

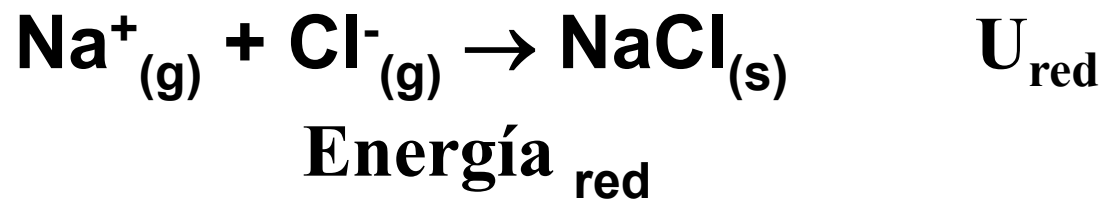
Cristal iónico

Cristal iónico:

sustancia sólida cuya estructura puede representarse como un arreglo infinito y regular de iones cargados opuestamente. La red se mantiene principalmente por fuerzas electrostáticas no direccionales entre los iones cargados.

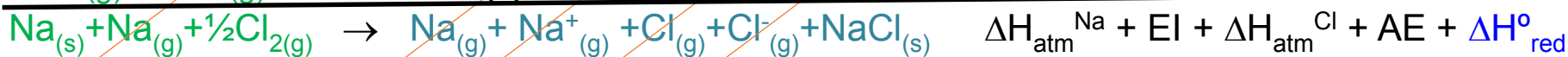
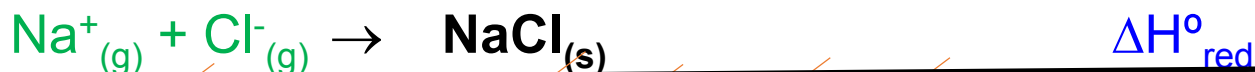
El empaquetamiento debe 1) maximizar las atracciones entre las cargas opuestas, y 2) minimizar las repulsiones manteniendo a los iones de la misma carga lo más alejado posible.

Cristal iónico



$$T = 0 \text{ K}$$

$$U_0 \text{ experimental} = \Delta H^\circ_{\text{red}}$$



$$U_0 \text{ experimental} = \Delta H^\circ_{\text{red}}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{red}} = \Delta H_{\text{f}} - (\Delta H_{\text{atm}}^{\text{Na}} + \text{EI} + \Delta H_{\text{atm}}^{\text{Cl}} + \text{AE})$$

$$\Delta H^\circ_{\text{red}} = -411 - (108 + 502 + 121 - 354) = \underline{\underline{-788}} \text{ kJ/mol}$$

$$U_0 = U_{\text{calc}}$$

$$U_0 = U_c + U_B + U_L + U_Z + \text{corrección x T} + \dots$$

U_c

U_c

$$\mathbf{F} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_+ z_-}{r^2}$$

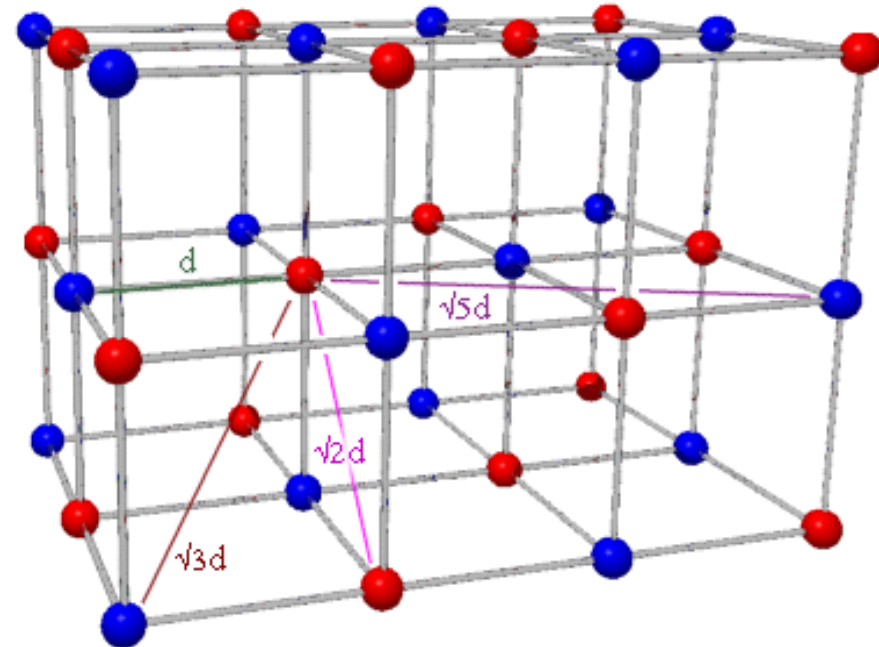
$$U_c = -\frac{6 N_A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{12 N_A z^+ z^+ e^2}{\sqrt{2} r 4\pi\epsilon_0} - \dots + \dots -$$

$$U_c = -\frac{N_A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} \right]$$

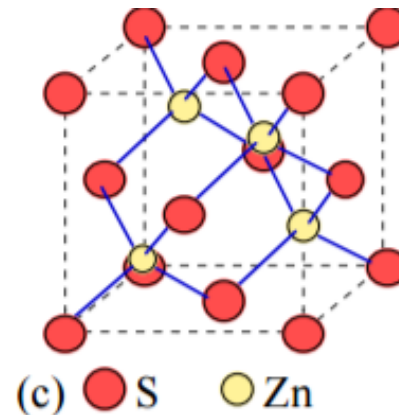
$$U_c = -\frac{N_A z^+ z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$\text{NaCl}_{(s)}$

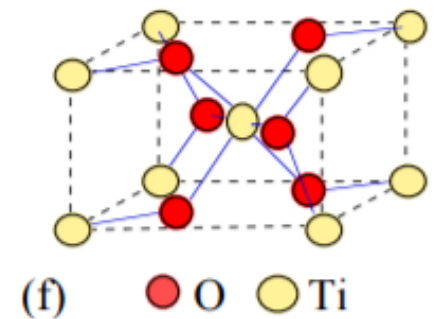
$r = d$



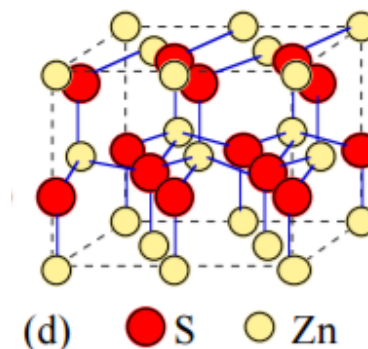
Estructura	A o I
CsCl	1.762674773070991
NaCl	1.747564594633182
blenda	1.638055053388791
wurzita	1.641321627378
CaF ₂	2.519392439924286
Cu ₂ O	2.221237604919478
Li ₂ O	2.519392439924286
NH ₄ F	1.64132162737196



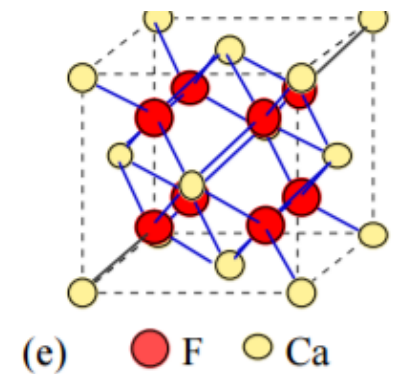
Blenda, cúbico compacto



Rútilo, hexagonal compacto



Wurzita, Hexagonal compacto



Fluorita, cúbico compacto

Estructura cristalina	Ejemplo
Antifluorita	K_2O , K_2S , Li_2O , Na_2O , Na_2Se , Na_2S
Cloruro de cesio	$CsCl$, CaS , $TlSb$, $CsCN$, $CuZn$
Fluorita	CaF_2 , UO_2 , $BaCl_2$, HgF_2 , PbO_2
Arseniuro de níquel	$NiAs$, NiS , FeS , $PtSn$, CoS
Perovskita	$CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$
Sal de roca	$NaCl$, $LiCl$, KBr , RbI , $AgCl$, $AgBr$, MgO , CaO , TiO , FeO , NiO , $SnAs$, UC , ScN
Rutilo	TiO_2 , MnO_2 , SnO_2 , WO_2 , MgF_2 , NiF_2
Blenda	ZnS , $CuCl$, CdS , HgS , GaP , $InAs$
Wurtzita	ZnS , ZnO , BeO , MnS , AgI , AlN , SiC , NH_4F

<i>Tipo de estructura</i>	<i>Número de Coordinación*</i>	<i>N_+/N_-^{**}</i>
Blenda de cinc (ZnS)	(4,4)	1:1
Wurtzita (ZnS)	(4,4)	1:1
Cloruro de sodio (NaCl)	(6,6)	1:1
Cloruro de cesio (CsCl)	(8,8)	1:1
Rutilo (TiO₂)	(6,3)	1:2
Fluorita (CaF₂)	(8,4)	1:2
Antifluorita (ejemplo: K₂O)	(4,8)	2:1

* (Número de coordinación del catión, número de coordinación del anión).



$$U_c = - \frac{N_A z^+ z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$U_c = -863.19 \text{ kJ/mol}$$

A constante de Madelung = 1.748

$r^+ + r^-$ (distancia interiónica) = $2.814 \times 10^{-10} \text{ m}$

$N_A = 6.023 \times 10^{23}$

e carga del e = $1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$

$\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$

$$U_o = - \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} (1) (1) (1.60218 \times 10^{-19} \text{ C})^2 (1.748)}{4\pi (8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}) (2.814 \times 10^{-10} \text{ m})}$$

$$\frac{\text{C}^2/\text{mol}}{(\text{C}^2/\text{Jm}) \text{ m}} \rightarrow \text{J/mol} \quad (1\text{kJ}/1000\text{J}) = \text{kJ/mol}$$

$$U_B$$

$U_B \propto 1 / r^n$ para un par iónico

$$U_B = N_A B / r^n$$

n coef. de Born,

n = depende de la densidad de la nube electrónica

experimental, de la compresibilidad del cristal, resistencia de un ión a acercarse lo máximo a otro.

B cte. de proporcionalidad que se discierne en el equilibrio cuando la fza atractiva y repulsiva se igualan, $r = r_0$

$$U_{\text{Calc}} = U_0 + U_B$$

$$\frac{dU_{\text{Calc}}}{dr} = 0 = \frac{d}{dr}(U_c + U_B)$$

$$U_{\text{Calc}} = U_0 + U_B$$

$$\frac{dU_0}{dr} \Big|_{(r=r_0)} = \frac{d}{dr} \Big|_{(r=r_0)} \left[-\frac{N_A z^+ z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{N_A B}{r^n} \right]$$

$$\frac{d}{dX} X^m = m X^{m-1}$$

$$\frac{dU_0}{dr} \Big|_{(r=r_0)} = 0$$

$$\frac{dU_0}{dr} \Big|_{(r=r_0)} = 0 = \frac{N_A z^+ z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{n N_A B}{r_0^{n+1}}$$

De donde se despeja B

$$B = \frac{z^+ z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 n} (r_0^{n-1})$$

Sustituyendo B

$$U_B = \frac{N_A B}{r^n}$$

$$r = r_0$$

$$B = \frac{z^+ z^- e^2 A (r_0^{n-1})}{4\pi\epsilon_0 n}$$

Sustituyendo B

$$U_B = \frac{N_A z^+ z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 n r}$$

Para **NaCl**

A = constante de Madelung (1.748)

n = exponente de Born (8)

$r_0 = r^+ + r^-$ = (distancia interiónica) = 2.814×10^{-10} m

z^+ y z^- = cargas catión y anión

$N_A = 6.023 \times 10^{23}$

e carga del e = 1.60218×10^{-19} C

$\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12}$ C²/Jm

$$U_B = 107.89 \text{ kJ/mol}$$

Configuración electrónica del ion	Ejemplo	n
[He]	$\text{Li}^+, \text{Be}^{2+}$	5
[Ne]	$\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{F}^-, \text{O}^{2-}$	7
[Ar]	$\text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{S}^{2-}$	9
[Kr]	$\text{Rb}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{Br}^-$	10
[Xe]	$\text{Cs}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{I}^-$	12

ión tipo	Ej	n
He-He	LiH	5
Ne-Ne	NaF, MgO	7
*	NaCl	8
Ar-Ar	KCl, CaS, CuCl	9
Kr-Kr	RbBr, AgBr	10
Xe-Xe	CsI	12

$$n = \frac{1}{2} (n_c + n_a)$$

* promedio

Ec. de Born- Landé

$$U_o = U_c + U_B$$

$$U_o = - \frac{N_A z^+ z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r_o} + \frac{N_A B}{r_o^n}$$

$$U_o = - \frac{N_A z^+ z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r_o} + \frac{N_A z^+ z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 n r_o}$$

factorizando:

$$U_o = - \frac{N_A z^+ z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

A = constante de Madelung

n = exponente de Born

$r_o = r^+ + r^- =$ (distancia interiónica)

z^+ y z^- = cargas catión y anión

$N_A = 6.023 \times 10^{23}$

e carga del e = 1.60218×10^{-19} C

$\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12}$ C²/Jm

$$U_B = \frac{N_A B}{e^{(-r/\rho)}}$$

Born-Mayer

$$U = - \frac{N_A A z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_o} \left(1 - \frac{\rho}{r_o}\right)$$

U_0 para el NaCl según Born-landé

A constante de Madelung = 1.748

n exponente de Born = 8

$r^+ + r^-$ (distancia interiónica) = $2.814 \times 10^{-10} \text{ m}$

z^+ y z^- = 1

$N_A = 6.023 \times 10^{23}$

e carga del e = $1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$

$\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$

$$U_0 = - \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} (1) (1) (1.60218 \times 10^{-19} \text{ C})^2 (1.748)}{4\pi (8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}) (2.814 \times 10^{-10} \text{ m})} \left(1 - \frac{1}{8}\right)$$

$$U_0 = - \frac{2.70257 \times 10^{-14}}{3.1309 \times 10^{-20}} \left(\frac{7}{8}\right) \frac{\text{C}^2/\text{mol}}{(\text{C}^2/\text{Jm}) \text{ m}} \rightarrow \text{J/mol}$$

$$U_0 = -863192.692 \text{ (7/8)}$$

$$U_0 = -755293.60 \text{ J/mol} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = -755.29 \text{ kJ/mol}$$

$$U_c = -863.19 \text{ kJ/mol} \quad U_B = \frac{863.19}{8} = 107.89 \text{ kJ/mol}$$

U_0 para el NaCl

$U_c =$

-863.19

$\Delta H^\circ_{\text{red}}$

-788 kJ/mol

100%

109.5%

Ec Born-Landé

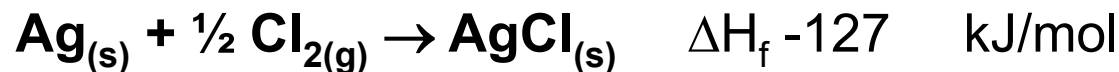
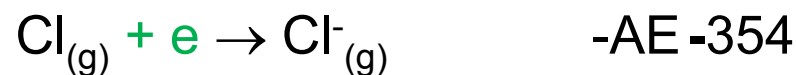
$(U_c + U_B)$ -755.3 kJ/mol

95.85%

Tabla 4.10. Comparación de las entalpías de red experimentales y teóricas de haluros, en kJ/mol

Compuesto	LiF	NaF	KF	LiI	NaI	KI	MgBr₂	MgI₂	MnBr₂	MnI₂
Entalpía de red experimental	1046	929	826	759	700	645	2395	2315	2441	2382
Entalpía de red teórica	1032	901	790	709	672	622	2140	1985	2177	2010
Diferencia, en porcentaje	1,3%	3,0%	4,3%	6,6%	4,0%	3,6%	11%	14%	15%	16%

AgCl



$$\Delta H^{\circ}_{\text{red}} = \Delta H_f - (\Delta H_{\text{atm}}^{\text{Ag}} + \text{EI} + \Delta H_{\text{atm}}^{\text{Cl}} + \text{AE}) = -910.8 \text{ kJ/mol}$$

el AgCl es un cristal con estructura de NaCl

$$U_o = U_c + U_B$$

$$U_o = - \frac{N_A z^+ z e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r_0} (1 - 1/n)$$

$$U_o = - \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} (1) (1) (1.60218 \times 10^{-19} \text{ C})^2 (1.748)}{4\pi (8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}) (2.96 \times 10^{-10} \text{ m})} (1 - 1/9)$$

$$4\pi (8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}) (2.96 \times 10^{-10} \text{ m})$$

$$U_o = - \frac{2.70257 \times 10^{-14}}{3.2933 \times 10^{-20}} (1 - 1/9) \text{ [J/mol]} \quad \div 1000 \text{ [kJ/mol]}$$

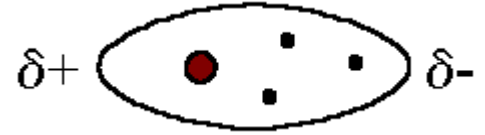
$$3.2933 \times 10^{-20}$$

$$U_c = -820.623 \text{ kJ/mol} \quad U_B = 102.578 \text{ kJ/mol}$$

$$U_o = -718.04 \text{ [kJ/mol]}$$

Ec Born-Lande

U_L Energía de London



- Las expresiones de Born-Landé y Born- Mayer no toman en cuenta las fuerzas atractivas de London.

$$U = - \frac{N_A z^+ z e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r_0} (1 - 1/n) - \underbrace{N_A \frac{C}{r^6} - N_A \frac{D}{r^8}}_{\text{Energía de London (U}_L\text{)}}$$

Donde : $\frac{C}{r^6}$ Componente de las fuerzas de dispersión
dipolo-dipolo inducido

$\frac{D}{r^8}$ Componente de las fuerzas de dispersión
dipolo- cuadrupolo inducido

Cálculo del valor de la constante C

J. E. Mayer (1933)

Para un par de iones M^+X^-

$$C_{cristal} = kC_{+-} + k\frac{1}{2}(C_{++} + C_{--})$$

$$C_{+-} = \frac{3}{2} \frac{E_1 E_2}{(E_1 + E_2)} \alpha_1 \alpha_2$$

$$C_{++} = \frac{3}{4} E_+ \alpha_+^2$$

$$C_{--} = \frac{3}{4} E_- \alpha_-^2$$

$$C_{+-} = \frac{3}{2} \frac{E_1 E_2}{(E_1 + E_2)} \alpha_1 \alpha_2 \quad C_{++} = \frac{3}{4} E_+ \alpha_+^2 \quad C_{--} = \frac{3}{4} E_- \alpha_-^2$$

Donde:

α_1 y α_2 es la polarizabilidad de cada ión,

E_1 y E_2 son las energías características de los dos iones

La energía característica teóricamente esta dada por $h\nu$, donde ν es la frecuencia de absorción máxima en el ultravioleta del ión en el cristal.

Sin embargo, en la práctica se utilizan solo aproximaciones de éstas energías.

Para el AgCl

Datos:

Polarizabilidad

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = 1.72 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \text{ (Calculados por Pauling)}$$

$$\alpha_{\text{Cl}^-} = 3.45 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

Energía característica

$$E^+ = 3.10 \times 10^{-18} \text{ J / par (El 90 \% del 2º potencial de ionización = 21.48 eV)}$$

$$E^- = 1.56 \times 10^{-18} \text{ J / par (Calculado del espectro de absorción UV)}$$

$$r_0 = 2.772 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$C_{+-} = 9.2 \times 10^{-78} \text{ J m}^6 / \text{molécula}$$

$$C_{++} = 6.9 \times 10^{-78} \text{ J m}^6 / \text{molécula}$$

$$C_{--} = 13.9 \times 10^{-78} \text{ J m}^6 / \text{molécula}$$

$$C_{\text{cristal}} = 79.5 \times 10^{-78} \text{ J m}^6 / \text{par}$$

Entonces:

$$-\frac{C}{r_0^6} \underline{N_A} = -0.175 \times 10^{-18} \underline{N_A} \text{ J/mol} = -1.09 \text{ eV } \underline{N_A} = -105.5 \text{ kJ/mol}$$

dipolo-cuadrupolo **D**

De manera general, la contribución de la interacción dipolo-cuadrupolo corresponde al **10-20 %** del valor de la interacción dipolo-dipolo.

Interacción dipolo-cuadrupolo $-\frac{D}{r^8}N_A =$



Entonces, la energía total de dispersión de London para el AgCl es :

$$U_L = -106 \text{ kJ / mol} - 19 \text{ kJ / mol} = -125 \text{ kJ/mol}$$

$$U_L = -N_A \frac{C}{r^6} - N_A \frac{D}{r^8}$$

el **AgCl** es un cristal con estructura de NaCl

$$U_o = U_c + U_B + U_L$$

$$U_o = - \frac{N_A z^+ z e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r_0} (1 - 1/n) - \left[N_A \frac{C}{r^6} - N_A \frac{D}{r^8} \right]$$

$$U_o = - \frac{6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} (1) (1) (1.60218 \times 10^{-19} \text{ C})^2 (1.748) (1 - 1/8)}{4\pi (8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}) (2.96 \times 10^{-10} \text{ m})} - 125 \text{ [kJ/mol]}$$

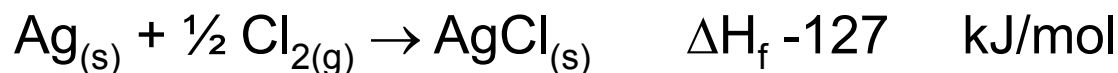
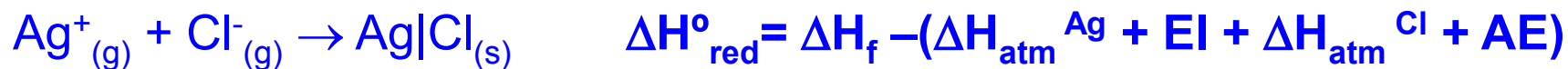
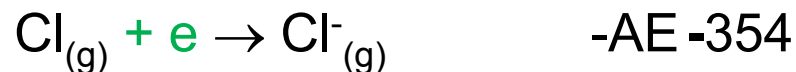
$$U_o = - \frac{2.70257 \times 10^{-14}}{3.2933 \times 10^{-20}} (1 - 1/8) \text{ [J/mol]} - 125 \text{ [KJ/mol]}$$

$$3.2933 \times 10^{-20}$$

$$U_c = - 820.626 \text{ kJ/mol } U_B = 102.578 \text{ kJ/mol}$$

$$U_o = -718.04 \text{ [KJ/mol]} - 125 \text{ [kJ/mol]} = - 843.04 \text{ kJ/mol}$$


Ec Born-Lande



$$\Delta H^{\circ}_{\text{red}} = -910.8$$

Ec Born-Lande	Ec Born-Lande + U_L	$\Delta H^{\circ}_{\text{red}}$
---------------	-----------------------	---------------------------------

-718.04 KJ/mol	-843.04 KJ/mol	-910.8
----------------	----------------	--------

78.8%	95.6%	100%
-------	-------	------

Factores que provocan el aumento en la energía de London

- Un alto número de coordinación.
- Una distancia internuclear pequeña.
- Iones con altos valores de polarizabilidad.

Polarizabilidad

$\times 10^{-30} \text{ m}^3$

α^+

Li ⁺	Be ²⁺	Cu ⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺
0.029	0.008	0.43	0.29	0.054
Na ⁺	Mg ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Ga ³⁺
0.18	0.094	1.72	1.09	0.2
K ⁺	Ca ²⁺	Au ⁺	Hg ²⁺	In ³⁺
0.84	0.47	1.88	1.25	0.73
Rb ⁺	Sr ²⁺			Tl ³⁺
1.42	0.86			0.87
Cs ⁺	Ba ²⁺			
2.44	1.56			

α

H ⁻	F ⁻	O ²⁻
10.2	1.05	3.92
	Cl ⁻	S ²⁻
	3.69	10.3
	Br ⁻	Se ²⁻
	4.81	10.6
	I ⁻	Te ²⁻
	7.16	14.1

Energía de punto cero (U_Z)

La U a $T = 0\text{K}$

donde persisten las vibraciones de la red
(frecuencia de Debye)

$$U_Z = N_A \frac{1}{2} h\nu_{\text{max}}$$

Componentes de la energía de red (kJ/mol)

Compuesto	U_0 (calc)	U_C	U_B	U_L	U_Z	$\Delta_{\text{H}} 298$ (ciclo Born)
NaCl	-772	-863	108	-25	8	-788
CsI	-580	-619	90	-54	3	-602
AgI	-795	-808	138	-128	3	-891
CuBr	-870	-925	114	-64	4	-977
AgCl	-840	-820	102.6	-125	3	-910.8

NaCl -772 es del 97.9%

CsI -580 es del 96.4 %

AgI -795 es del 89.2%

CuBr -870 es del 89 %

AgCl -840 es del 92.2%

Simplificando la Ec de Born-Lande

$$U_0 = - \frac{N_A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 (r_0)} (1-1/n)$$

$$U_0 = - 1.39 \times 10^{-4} \frac{A z^+ z^-}{(r^+ + r^-)} (1-1/n) \quad (\text{J m/mol}) \quad r^+ + r^- \text{ (distancia interiónica, m)}$$

$$1\text{pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m} = 10^{-2} \text{ \AA}$$

$$U_0 = - 1.39 \times 10^5 \frac{A z^+ z^-}{(r^+ + r^-)} (1-1/n) \quad (\text{kJ pm/mol}) \quad r^+ + r^- \text{ (distancia interiónica, pm)}$$

Ecuación de Kapustinsky

- Usada en casos donde los datos experimentales son escasos para el cálculo de la energía de red.

Principalmente cuando no se conoce el tipo de estructura del cristal.

Común para iones complejos

Ecuación de Kapustinsky

Born-Landé

$$U = -\frac{N_A A Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \longrightarrow U = -\frac{N_A A e^2}{4\pi\epsilon_0} \boxed{\frac{v}{2}} \frac{Z_c Z_a}{r_c + r_a} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Born-Mayer

$$U = -\frac{N_A A z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \longrightarrow U = -\frac{N_A A e^2}{4\pi\epsilon_0} \boxed{\frac{v}{2}} \frac{Z_c Z_a}{r_c + r_a} \left(1 - \frac{\rho}{r_c + r_a}\right)$$

Donde: v es el número de iones en la formula simple,

Z_c y Z_a son las cargas del catión y el anión,

r_c y r_a son los radios iónicos **Pauling o de Goldschmidt**

Generalización de los datos del NaCl a otras estructuras:

$$U = \frac{-N_A A e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{v}{2} \frac{Z_c Z_a}{r_c + r_a} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

- $A \approx A_{\text{NaCl}} = 1.74756$

- $r_0 \approx r_c + r_a$ nm

- $n \approx 8$

$$v/2 = 2/2 = 1$$

- $\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0}$

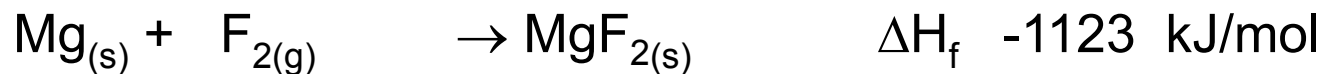
$$U = -108v \frac{Z_c Z_a}{r_c + r_a}$$

Ejemplo : MgF_2

Del ciclo de Born-Haber

kJ/mol

$\text{Mg}_{(s)}$	$\rightarrow$	ΔH_{atm}	149	
	$\rightarrow$	$\text{EI}_1 + \text{EI}_2$	737.5 y 1450	
$\text{F}_{2(g)}$	$\rightarrow$	$2\Delta H_{\text{atm}}$	79	X2
	$\rightarrow$	-2AE	-339	X2
	$\rightarrow$	$\Delta H_{\text{red}}^\circ =$		-2939.5



Ejemplo : MgF_2

Ecuación de Born-Landé

$$U = \frac{N_A A z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$U_0 = - 1.39 \times 10^{-4} \quad \underline{A z^+ z^-} \quad (1 - 1/n) \text{ J/mol}$$

$$(r^+ + r^-) \text{ (m)}$$

* MgF_2 tiene estructura de rutilo (hex comp, tetragonal), la constante de Madelung $A = 2.408$

*Distancia internuclear o $r_0 = r^+ + r^-$

Mg^{2+} , (6, 86 pm) F^- (3, 116 pm) = 202 pm

0.202 nm y 2.02×10^{-10} m

* $z = 1, 2$

$$U = -2899.6 \text{ kJ/mol}$$

* $n = 8$

$$U_c = -3313.9 \text{ kJ/mol y } U_B = 414.2$$

98.6%

$\Delta H_{\text{red}}^\circ = -2939.5$

Ecuación de Kapustinsky

$$U = -108v \frac{Z_c Z_a}{r_c + r_a}$$

* $Z_c = +2, Z_a = -1$

* $v = 3$

• $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.078 \text{ nm}, r_{\text{F}^-} = 0.133 \text{ nm}$

• 0.211 nm

$$U = -3071.09 \text{ kJ/mol}$$

100%

104.5%

Radio termodinámico

¿Cómo saber cual es el radio de un ión poliatómico?

O ¿cuanta energía requiere la formación de un ión poliatómico?

Sean dos compuestos $A = \text{Na}_2\text{SO}_4$ y $B = \text{K}_2\text{SO}_4$ para los cuales se conocen sus ΔH_f° y los radios iónicos de los cationes son conocidos:

$$U_A - U_B = [\Delta H_f^\circ(\text{NaSO}_4) - \Delta H_f^\circ(\text{K}_2\text{SO}_4)] - [2 \Delta H_f^\circ \text{Na}^+_{(g)} - 2 \Delta H_f^\circ \text{K}^+_{(g)}]$$

Al evaluar la diferencia en la energía de red es posible sustituir en la ecuación de Kapustinsky y tener como única incógnita el radio del anión. Los radios obtenidos mediante este tratamiento se conocen como **radios termodinámicos**.

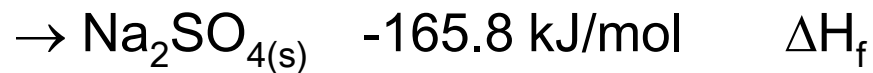
kJ/mol

$$\left\{ 2\Delta H^\circ(\text{Na}^+) \ 1220 \right\}$$

¿Proceso real?

$$\Delta E_{1+2}(\text{SO}_4^{-2}) = ? \left\{ \Delta H^\circ(\text{SO}_4^{-2}) ??? \right\}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{red}}$$



$$\underline{\Delta H}_{\text{red Na}_2\text{SO}_4} = \Delta H_f - 2\Delta H^\circ(\text{Na}^+) - \Delta H^\circ(\text{SO}_4^{-2}) = -1385.8 - \Delta H^\circ(\text{SO}_4^{-2})$$

kJ/mol

$$\left\{ 2\Delta H^\circ(\text{K}^+) \ 1028 \right\}$$

¿Proceso real?

$$\Delta E_{1+2(\text{SO}_4^{-2})} = ? \left\{ \Delta H^\circ(\text{SO}_4^{-2}) ??? \right\}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{red}}$$



$$\underline{\Delta H}_{\text{red K}_2\text{SO}_4} = \Delta H_f - 2\Delta H^\circ(\text{K}^+) - \Delta H^\circ(\text{SO}_4^{-2}) = -1199.8 - \Delta H^\circ(\text{SO}_4^{-2})$$

$$\underline{\Delta H}_{\text{red Na}_2\text{SO}_4} = \Delta H_f - 2\Delta H^\circ (\text{Na}^+) - \Delta H^\circ (\text{SO}_4^{-2}) = -1385.8 - \Delta H^\circ (\text{SO}_4^{-2})$$

$$\underline{\Delta H}_{\text{red K}_2\text{SO}_4} = \Delta H_f - 2\Delta H^\circ (\text{K}^+) - \Delta H^\circ (\text{SO}_4^{-2}) = -1199.8 - \Delta H^\circ (\text{SO}_4^{-2})$$

$$\underline{\Delta H}_{\text{K}_2\text{SO}_4} - \underline{\Delta H}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} =$$

$$r_{(\text{Na}^+)} = 116 \text{ pm} = 0.116 \text{ nm} \quad r_{(\text{K}^+)} = 152 \text{ pm} = 0.152 \text{ nm}$$

Regla de los radios

Aproximación para predecir el # de coordinación de los iones.

La razón de $R = r^+ / r^-$ da una guía de cuantos cationes pueden acomodarse alrededor de un anión.

# coordinación	4	td	debajo de 0.414
6	oct		entre 0.414 y 0.732
8	cúbico		entre 0.732 y 1
12	dodecaedro	1	

Se asumen esferas duras por lo que pueden $\exists$ desviaciones importantes,

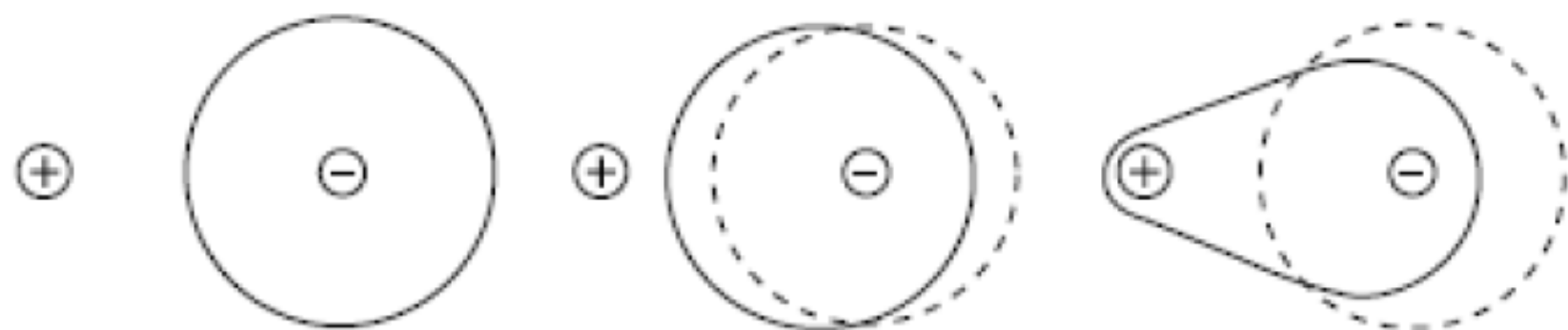
Ej. ZnS 0.52 pero es #4

Reglas de FAJAN'S – grado de ionicidad y poder polarizante

Grado de ionicidad depende del poder polarizante (PP) del catión y de la polarizabilidad (P) de anión

Para un catión A^{n+} PP será $\propto ne / (4/3 \pi r_A^3)$

Para un anión B^{m-} P será $\propto me \cdot (4/3 \pi r_B^3)$



Reglas de Fajans

- **Cuanto más polarizante es el catión, mayor será el carácter covalente del enlace.** El carácter covalente se incrementa al decrecer el tamaño del Catión y/o incrementarse la carga del mismo
- **Cuanto más polarizable es el anión, mayor el carácter covalente,** que se incrementa al incrementarse el tamaño y/o la carga del anión
- **La polarización del enlace** (y por lo tanto el carácter covalente) **aumenta cuando el catión no tiene configuración de gas noble.** Esto se da en los metales de transición (grupos 3 - 12) y en el bloque f debido a que los cationes son más polarizantes que los que tienen conf. de gas noble.
- Ej. El Hg^{2+} es más polarizante que el Ca^{2+} siendo que tienen prácticamente el mismo radio (102 y 100 pm respectivamente)

Ejemplo NaX

	F	Cl	Br	I	kJ/mol

					$\Delta H_{\text{atm}}^{\circ} \text{Na}$
--	--	--	--	--	---

					EI
--	--	--	--	--	----

					$\Delta H_{\text{atm}}^{\circ} \text{X}$
					-AE

					$\Delta H_{\text{red}}^{\circ}$
--	--	--	--	--	---------------------------------

	-569	-410	-360	-288	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$
--	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------------------------

Terms, $\Delta H_{298}^{\circ}/(\text{kJ mol}^{-1})$, contributing to the enthalpies of formation of the sodium halides NaX.

	F	Cl	Br	I
$\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na(g)}$	108	108	108	108
$\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}$	502	502	502	502
$\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}$ $= \Delta H_f^{\circ}, \text{Na}^+(\text{g})$	610	610	610	610
$\frac{1}{2}\text{X}_2 \text{ (standard state)} \rightarrow \frac{1}{2}\text{X}_2(\text{g})$	0	0	15	31
$\frac{1}{2}\text{X}_2(\text{g}) \rightarrow \text{X}(\text{g})$	79	121	97	75
$\text{X}(\text{g}) + \text{e} \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$	-339	-354	-330	-301
$\frac{1}{2}\text{X}_2 \text{ (standard state)} + \text{e} \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$ $= \Delta H_f^{\circ}, \text{X}^-(\text{g})$	-260	-233	-218	-195
$\text{Na}^+(\text{g}) + \text{X}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaX(s)}$ $= \Delta H_{\text{lattice}}^{\circ}$	-919	-787	-752	-703
$\text{Na(s)} + \frac{1}{2}\text{X}_2 \text{ (standard state)} \rightarrow$ $\text{NaX(s)} = \Delta H_f^{\circ}, \text{Na}^+(\text{g})$ $+ \Delta H_f^{\circ}, \text{X}^-(\text{g}) + \Delta H_{\text{lattice}}^{\circ}$	-569	-410	-360	-288

106

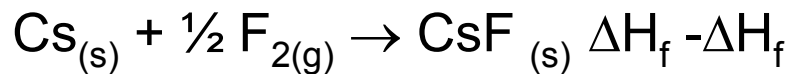
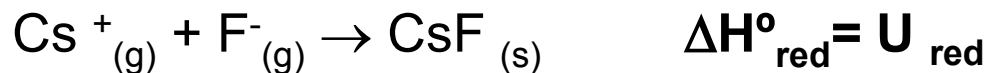
Ejemplo MI

	Li	Na	K	Rb	Cs	kJ/mol
	161	108	90	82	78	$\Delta H_{\text{atm}}^{\circ} \text{ M}$
	526	502	424	408	381	EI
	106	106	106	106	106	$\Delta H_{\text{atm}}^{\circ} \text{ I}$
	-301	-301	-301	-301	-301	-AE
						$\Delta H_{\text{red}}^{\circ}$
	-271	-288	-328	-329	-337	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$

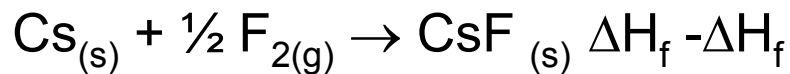
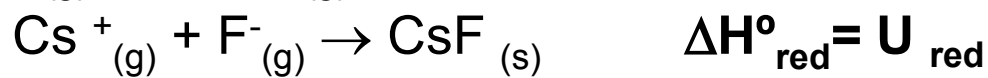


Table 22 Thermodynamic Data for Alkali Metal Halides at 298 K

	$\Delta G_f^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H_f^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$T \Delta S_f^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
LiF	-584	-612	-28
LiCl	-384	-409	-25
LiBr	-340	-350	-10.5
LiI	-268	-271	-3.3
NaF	-541	-569	-28
NaCl	-384	-411	-27
NaBr	-348	-360	-12.1
NaI	-282	-288	-5.4
KF	-533	-563	-30
KCl	-408	-436	-28
KBr	-379	-392	-13.0
KI	-322	-328	-5.4
RbF	-520	-549	-30
RbCl	-405	-430	-26
RbBr	-378	-389	-10.9
RbI	-326	-328	-5.4
CsF	-500	-531	-31
CsCl	-404	-433	-29
CsBr	-383	-395	-11.3
CsI	-333	-337	-3.3



$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{atm}}^{\text{Na}} + EI + \Delta H_{\text{atm}}^{\text{Cl}} + AE + U_{\text{red}} = -531 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f$$

$$\Delta S_f = S^\circ_{\text{productos}} - S^\circ_{\text{reactivos}}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\Delta S_f = S^\circ_{298} \text{ CsF(s)} - S^\circ_{298} \text{ Cs(s)} - \frac{1}{2} S^\circ_{298} \text{ F}_2$$

Entropía de los elementos, a partir de sus estados estándar (por elemento) a 298 K (J/Kmol)

	H 65.3	131															He 126
Li 28.2	Be 9.5	B 5.9											C 5.7	N 95.8	O 102.5	F 101.4	Ne 146.5
Na 51.2	Mg 32.7	Al 28.3											Si 18.9	P 44	S 31.9	Cl 111.5	Ar 154.6
																223	
K 64.2	Ca 41.6	Sc 38	Ti 30.5	V 29.3	Cr 23.8	Mn 32.0	Fe 27.2	Co 30.0	Ni 30.0	Cu 33.3	Zn 41.6	Ga 41	Ge 42	As 35	Se 42.4	Br 76	Kr 163.9
Rb 76	Sr 52	Y 44	Zr 39.0	Nb 36.5	Mo 28.6	Tc	Ru 29	Rh 32	Pd 37.8	Ag 42.7	Cd 51.8	In 58	Sn 51.4	Sb 45.7	Te 49.7	I 58.1	Xe 170
Cs 84.3	Ba 67	La 57	Hf 45.6	Ta 41.5	W 33.5	Re 37	Os 33	Ir 36	Pt 41.6	Au 47.4	Hg 76.0	Tl 64.2	Pb 64.8	Bi 56	Po	At	Rn 176
Fr	Ra	Ac	Th 53.4	Pa	U 50.3												

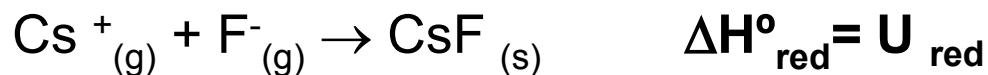
Table 26 Entropy Contributions in Solid Compounds at 298 K, $S/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$

of metals

Li	Be													
15	18													
Na	Mg	Al												
31	32	33												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
38	39	41	41	42	43	43	44	44	44	45	46	47	47	47.9
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
50	50	50	51	51	51	52	52	52	53	54	54	54	55	55
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
57	57	58	62	62	63	63	63	64	64	64	64	64	65	65

of negative ions

	Charge on cation			
	1+	2+	3+	4+
F ⁻	23	20	17	21
Cl ⁻	42	34	29	34
Br ⁻	54	46	38	42
I	61	57	52	54
O ²⁻	10	2	2	4
S ²⁻	34	21	5	10
Se ²⁻	67	48	33	
Te ²⁻	69	51	38	
OH ⁻	21	19	13	
CN ⁻	30	25		
NO ₂ ⁻	74	63		
NO ₃ ⁻	91	74	63	59
CO ₃ ²⁻	64	48	33	
HCO ₃ ⁻	73	54	42	
C ₂ O ₄ ²⁻	92	74	59	
ClO ₃ ⁻	104	84		
ClO ₄ ⁻	109	92		
BrO ₃ ⁻	111	96	79	
IO ₃ ⁻	107	92		
MnO ₄ ⁻	133	117		
SO ₃ ²⁻	79	62	46	
SO ₄ ²⁻	92	72	57	50
CrO ₄ ²⁻	110	88		
PO ₄ ³⁻	100	71	50	



$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f$$

$$\Delta S_f = S^{\circ}_{\text{productos}} - S^{\circ}_{\text{reactivos}}$$

$$\Delta S_f = S^{\circ}_{298} \text{CsF(s)} - S^{\circ}_{298} \text{Cs(s)} - \frac{1}{2} S^{\circ}_{298} \text{F}_2$$

$$\Delta S_f = 80 - 84 - 101 \text{ J/Kmol}$$

$$\Delta S_f = -105 \text{ J/Kmol} \quad \times 1 \text{ kJ/1000J} \quad \text{o bien}$$

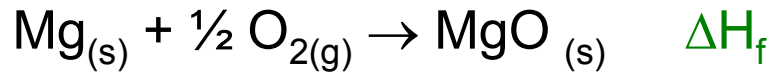
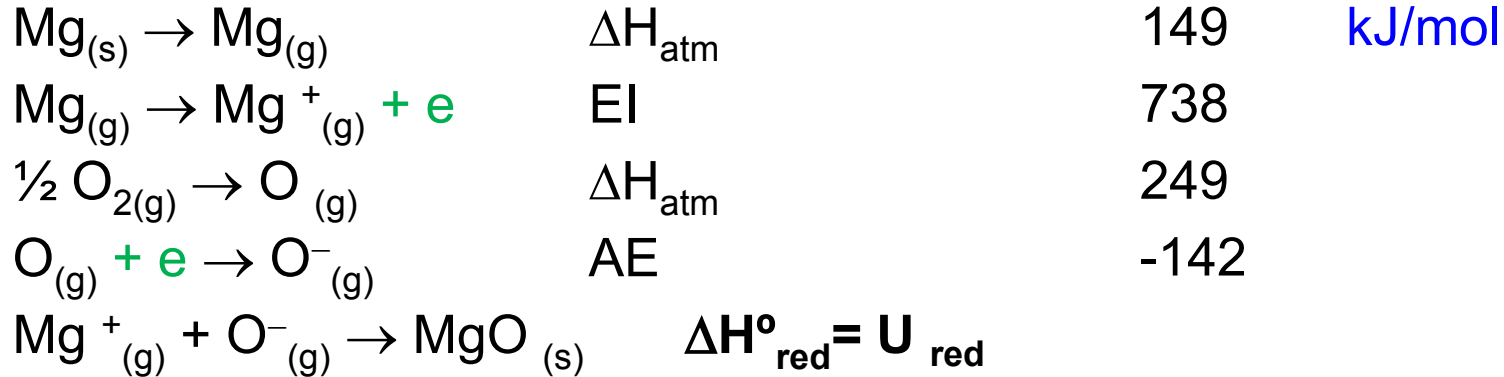
$$\Delta G_f = \frac{-531 - 298(-105)}{1000} \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_f = -531 + 31.3 = -499.7 \text{ kJ/mol}$$

¿Por que el óxido de magnesio no es Mg^+O^-
 si podrían ahorrarse el gasto de la **2ª EI del Mg** y la **2ª AE del O**?

$\text{Mg}_{(s)} \rightarrow \text{Mg}_{(g)}$	ΔH_{atm}	149	kJ/mol
$\text{Mg}_{(g)} \rightarrow \text{Mg}^+_{(g)} + e$	EI_1	738	
$\text{Mg}^+_{(g)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}_{(g)} + e$	EI_2	1450	Extra
$\frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{O}_{(g)}$	ΔH_{atm}	249	GASTO
$\text{O}_{(g)} + e \rightarrow \text{O}^-_{(g)}$	AE_1	-142	De ENERGÍA
$\text{O}^-_{(g)} + e \rightarrow \text{O}^{2-}_{(g)}$	AE_2	+844	
$\text{Mg}^{2+}_{(g)} + \text{O}^{2-}_{(g)} \rightarrow \text{MgO}_{(s)}$	$\Delta H^\circ_{\text{red}} =$		
$\text{Mg}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{MgO}_{(s)}$	ΔH_f	-610	

¿Por que el oxido de magnesio no es Mg^+O^-
 si podrían ahorrarse el gasto de la 2ª EI del Mg y la 2ª AE del O?



Para estimar los radios Mg^+
 Debe estar entre el del Li^+ (90pm) y el Mg^{+2} (86pm)
 y para el O^-
 debe estar entre el del Cl^- (167pm) y O^{2-} (126pm)
 Por lo tanto $r_c + r_a = 0.257$ a 0.212 nm

$$U = -108v \frac{Z_c Z_a}{r_c + r_a}$$

¿Por que los halogenuros de Na no son $\text{Na}^{2+}\text{X}_2^-$,
 sí como en los alcalino-terreos una carga más alta
 podrían generar una $\Delta H^\circ_{\text{red}}$ más negativa?

$$\Delta H_{\text{atm}}$$

$$\text{EI}_1$$

$$\text{EI}_2 = 4567$$

$$\Delta H_{\text{atm}}$$

$$\text{AE}_1$$

$$\Delta H^\circ_{\text{red}} =$$



Para estimar radios: catión está entre el Ca^{2+} (114pm) y Na^+ 116 pm

$$r_{\text{catión}} = 0.115 \pm 0.001 \text{ nm}$$

Para el anión está entre Cl^- (0.167nm)