

## Resolución a la Tarea 7. Ciclo de Born Haber

Química Inorgánica I.

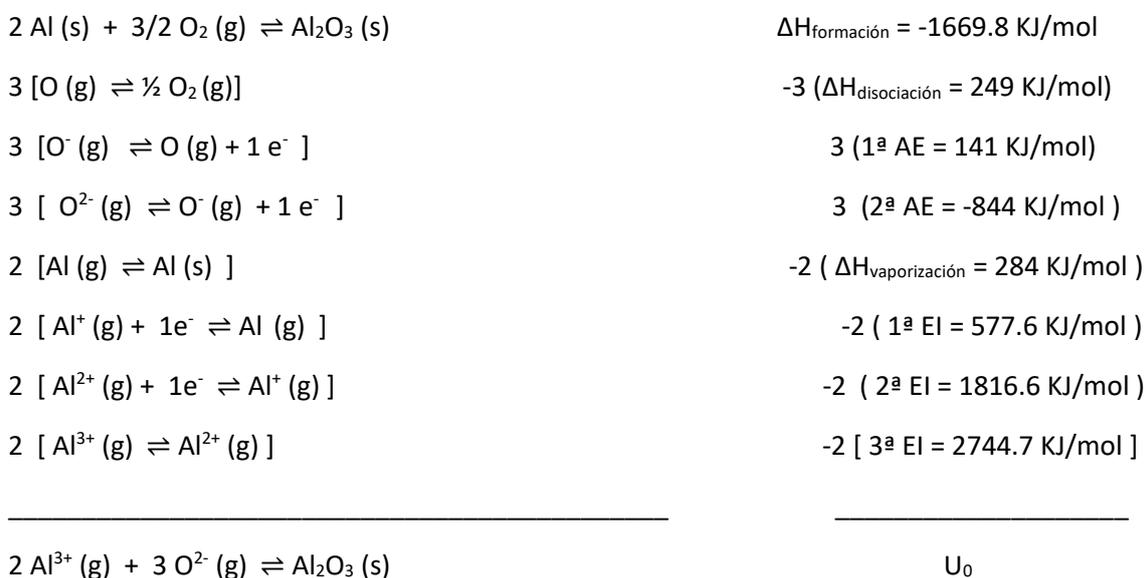
Paulino Guillermo Zerón Espinosa | Miroslava Arronte Morales

1. Ejercicio ejemplo del cálculo de energía de red del óxido de aluminio. ¿Cómo calcular la energía de red mediante el ciclo de Born-Haber?

Datos encontrados en la literatura:



### Ciclo de Born Haber



$$U_0 = -1669.8 + (-3)(249) + (-3)(703) + (-2)(284) + (-2)(5138.9) = -15 \text{ 371.7 KJ/mol}$$

1.2. Calcular la energía de red cristalina con la ecuación de Kapustinskii y comparar con el valor obtenido con el ciclo de Born Haber.  $r(\text{Al}^{3+}) = 67.5 \text{ pm}$ ;  $r(\text{O}^{2-}) = 124 \text{ pm}$ .

$$U_0 = -15 \text{ 448.4 KJ/mol}$$

2. Calcula la entalpía de formación del óxido de cobre(I) mediante ciclo de Born-Haber

Datos encontrados en la literatura:

$\Delta H_{\text{formación}} = ?$		$2 \text{ Cu (s)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O (s)}$
$\Delta H_{\text{disociación}} = 249 \text{ KJ/mol}$		$1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{O (g)}$
$\Delta H_{\text{vaporización}} = 300.4 \text{ KJ/mol}$		$\text{Cu (s)} \rightleftharpoons \text{Cu (g)}$
$1^{\text{a}} \text{ EI} = 745 \text{ KJ/mol}$		$\text{Cu (g)} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ \text{ (g)} + 1\text{e}^-$
$2^{\text{a}} \text{ EI} = 1958 \text{ KJ/mol}$		$\text{Cu}^+ \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} \text{ (g)} + 1\text{e}^-$
$1^{\text{a}} \text{ AE} = 141 \text{ KJ/mol}$		$\text{O}^- \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{O (g)} + 1\text{e}^-$
$2^{\text{a}} \text{ AE} = -844 \text{ KJ/mol}$		$\text{O}^{2-} \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{O}^- \text{ (g)} + 1\text{e}^-$
$r(\text{O}^{2-}) = 124 \text{ pm}$		
$r(\text{Cu}^+) = 77 \text{ pm}$		

$2 \text{ Cu (s)} + 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O (s)}$	$\Delta H_{\text{formación}} = -168.6 \text{ KJ/mol}$
$[\text{O (g)} \rightleftharpoons 1/2 \text{ O}_2 \text{ (g)}]$	$-1(\Delta H_{\text{disociación}} = 249 \text{ KJ/mol})$
$[\text{O}^- \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{O (g)} + 1\text{e}^-]$	$(1^{\text{a}} \text{ AE} = 141 \text{ KJ/mol})$
$[\text{O}^{2-} \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{O}^- \text{ (g)} + 1\text{e}^-]$	$(2^{\text{a}} \text{ AE} = -844 \text{ KJ/mol})$
$2 [\text{Cu (g)} \rightleftharpoons \text{Cu (s)}]$	$-2 (\Delta H_{\text{vaporización}} = 300.4 \text{ KJ/mol})$
$2 [\text{Cu}^+ \text{ (g)} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu (g)}]$	$-2 (1^{\text{a}} \text{ EI} = 745 \text{ KJ/mol})$
<hr/>	
$2 \text{ Cu}^+ \text{ (g)} + \text{O}^{2-} \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O (s)}$	$U_0$

$$U_0 = -168.6 + (-1)(249) + (-1)(703) + (-2)(1045.4) = -2874.2 \text{ KJ/mol}$$

La  $U_0$  que se calcula con la ecuación de Kapustinskii y queda como:

$$U_0 = \frac{120200(3)(+1)(-2)}{201} \left(1 - \frac{34.5}{201}\right) = -2972.2 \text{ KJ/mol}$$

3. Calcula la energía de red cristalina para el cloruro de potasio y fluoruro de calcio. Investigando el libro los valores de entalpía energía de ionización y afinidad electrónica que necesiten.

#### Cloruro de potasio

$\Delta H_{\text{formación}} = -435.9 \text{ KJ/mol}$		$\text{K (s)} + 1/2 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{KCl (s)}$
$\Delta H_{\text{disociación}} = 121.5 \text{ KJ/mol}$		$1/2 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{Cl (g)}$
$\Delta H_{\text{vaporización}} = 89.5 \text{ KJ/mol}$		$\text{K (s)} \rightleftharpoons \text{K (g)}$
$1^{\text{a}} \text{ EI} = 418.8 \text{ KJ/mol}$		$\text{K (g)} \rightleftharpoons \text{K}^+ \text{ (g)} + 1\text{e}^-$



$$U_0 = -435.9 + (-121.5) + (-89.5) + (-418.8) + (349) = \mathbf{-716.7 \text{ KJ/mol}}$$

### Fluoruro de calcio



$$U_0 = -1220 + ((2)(-77)) + (-184) + (-589.7) + (-1145) + ((2)(328)) = \mathbf{-2636.7 \text{ KJ/mol}}$$

4. Ordena de mayor a menor la energía de red cristalina de los halogenuros de sodio.



Cuando se tiene el mismo catión, la energía de red decrece conforme el tamaño del anión incrementa.

5. Relaciona las siguientes energías de red con la especie a la que corresponde:

FeCl <sub>3</sub>	-2631 KJ/mol
FeCl <sub>2</sub>	-5359 KJ/mol
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-14774 KJ/mol

FeCl <sub>3</sub>	-2631 KJ/mol
FeCl <sub>2</sub>	-5359 KJ/mol
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-14774 KJ/mol

La energía de red está directamente proporcional a la carga del catión/anión e inversamente proporcional a la distancia de los átomos de los cationes y aniones.

6. ¿Cuál es la energía de red cristalina del bromuro de magnesio?

Datos:

$$\Delta H_{\text{formación}} = -524 \text{ KJ/mol}$$

Bromo:

$$\Delta H_{\text{vap}} = 31 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{dis}} (1/2 \text{Br}_2) = 96.5 \text{ KJ/mol}$$

$$1^{\text{a}} \text{AE} = -331 \text{ KJ/mol}$$

Magnesio:

$$\Delta H_{\text{vap}} = 148 \text{ KJ/mol}$$

$$1^{\text{a}} \text{EI} = 737 \text{ KJ/mol}$$

$$2^{\text{a}} \text{EI} = 1450 \text{ KJ/mol}$$

$$U_0 = -524 + ((2)(-96.5)) + (-148) + (-737) + (-1450) + ((2)(331)) = \mathbf{-2390 \text{ KJ/mol}}$$

6.1. Calcula la energía de red (Kapustinskii) del bromuro de magnesio y compárala con lo que se obtiene del ciclo de Born – Haber.

$$r(\text{Br}^-) = 182 \text{ pm}; r(\text{Mg}^{2+}) = 86 \text{ pm}$$

$$U_0 = -2345 \text{ KJ/mol}$$

El resultado obtenido por el método de Kapustinskii es cercano al valor experimental por 45 KJ/mol, lo cual es una diferencia despreciable. Lo que nos habla de un buen modelo teórico que no se aleja tanto de lo esperado. Los errores para el óxido de aluminio y la fluorita se encuentran en 77 KJ/mol y 37 KJ/mol respectivamente, por lo que podemos confiar en los valores predichos por Kapustinskii con un error no mayor a los 100 KJ/mol.

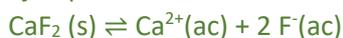
### BONUS

7. Determina la solubilidad molar de los siguientes compuestos y compara la tendencia de solubilidad con la fuerza de la red calculada con Kapustinski.

EJEMPLO:

**CaF<sub>2</sub> pKps = 10.47**

ejemplo de cálculo de solubilidad molar:



$$K_{ps} = |\text{Ca}^{2+}| |\text{F}^-|^2 \quad \dots \text{Al equilibrio} \dots$$

$$S = |\text{Ca}^{2+}| = \frac{1}{2} |\text{F}^-|$$

$$|\text{Ca}^{2+}| = S \quad ; \quad |\text{F}^-| = 2s$$

$$K_{ps} = (s)(2s)^2 \quad \dots \quad 10^{-10.47} = 4s^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{10^{-10.47}}{4}}$$

$$S_{(\text{CaF}_2)} = 2.039 \times 10^{-4} \text{ M} \quad // \quad U_0 = -2600 \text{ KJ/mol}$$

[radio iónico del hidróxido 110 pm]

7.1. AgOH pKps = 7.71

$$S_{(\text{AgOH})} = 1.3964 \times 10^{-4} \text{ M} \quad U_0 = -904.6 \text{ KJ/mol}$$

7.2. Ca(OH)<sub>2</sub> pKps = 5.26

$$S_{(\text{Ca(OH)}_2)} = 1.1117 \times 10^{-2} \text{ M} \quad U_0 = -2684.5 \text{ KJ/mol}$$

7.3. Cu(OH)<sub>2</sub> pKps = 18.59

$$S_{(\text{Cu(OH)}_2)} = 6.3582 \times 10^{-7} \text{ M} \quad U_0 = -3198.0 \text{ KJ/mol}$$

7.4. Pb(OH)<sub>2</sub> pKps = 16.09

$$S_{(\text{Pb(OH)}_2)} = 2.7288 \times 10^{-6} \text{ M} \quad U_0 = -2674.9 \text{ KJ/mol}$$

7.5. Fe(OH)<sub>3</sub> pKps = 38.6

$$S_{(\text{Fe(OH)}_3)} = 9.8211 \times 10^{-11} \text{ M} \quad U_0 = -6617.4 \text{ KJ/mol}$$

	Ca(OH) <sub>2</sub>	AgOH	Pb(OH) <sub>2</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>
S <sub>Molar</sub>	1.11 x 10 <sup>-2</sup>	1.40 x 10 <sup>-4</sup>	2.73 x 10 <sup>-6</sup>	6.36 x 10 <sup>-7</sup>	9.82 x 10 <sup>-11</sup>
U <sub>0</sub> (KJ/mol)	-2684.5	-904.6	-2674.9	-3198.0	-6617.4

La relación entre energía de red y solubilidad no siempre se cumple. Podemos observar que de la plata al hierro tiene un comportamiento de acuerdo con lo esperado; aumenta la energía de red mientras disminuye la solubilidad de la sal. La alta solubilidad del calcio puede ser ocasionada por la energía de solvatación del calcio en agua, la cual debe compensar en parte a la energía que se necesita para disociar la estructura del hidróxido de calcio.

El valor de solubilidad del hidróxido de plata es alto, aunque parezca entrar en la tendencia esperada. La energía de solvatación de la plata (I) es mucho menor que la que existe con los demás metales en el ejercicio y por esta razón presenta una solubilidad más baja que la que se espera.