajos teniendo en cuenta experiencias posteriores. Un análisis cuidadoso ha sugerido que las diferencias de 13 a 15 eV ($1.3\text{-}1.5 \text{ MJ mol}^{-1}$) entre energías de ionización sucesivas conducirán a estados de oxidación estables y múltiples (W. W. Porterfield, *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*; Addison-Wesley: Reading, MA, 1984; pp. 416-420).

en comparación con el del circonio:

$$\begin{array}{ll} EI_1 = 0.66 \text{ MJ mol}^{-1} & EI_2 = 1.3 \text{ MJ mol}^{-1} \\ EI_3 = 2.2 \text{ MJ mol}^{-1} & EI_4 = 3.3 \text{ MJ mol}^{-1} \end{array}$$

Las diferencias entre los estados de oxidación sucesiva para el titanio son suficientes para permitir estados de oxidación marginalmente estables Ti(II) y Ti(III) además de Ti(IV). Los estados de oxidación inferior correspondientes no son comunes para el circonio, en cuyas reacciones químicas predomina el Zr(IV).

La sugerencia que efectuó Kapustinskii¹⁷ es de precisión intermedia en comparación con la regla general y la ecuación precisa de Born-Landé. Observó que la constante de Madelung, la distancia internuclear y la fórmula empírica de un compuesto están interrelacionadas.¹⁸ Sugirió que cuando se desconoce la estructura del cristal (y por tanto, la constante de Madelung adecuada), puede obtenerse una estimación razonable de la energía de la red cristalina con la siguiente ecuación:

$$U_0 = \frac{120 \ 200vZ^+Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{34.5}{r_0}\right) \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \quad (4.20)$$

donde v es el número de iones “por molécula” del compuesto y r_0 se estima como la suma de los radios iónicos (Tabla 4.4), $r_+ + r_-$ (pm). Para el ejemplo del cloruro de sodio mencionado con anterioridad, $v = 2$ y $r_0 = 281$ pm, lo que da una energía de la red cristalina de -750 kJ mol^{-1} , es decir, cerca de 98% del valor experimental, lo cual se compara favorablemente con el valor obtenido a partir de la Ecuación 4.13. Por supuesto, la utilidad de la Ecuación 4.20 reside no en su predicción de la energía de la red cristalina del cloruro de sodio, que es bien conocida y permite verificar qué tan precisa es, sino en que proporciona una estimación razonable para compuestos que no están bien estudiados (véase Problema 4.24).

En resumen, el ciclo de Born-Haber ofrece información interesante respecto a los factores energéticos que intervienen en los compuestos iónicos. Además, es un ejemplo excelente de la aplicación de los métodos termodinámicos a la química inorgánica, y sirve como modelo para cálculos semejantes, no sólo para sólidos, sino también para reacciones en solución y en fase gaseosa.

Efectos del tamaño de los iones

Radios iónicos

La determinación del tamaño de los iones ha sido un problema fundamental en química inorgánica por muchos años. Se han sugerido diversos métodos indirectos para convertir de manera aproxima-

¹⁷ A. F. Kapustinskii, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, B22, 257 (1933); *Zh. Fiz. Khim.*, 5, 59 (1943); *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 10, 283 (1956).

¹⁸ Esto se deduce del hecho de que si hay un número de iones de determinado tamaño, el número de modos de empaquetamiento y redes cristalinas se ve muy limitado. Algunos casos sencillos de este tipo se describen en las secciones tituladas “eficiencia de empaquetamiento y redes cristalinas” y “relación de los radios”. Una discusión más completa de las investigaciones de Kapustinskii se encuentra en T. C. Waddington, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1, 157 (1959); o W. E. Dasent, *Inorganic Energetics*, 2a. ed.; Cambridge University: Cambridge, 1982; pp. 76-79.