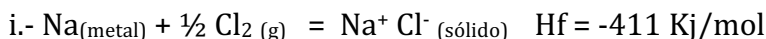


Ciclo de Born – Haber

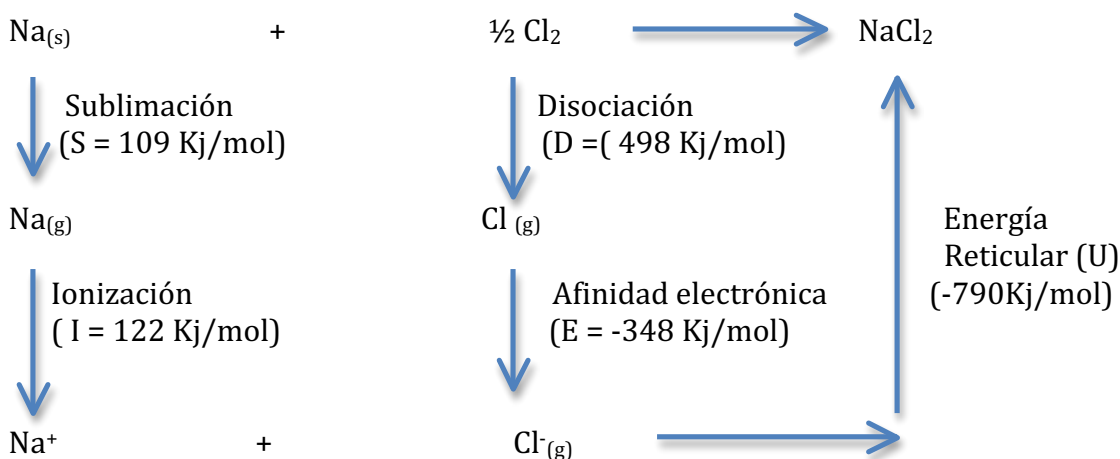
Es un método para descomponer en etapas sencillas de energías conocidas, el cambio energético producido en la formación de un sólido iónico a partir de los elementos que lo constituyen.

Ejemplos:

E1.- En la formación del ClNa, el calor de formación experimental es $H_f = -410,9$ Kj/mol y los pasos serían:



Ciclo:



El Na metálico sólido, tiene que separar sus átomos entre sí, para ello habrá que aportarle la energía de sublimación del Na:



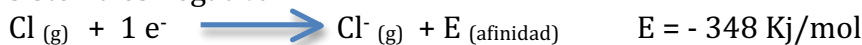
ii.- El $\text{Na}_{(\text{gas})}$ se ioniza, para lo cual hay que comunicarle la energía de ionización del Na :



iii.- El Cloro, no metal, tendrá que romper la molécula (Cl_2) aportando la energía de disociación, que al obtener dos átomos de Cl, la energía será la mitad, es decir disociamos medio mol de Cl_2 para obtener 1 mol de átomos de Cl.

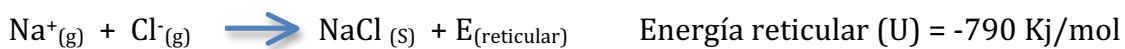


iv.- Posteriormente, aportaremos 1 e^- a cada átomo de Cl, para transformarlo en un ión negativo. Para ello aportaremos la energía de afinidad electrónica – En principio la energía aportada a un sistema es positiva; la energía cedida por el sistema es negativa. –



v.- Como que la energía desprendida al pasar los iones en estado gaseoso a la formación de un sólido cristalino –Energía reticular –.

La energía desprendida no supera a la suministrada; esto es debido a que los iones en estado gaseoso se atraen y hacen que la energía potencial electrónica disminuya.



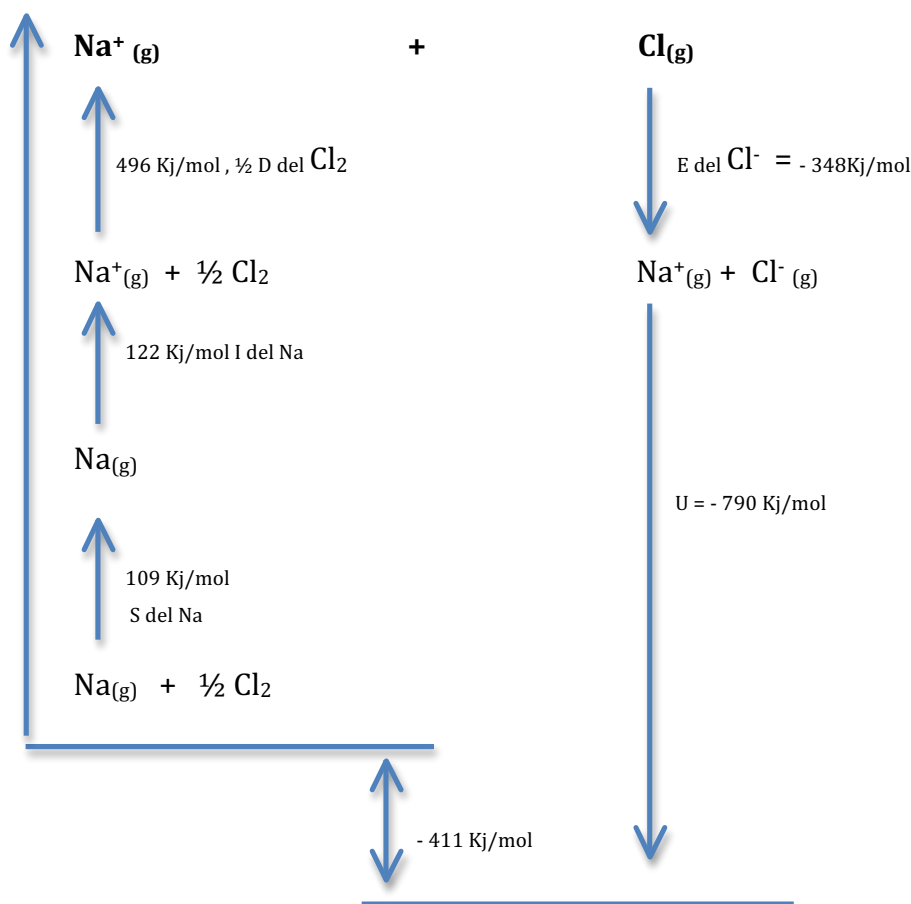
Es decir el balance sería:

$$\Delta E_f = E_{(\text{Sublimación})} + E_{(\text{Ionización})} + \frac{1}{2} E_{(\text{Disociación})} + E_{(\text{Afinidad})} + E_{(\text{Reticular})} \quad \text{Simplificando}$$

$$\Delta E_f = S + I + \frac{1}{2} D + E + U \quad \longrightarrow \quad \Delta E_f = 109 + 496 + 122 - 348 - 790 ;$$

$$\Delta E_f = -411 \text{ Kj/mol}$$

Energías:



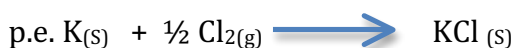
Entalpía de red

La estabilidad de un sólido iónico viene fundamentalmente dada por la fuerza de atracción entre los iones de carga opuesta. La entalpía de red (ΔH_U) mide la estabilidad de una red iónica. Es la entalpía correspondiente al proceso de ruptura en iones gaseosos.

E2.-



La entalpía de formación (ΔH_f) de una sustancia es la correspondiente al proceso de formación de dicha sustancia a partir de los elementos en su forma estable en condiciones normales.



ΔH_S = Entalpía de sublimación 89Kj/mol

ΔH_D = Entalpía de disolución, $\frac{1}{2} 244 = 122$ Kj/mol

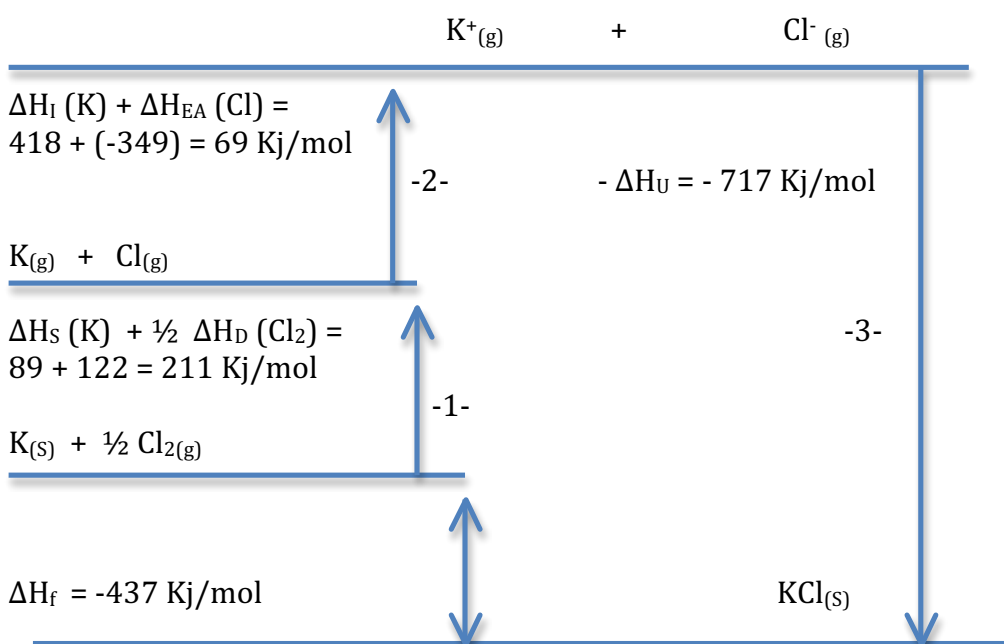
ΔH_I = Entalpía ionización, 418 Kj/mol

ΔH_{EA} = Entalpía de electroafinidad, -349 Kj/mol

ΔH_U = Entalpía de red, - 717 Kj/mol

ΔH_f = Entalpía de formación, -437 Kj/mol

- 1.- Formación de átomos gaseosos a partir de los elementos.
- 2.- Formación de los iones gaseosos a partir de los átomos gaseosos.
- 3.- Formación de la red iónica a partir de los iones gaseosos.



$$\Delta H_f = \Delta H_S (\text{K}) + \frac{1}{2} \Delta H_D (\text{Cl}_2) + \Delta H_I (\text{K}) + \Delta H_{EA} (\text{Cl}) - \Delta H_U$$

E3.-

Entalpía de disolución del LiCl está relacionada con la hidratación y de red:

$\Delta H_H (\text{Li}^+)$ Entalpía de hidratación = -558 Kj/mol

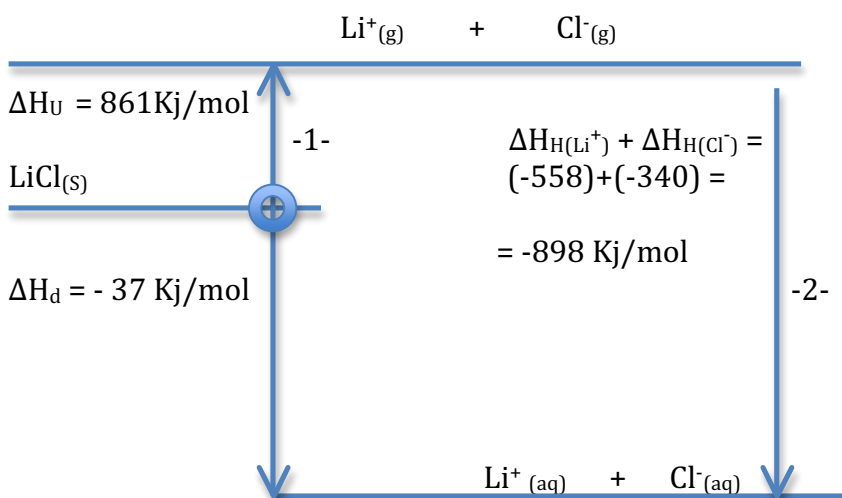
$\Delta H_H (\text{Cl}^-)$ Entalpía de hidratación = -340 Kj/mol

$\Delta H_U (\text{LiCl})$ Entalpía de red = 861 Kj/mol

ΔH_d Entalpía de disolución = - 37 Kj/mol

1.- Ruptura de la red iónica para producir gases

2.- Hidratación de los iones gaseosos



$$\Delta H_d (\text{LiCl}) = \Delta H_H (\text{Li}^+) + \Delta H_H (\text{Cl}^-) + \Delta H_U (\text{LiCl})$$

E4.- Calcular la afinidad electrónica del flúor a partir de los siguientes datos:

$E_{\text{Sub}} (\text{Rb}) = 78 \text{ Kj/mol}$

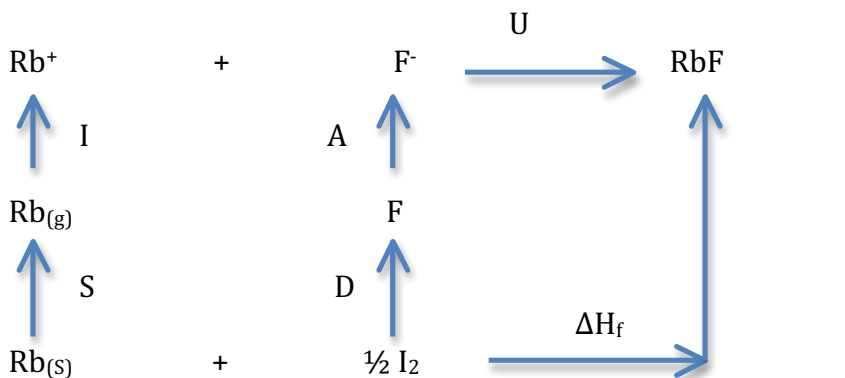
$E_{\text{dis}} (\text{F}_2) = 160 \text{ Kj/mol}$

$E_{\text{ion}} (\text{Rb}) = 402 \text{ Kj/mol}$

$\Delta H_H (\text{RbF}) = -552 \text{ Kj/mol}$

$E_{\text{ret}} (\text{RbF}) = -760 \text{ Kj/mol}$

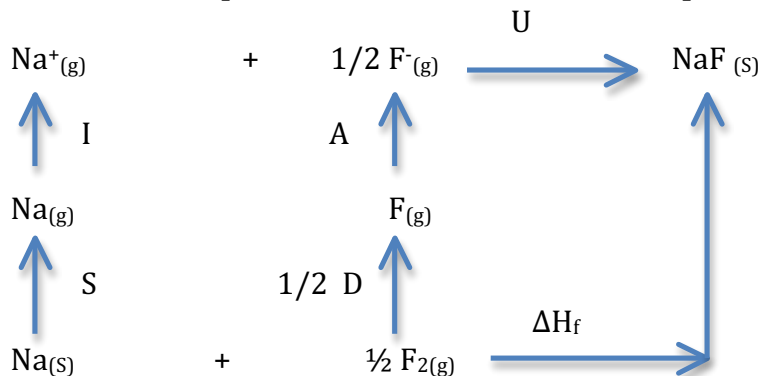
(R: -352 Kj/mol)



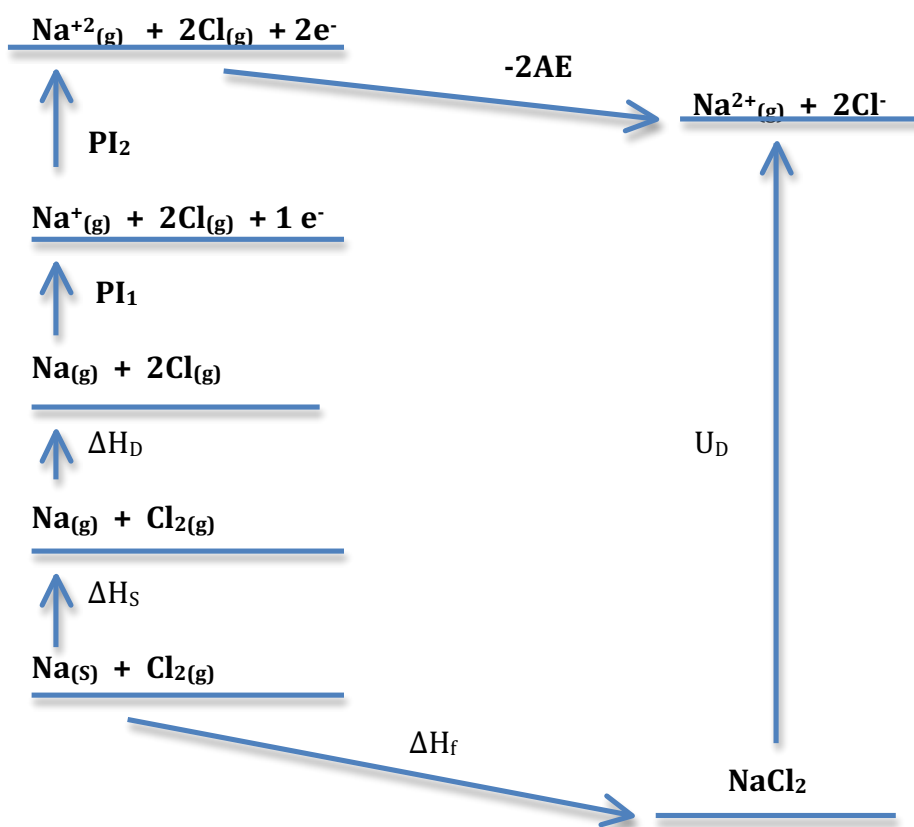
$$\Delta H_H (\text{RbF}) = S + E_{\text{ion}} (\text{Rb}) + \frac{1}{2} E_{\text{dis}} (\text{F}_2) + A + (-U)$$

$$A = -78 - 402 - 80 - 552 + 760 = - 352 \text{ Kj/mol}$$

E5.- Los ciclos para el NaF, KF, LiF serían del tipo:



E6.- Estudiar la espontaneidad de la formación $\text{Na} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NaCl}_2$



$$\Delta H_f = \Delta H_S + \Delta H_D + \text{PI}_1 + \text{PI}_2 - 2\text{AE} + \text{U}_D$$

$$\Delta H_f = 109 + 242 + 500 + 4560 - (2 \times 358) - 2056 \longrightarrow \Delta H_f = 2639 \text{ Kj/mol}$$

Como $\Delta H_f > 0$ y $\Delta S < 0$ (aumenta el orden), la reacción no es espontánea.

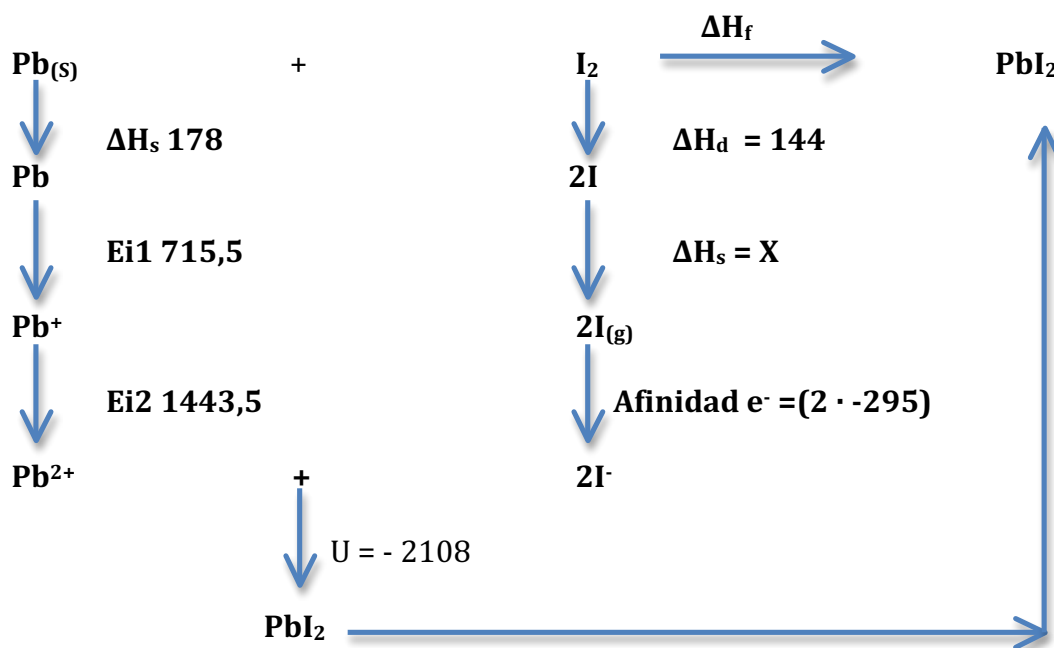
E7.- Determinar la entalpía de sublimación del I a partir de los datos siguientes:

$$\Delta H_d (\text{I}_2) = 144 \text{ Kj/mol}$$

$$\Delta H_s (\text{Pb}) = 178 \text{ Kj/mol}$$

$$\Delta H_f (\text{PbI}_2) = -178 \text{ Kj/mol}$$

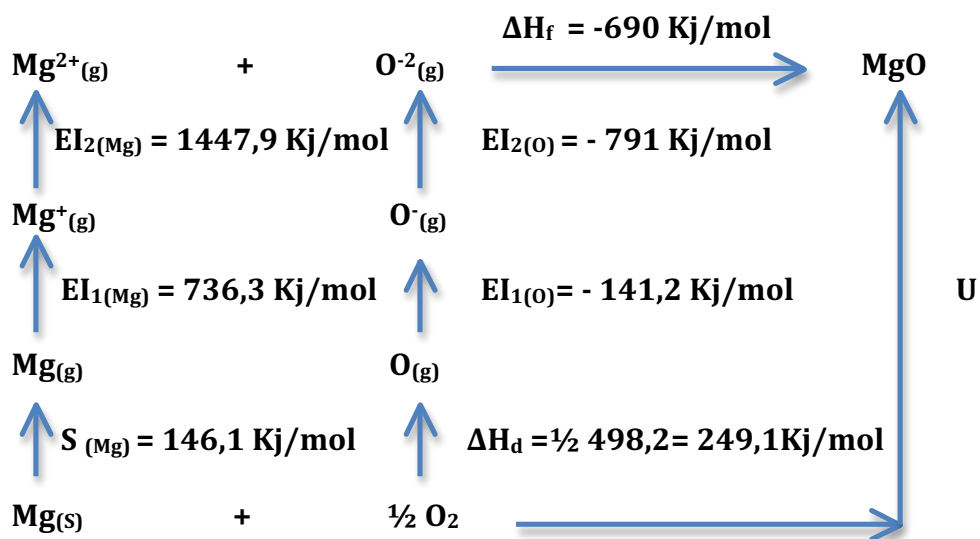
$$\text{Ei1} = 715,5 \text{ Kj/mol}; \text{Ei2} = 1443,5 \text{ Kj/mol}; U = -2108 \text{ Kj/mol}$$



$$\Delta H_f = \Delta H_s + \text{Ei1} + \text{Ei2} + \Delta H_d + 2 \cdot \text{Afinidad } e^- + U \longrightarrow$$

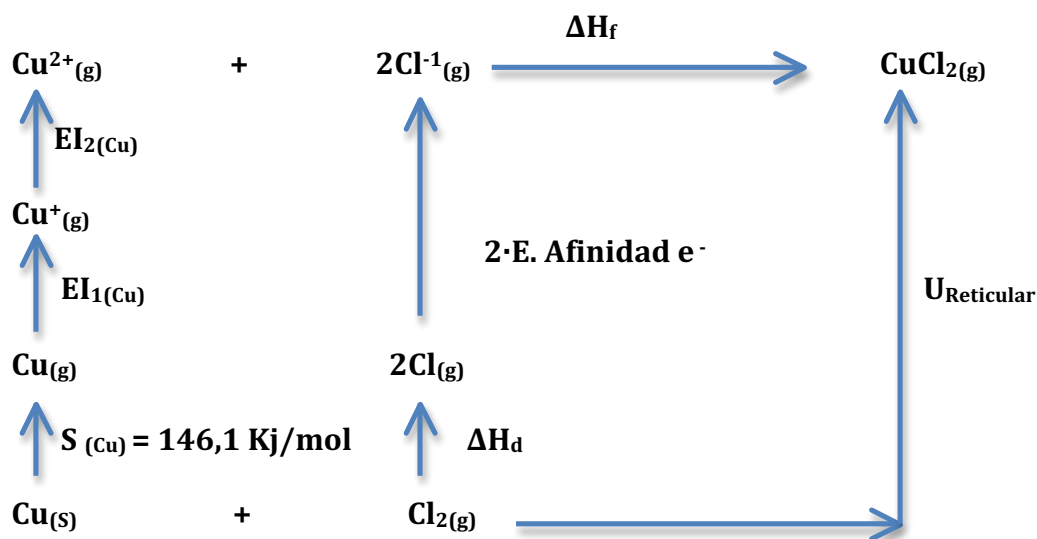
$$-178 = 178 + 715,5 + 1443,5 + 144 + X + 590 - 2108 = 39 \text{ Kj/mol}$$

E8.- Calcular la energía de red en la formación del MgO.



$$-602 = 2330,3 - 141,2 - 791 + U + (498,2 \cdot 1/2) \longrightarrow U = 2249,2 \text{ Kj/mol}$$

E9.- Ciclo de Born – Haber para el CuCl₂ :



$$U_{\text{Reticular}} = \Delta H_f - S_{\text{(Cu)}} - EI_{1(\text{Cu)}} - EI_{2(\text{Cu)}} - \Delta H_{d(\text{Cl})} - 2 \cdot E. A e^- (\text{Cl})$$

E10.- Calcular la entalpía estándar de formación del CaCl₂ a partir de:

Sublimación del Ca, $\Delta H_s = 178,2 \text{ Kj/mol}$.

Disociación del Cl₂, $\Delta H_d = 243,2 \text{ Kj/mol}$.

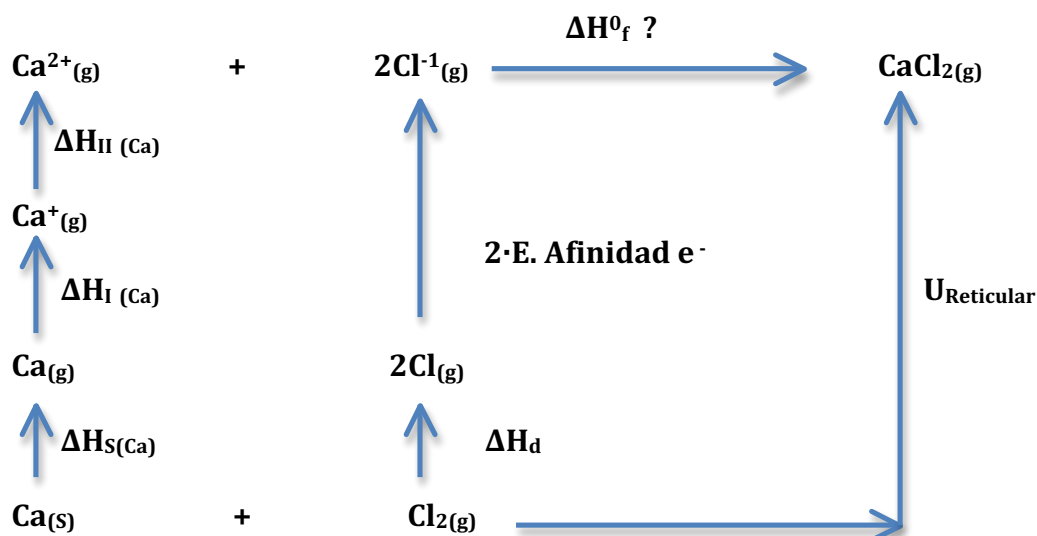
Energía de ionización 1 del Ca, $\Delta H_I = 590 \text{ Kj/mol}$.

Energía de disociación 2 del Ca, $\Delta H_{II} = 1145 \text{ Kj/mol}$.

Afinidad electrónica del Cloro, $\Delta H_{AE} = -348 \text{ Kj/mol}$.

Energía reticular del CaCl₂, $U = -2223 \text{ Kj/mol}$.

E11.- Ciclo de Born – Haber para el CaCl₂ :



$$\Delta H^0_f = \Delta H_s + \Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_d + 2 \cdot \Delta H_{AE} + U$$

$$\Delta H^0_f = 178,2 + 590 + 1145 + 243,2 - 2 \cdot 348 - 2223 = -762,6 \text{ Kj/mol.}$$