

# 4 La estructura de la materia

- 4.1 Comparación entre las propiedades de sólidos, líquidos y gases
- 4.2 Fuerzas entre moléculas y iones
- 4.3 Estructuras de los cristales
- 4.4 Bandas de orbitales moleculares
- 4.5 Sólidos metálicos
- 4.6 Sólidos iónicos: enlace y estructura
- 4.7 La formación de los sólidos iónicos: entalpía de red
- 4.8 Sólidos moleculares
- 4.9 Sólidos covalentes
- 4.10 Comparación entre las propiedades de los distintos tipos de sólidos
- 4.11 Propiedades de los líquidos

## 4.1 Comparación entre las propiedades de sólidos, líquidos y gases

	<i>Fuerzas</i>	<i>Orden</i>	<i>Distancias</i>	<i>Propiedades</i>
<i>Gas</i>	Despreciables frente a la agitación térmica	Continuo movimiento al azar	Largas, desiguales	Volúmenes variables, fluidos, bajas densidades, se difunden con rapidez
<i>Líquido</i>	Intermedias	Semiorden	Cortas, desiguales	Volúmenes fijos, fluidos, altas densidades, se difunden a través de otros líquidos
<i>Sólido</i>	Grandes frente a la agitación térmica	Elevado orden	Cortas, iguales	Volúmenes fijos, no fluidos, altas densidades, se difunden muy lentamente a través de otros sólidos

## 4.2 Fuerzas entre moléculas y iones

Las moléculas pueden atraerse entre sí mediante fuerzas relativamente débiles que se conocen con el nombre genérico de fuerzas de Van der Waals. A continuación se citan los tipos más importantes. Se incluye también la fuerza ion–dipolo, que es una fuerza de atracción entre un ion y una molécula.

**Fuerzas dipolo–dipolo.** Las fuerzas dipolo–dipolo son atracciones entre los dipolos eléctricos de moléculas polares.

**Fuerzas dipolo–dipolo inducido.** Las fuerzas dipolo–dipolo inducido se dan entre una molécula polar y otra no polar. La molécula polar induce un dipolo en la no polar.

**Fuerzas de dispersión o de London.** Son atracciones que se dan entre cualquier tipo de moléculas debido a los dipolos instantáneos que se forman producidos por las fluctuaciones en la densidad electrónica que rodea a los átomos. Las fuerzas de London dependen de la forma de la molécula. Para moléculas de forma semejante, crecen con la masa molecular y con la polarizabilidad ya que esos dos factores facilitan la fluctuación de los electrones (tabla 4.1).

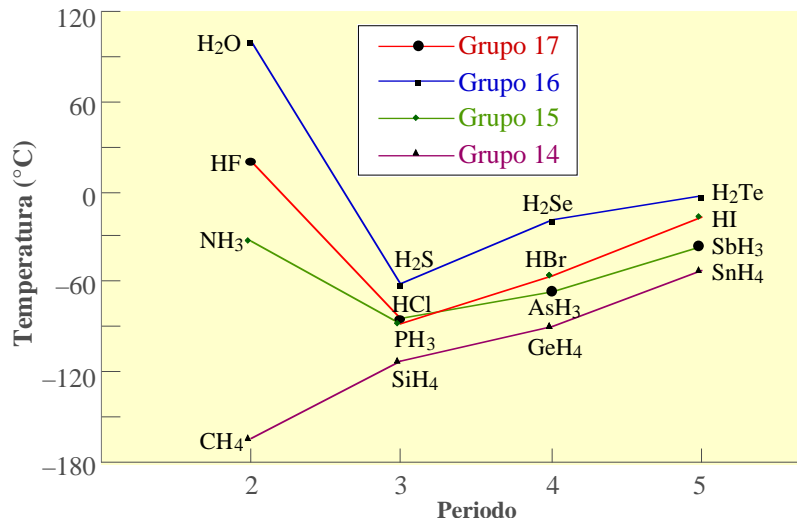
Tabla 4.1. Puntos de fusión y ebullición de gases no polares.

Sustancia	He	Ne	Ar	Kr	Xe	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Punto de fusión (°C)	-270	-249	-189	-157	-112	-220	-101	-7	114
Punto de ebullición (°C)	-269	-246	-186	-153	-108	-188	-34	59	184

**Fuerzas ion–dipolo.** En una fuerza ion–dipolo, un catión atrae la carga parcial negativa de un dipolo eléctrico o un anión atrae la carga parcial positiva del dipolo. Esta fuerza es la responsable de la hidratación de los iones en agua. La hidratación del catión persiste muchas veces en el sólido (p.ej. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10 H<sub>2</sub>O). Un catión se hidrata más fuertemente cuanto menor sea su tamaño y mayor su carga.

**El enlace de hidrógeno.** Es una interacción primordialmente de tipo dipolo–dipolo especialmente fuerte, que se da entre un átomo de hidrógeno con carga parcial positiva y un átomo electronegativo pequeño (normalmente N, O o F). La presencia de enlace de hidrogeno en el H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> y HF, justifica sus anormales puntos de fusión y ebullición (figura 4.1). Es también el responsable de la alta capacidad

calorífica molar del agua líquida, así como de sus elevados calores de vaporización y de fusión.



**Figura 4.1.** Temperaturas de ebullición de algunos compuestos simples de hidrógeno. Las líneas conectan moléculas que contienen átomos del mismo periodo. Obsérvese el efecto del enlace de hidrógeno en los puntos de ebullición del agua, fluoruro de hidrógeno y amoníaco.

**Energía de las interacciones interiónicas e intermoleculares.** La tabla 4.2 ordena los tipos de interacciones por su fortaleza. La energía de las interacciones dipolo–dipolo y de London disminuye muy rápidamente con la distancia. En la tabla 4.3 se desglosa la contribución aproximada de cada tipo de fuerza a la energía total de interacción intermolecular para algunas sustancias. La contribución de las fuerzas de London puede ser mayor que la de las fuerzas dipolo–dipolo incluso en moléculas polares.

**Tabla 4.2. Energía de las interacciones interiónicas e intermoleculares**

Tipo de interacción	Principales factores responsables de la energía de interacción	Energía Típica* en kJ/mol	Dependencia de la energía con la distancia
<b>Ion–ion</b>	Carga de los iones	250	1/d
<b>Enlace de hidrógeno</b>	(tipo especial de interacción dipolo–dipolo)	20	
<b>Ion–dipolo</b>	Carga del ion; momento dipolar	15	1/d <sup>2</sup>
<b>Dipolo–dipolo</b>	Momentos dipolares	2 a 0,3	1/d <sup>3</sup> a 1/d <sup>6</sup>
<b>Dispersión o London</b>	Polarizabilidades	2	1/d <sup>6</sup>
<b>Dipolo–dipolo inducido</b>	Momento dipolar; polarizabilidad	0,05	

\* A una distancia de 5,00 Å

**Tabla 4.3. Contribuciones aproximadas a la energía total de interacción entre moléculas en kJ/mol.**

Molécula	Momento dipolar permanente (D)	Energía permanente dipolo–dipolo	Energía de London	Energía total	Entalpía molar de vaporización (kJ/mol)
Ar	0	0	8,5	<b>8,5</b>	6,7
CO	0,1	≈ 0	8,7	<b>8,7</b>	8,0
HCl	1,03	3,3	17,8	<b>21</b>	16,2
NH <sub>3</sub>	1,5	13*	16,3	<b>29</b>	27,4
H <sub>2</sub> O	1,8	36*	10,9	<b>47</b>	40,7

\* Existe enlace de hidrógeno

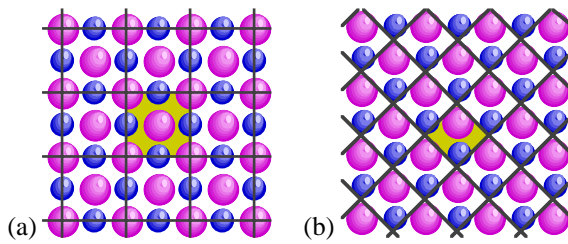
### 4.3 Estructuras de los cristales

**Sólidos cristalinos y sólidos amorfos.** La mayoría de sólidos se caracterizan por ordenamientos de partículas que vibran en torno a posiciones fijas en sus estructuras. Estos sólidos se denominan *sólidos cristalinos*. Algunos sólidos, denominados *amorfos*, no tienen estructuras ordenadas y bien definidas. Los *vidrios* se consideran sólidos amorfos o *líquidos superenfriados*, ya que fluyen aunque con suma lentitud.

Los sólidos cristalinos se fragmentan a lo largo de los planos de la red cristalina, por lo que los fragmentos mantienen similares ángulos interfaciales y características estructurales. Los sólidos amorfos se rompen de forma irregular dando bordes dispares y ángulos irregulares. Los sólidos cristalinos tienen puntos de fusión bien definidos, mientras que los amorfos pueden fundir a temperaturas diferentes

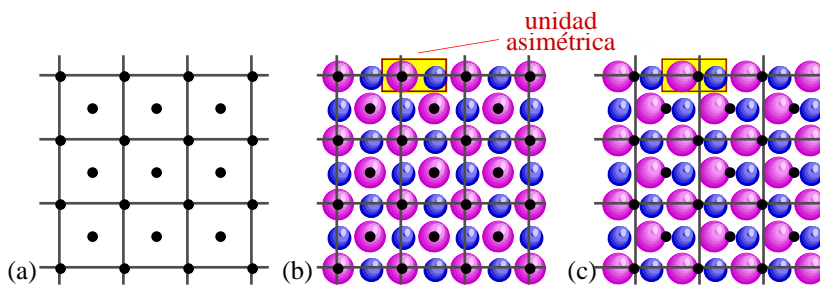
en las diversas porciones de la muestra, al irse venciendo las distintas fuerzas que unen sus partículas.

**Celdilla unidad.** Las estructuras de los sólidos cristalinos se discuten mejor en términos de *celdilla unidad*. Ésta es una parte del cristal que reproduce su globalidad por apilamiento repetido (figura 4.2). Las celdillas apiladas se relacionan mediante operaciones de simetría puras de traslación.



**Figura 4.2.** Un sólido de dos dimensiones y dos opciones de celdilla unidad. Cualquiera de las dos reproduce el cristal completo, pero se prefiere generalmente la opción (a) ya que muestra la máxima simetría de la estructura, contrariamente a (b).

**Red cristalina.** La *unidad asimétrica* es el átomo, ion, molécula o grupo de ellos a partir del cual se construye el cristal. La disposición de las unidades asimétricas en un cristal se describe mediante una matriz de puntos llamada *red cristalina* (figura 4.3).

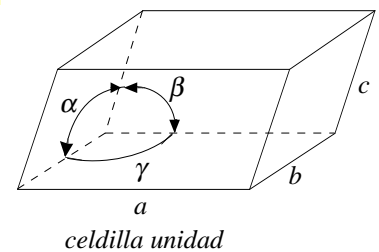


**Figura 4.3.** (a) Representación de los puntos de la red del NaCl, cuya estructura se muestra en (b) o (c). Cada punto representa la localización de una unidad asimétrica  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ . La situación del punto en la unidad asimétrica es arbitrario. En (b) se ha puesto en el ion  $\text{Cl}^-$ ; en (c) en un punto intermedio entre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , con igual resultado.

**Sistemas cristalinos y tipos de redes.** Para que una celdilla unidad por repetición pueda reproducir la red cristalina, debe de pertenecer a uno de los 7 sistemas cristalinos de la tabla 4.4.

**Tabla 4.4. Dimensiones de las celdillas unidad para los siete sistemas cristalinos**

Sistema	Longitudes	Ángulos	Ejemplo
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl (sal de roca)
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\text{TiO}_2$ (rutilo)
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (epsomita)
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (yeso)
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$\text{SiO}_2$ (sílice)
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\text{CaCO}_3$ (calcita)



Además de en los vértices, los puntos de la red también pueden aparecer en otras posiciones de la celdillas unidad, produciendo 14 tipos de redes cristalinas (figura 4.4).

**Isomorfismo y polimorfismo.** Dos sustancias que cristalizan en el mismo tipo de red cristalina se dice que son *isomorfas*. Una sustancia presenta *polimorfismo* cuando puede cristalizar en más de un tipo de ordenamiento.

**Empaquetamientos compactos de esferas.** Las estructuras de muchos sólidos se pueden describir en términos de esferas apiladas que representan átomos o iones. Especialmente útil es el estudio de las formas en que se pueden apilar de la forma más compacta posible esferas de igual tamaño. En una capa, las esferas se disponen de forma que cada esfera queda rodeada de otras seis esferas. La apilación regular de estas capas, manteniendo la máxima compactación, se puede producir de dos maneras, dando lugar a empaquetamientos compactos *hexagonales* o *cúbicos* (figura 4.5).

**Agujeros en empaquetamientos compactos.** Una característica de las estructuras compactas es la existencia de dos tipos de agujeros: octaédricos y tetraédricos (figura 4.6). Su importancia estriba en que muchas estructuras, incluyendo las de algunos compuestos iónicos y aleaciones, se pueden describir como formadas por empaquetamientos compactos en los que iones o átomos adicionales ocupan sus agujeros.

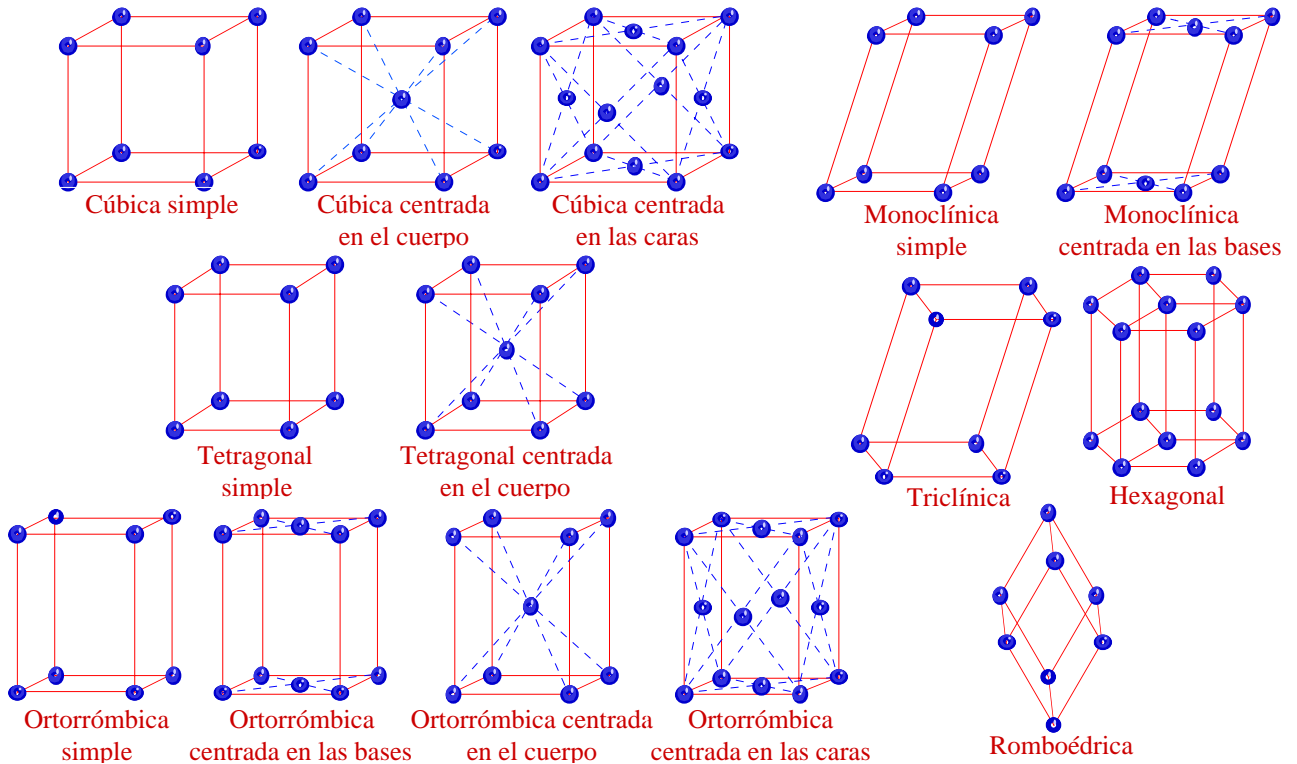


Figura 4.4. Los catorce tipos de redes cristalinas.

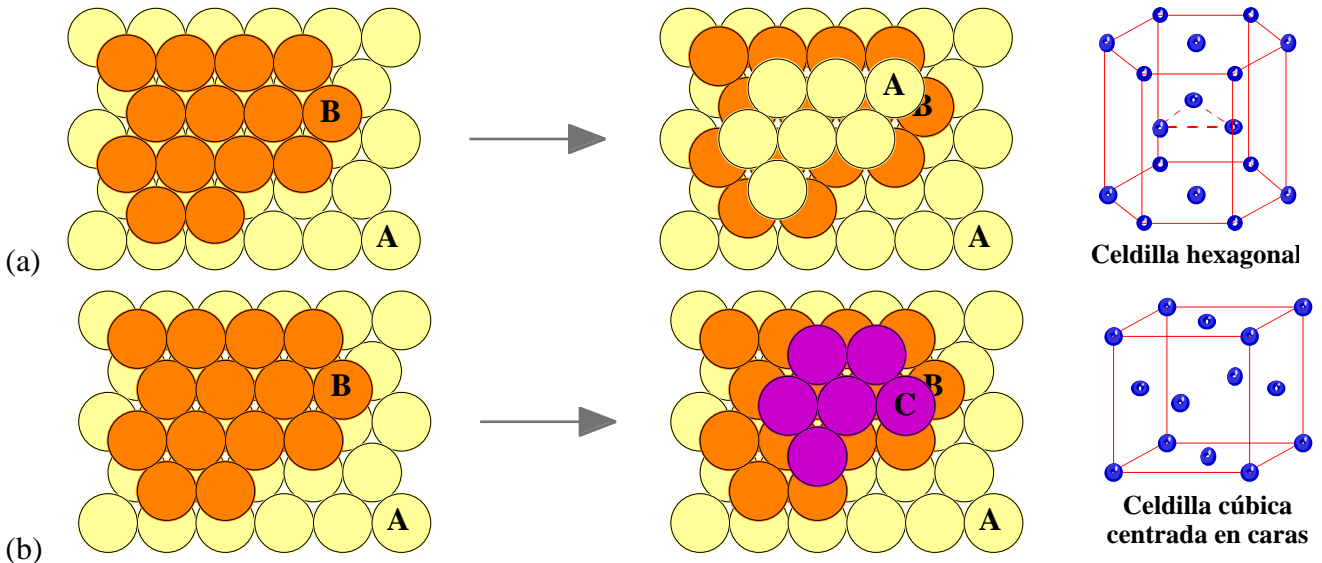


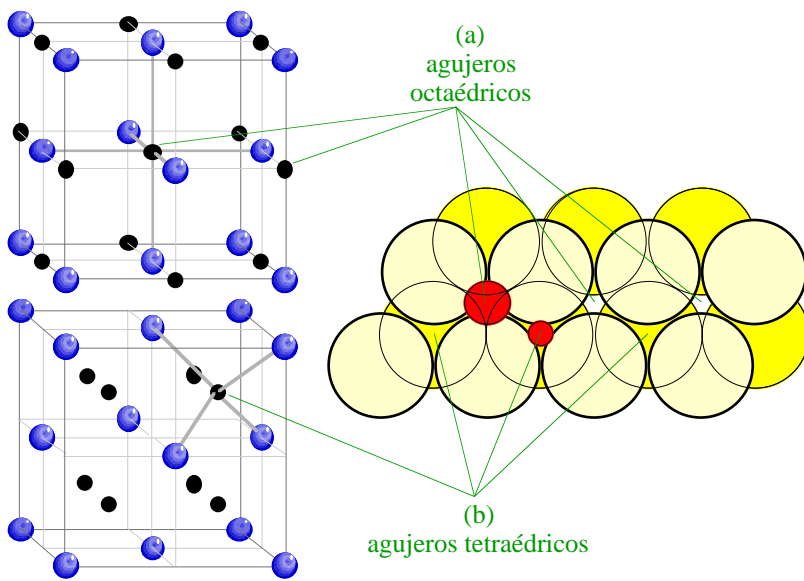
Figura 4.5. Para construir una estructura compacta, se apila una segunda capa (B) sobre los huecos de la primera capa (A). La tercera capa se puede colocar en un empaquetamiento compacto de dos formas diferentes.

- (a) *Empaquetamiento hexagonal compacto*. La tercera capa se coloca sobre los huecos de la segunda de forma que coincida sobre la primera. El resultado es una disposición de tipo ABAB..., cuya celdilla unidad es hexagonal.
- (b) *Empaquetamiento cúbico compacto*. La tercera capa (C) se dispone sobre los huecos de la segunda que coinciden con huecos de la primera. La cuarta capa coincide con la primera. El resultado es una disposición de tipo ABCABC..., cuya celdilla unidad es cúbica centrada en las caras.

#### 4.4 Bandas de orbitales moleculares

La teoría de orbitales moleculares que hemos aplicado a moléculas pequeñas puede ampliarse para explicar las propiedades de los sólidos. En un sólido, el solapamiento de un número muy grande de orbitales próximos en energía forma virtualmente una *banda* continua que cubre un rango de energías (figura 4.7)

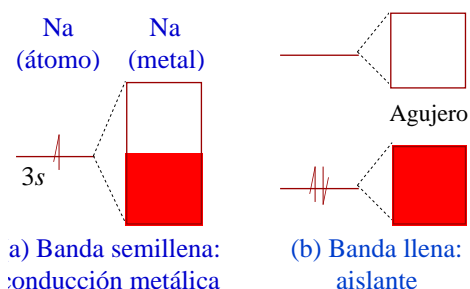
**Conductividad metálica.** La conductividad eléctrica se debe al desplazamiento de cargas eléctricas a través de un material y puede tener distintos orígenes. Así, las sustancias iónicas en estado líquido o en disolución son *conductores iónicos*, ya que el transporte de cargas lo realizan los iones, que se desplazan



**Figura 4.7.** Los orbitales *s* de dos átomos iguales solapan al aproximarlos dando lugar a dos orbitales moleculares, uno enlazante y otro antienlazante. Si situamos en una línea un número *N* de átomos iguales, sus *N* orbitales *s* solaparán dando lugar a *N* orbitales moleculares. Un de ellos no tendrá ningún nodo entre átomos vecinos, será el orbital más enlazante y, por tanto, el de menor energía. Otro tendrá nodos entre todos los átomos vecinos, será el orbital más antienlazante y, por tanto, el de mayor energía. El resto tendrá un número de nodos y una energía intermedias. La diferencia de energía entre los orbitales extremos es siempre finita aunque *N* tienda a infinito y depende fundamentalmente de la fortaleza de la interacción entre átomos vecinos. Eso significa que la diferencia de energía entre los orbitales tiende a cero al crecer *N*, de forma que en la práctica se puede considerar que forman una *banda* continua de niveles de energía. La banda que acabamos de describir está formada por orbitales *s* y se llama *banda s*. También se pueden formar *bandas p* o *d*.

con libertad. En los sólidos, la conductividad eléctrica es casi siempre debida al movimiento de electrones y se llama *conductividad electrónica* o también *conductividad metálica*, ya que la presentan fundamentalmente (pero no únicamente) los metales. Respecto de la conducción electrónica, un material puede ser *conductor metálico*, *semiconductor*, *superconductor* o *aislante*. La conductividad electrónica de un sólido se explica adecuadamente en términos de bandas de orbitales moleculares.

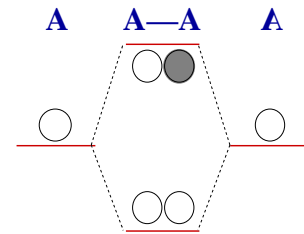
**Conductores metálicos.** Los conductores se caracterizan por tener bandas parcialmente llenas (figura 4.8), por las que los electrones se mueven con relativa libertad. Si se aplica por ejemplo un campo eléctrico, se moverán preferentemente en el sentido del campo, produciéndose la conducción. La conduc-



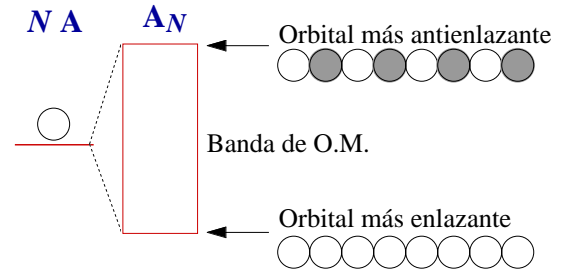
**Figura 4.6.** (a) Los agujeros octaédricos están entre seis esferas de dos capas de un empaquetamiento compacto. Se señala con puntos negros la localización de los agujeros octaédricos en la celdilla unidad de una estructura cúbica centrada en las caras.

Si cada esfera tiene un radio *r*, cada agujero octaédrico puede alojar otro átomo de radio inferior a  $0,414r$ . Si hay *N* átomos en el cristal, hay *N* agujeros octaédricos.

(b) Los agujeros tetraédricos están entre cuatro esferas de dos capas de un empaquetamiento compacto. Se señala la localización de los agujeros tetraédricos en la celdilla unidad de una estructura cúbica centrada en las caras. Si cada esfera tiene un radio *r*, cada agujero tetraédrico puede alojar otro átomo de radio inferior a  $0,225r$ . Si hay *N* átomos en el cristal, hay  $2N$  agujeros tetraédricos.



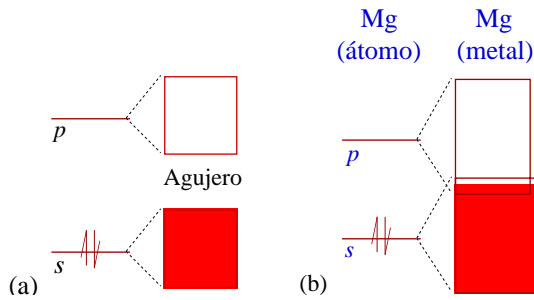
2 Orbitales Atómicos dan 2 Orbitales Moleculares



*N* Orbitales Atómicos dan *N* Orbitales Moleculares  
Si *N* es grande, los O.M. están muy próximos formando una banda

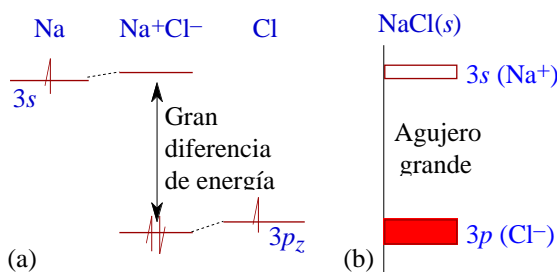
**Figura 4.8.** (a) Un conductor metálico, por ejemplo el sodio, se caracteriza por tener una banda no completamente llena. Los electrones de los niveles superiores pueden ser fácilmente promocionados a los niveles vacíos cercanos y, como resultado, pueden moverse relativamente con libertad a través del sólido. (b) Si una banda está completamente llena y hay un agujero de energía considerable antes del siguiente orbital vacío disponible, la sustancia es un aislante.

tividad de algunos metales se debe a la superposición entre bandas de orbitales moleculares (figura 4.9).



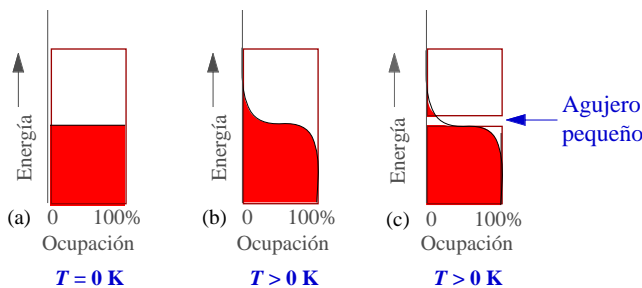
**Figura 4.9.** (a) El agujero entre las bandas  $s$  y  $p$  de un sólido depende de la separación de energía entre los orbitales  $s$  y  $p$  y de la fortaleza de la interacción entre los átomos (las bandas son más anchas cuando la interacción es fuerte). (b) A veces, las bandas pueden superponerse. Este es el caso de metales como el magnesio, lo que justifica su conductividad eléctrica.

**Aislantes.** Si la banda de valencia está completamente llena y hay un considerable agujero hasta la banda vacía, la sustancia es un aislante. En la figura 4.10, se muestra el diagrama de bandas de un aislante: un ejemplo de sólido iónico.



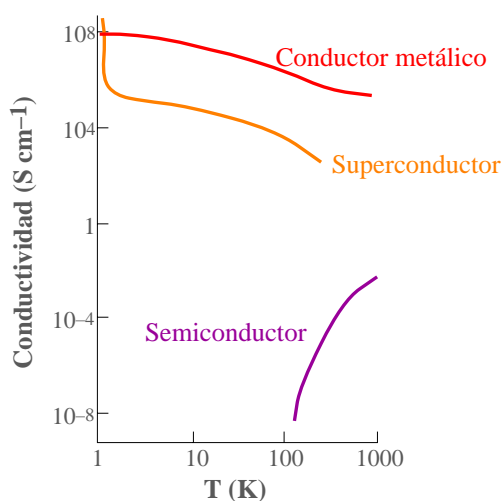
**Figura 4.10.** (a) Orbitales moleculares del par  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ . La electronegatividad del Cl es mucho mayor que la del Na, por lo que la diferencia de energía entre el orbital  $3s$  del Na y el  $3p_z$  del Cl es muy grande y la interacción pequeña. El resultado es coherente con un modelo iónico. (b) En un cristal de NaCl, los orbitales  $3p$  llenos de los  $\text{Cl}^-$  y los  $3s$  vacíos de los  $\text{Na}^+$  forman sendas bandas. Las bandas son estrechas, pues el solapamiento entre iones iguales es pequeño. El agujero entre bandas es grande y el NaCl es un buen aislante.

**Semiconductores.** Un semiconductor tiene un agujero entre bandas pequeño, de forma que, a  $T > 0 \text{ K}$ , la agitación térmica de algunos electrones puede ser suficiente como para que salten a la banda vacía, permitiendo la conductividad (figura 4.11).



**Figura 4.11.** (a) A  $T = 0 \text{ K}$ , los electrones ocupan los orbitales de las bandas por orden de energía. (b) A  $T > 0 \text{ K}$ , la agitación térmica de los electrones hace que algunos de ellos puedan ocupar niveles de energía mayores. (c) Un semiconductor, a  $T = 0 \text{ K}$ , tiene una banda llena y otra vacía con un agujero de energía relativamente pequeño. A  $T > 0 \text{ K}$ , algunos electrones saltan de la banda llena a la vacía, posibilitando la conducción.

La conductividad de los semiconductores es normalmente intermedia entre la de los aislantes y la de los conductores metálicos. Sin embargo, el criterio para distinguir entre un conductor metálico y un semiconductor es que la conductividad del semiconductor *aumenta* con la temperatura (figura 4.12).



**Figura 4.12.** La conductividad de un **semiconductor** aumenta fuertemente con la temperatura, mientras que la de un **conductor metálico** disminuye.

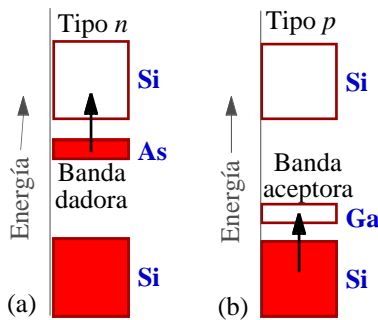
En un semiconductor, al aumentar la temperatura aumenta el número de electrones que pasan de la banda llena a la vacía, y, por tanto, su capacidad conductora.

En un conductor metálico, hay un efecto contrario más fuerte que el anterior. Para que un electrón pueda moverse suavemente, es necesario que los átomos estén dispuestos lo más uniformemente posible. Al aumentar la temperatura, la estructura cristalina pierde uniformidad y el electrón pierde movilidad, por lo que la conductividad disminuye.

Un superconductor (ver debajo) se caracteriza por conducir a bajas temperaturas sin resistencia eléctrica (conductividad infinita).

**Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.** Un semiconductor intrínseco es aquel que lo es por sí mismo. Las propiedades semiconductoras de un material se pueden mejorar sustituyendo (*dopando*)

algunos de los átomos de su red cristalina por otros que tengan un número distinto de electrones. La concentración de dopante necesaria es muy baja, alrededor de 1 átomo en  $10^9$ . Este tipo de conductores se llaman extrínsecos (figura 4.13).



**Figura 4.13.** (a) Al dopar un cristal de silicio con átomos de As, hay un electrón adicional por cada átomo dopante. Estos electrones adicionales están en una banda localizada en los átomos de As, que es muy estrecha si los átomos de As están muy alejados unos de otros. A  $T > 0$ , algunos de los electrones del As saltan a la banda vacía del Si, es decir a un átomo vecino de Si, migrando de silicio en silicio a través de la red cristalina.

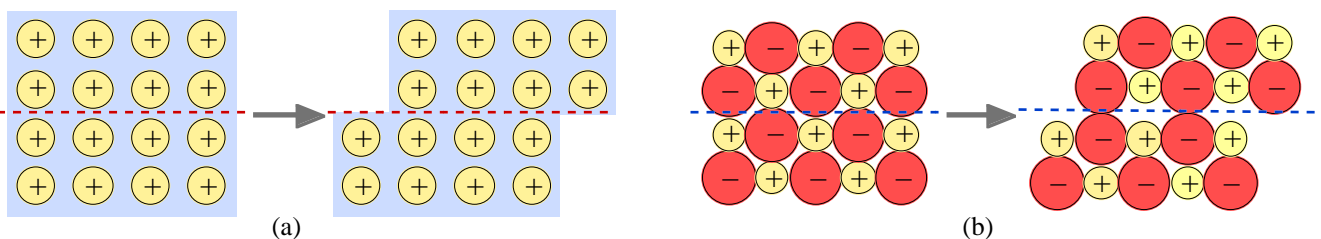
(b) Al dopar un cristal de silicio con átomos de Ga, hay un electrón menos por cada átomo dopante: se forma una banda aceptora vacía que puede aceptar, a  $T > 0$ , electrones de la banda llena del Si. De esta forma se introducen agujeros electrónicos en el silicio, dando lugar a la semiconductividad.

**Superconductores.** Un superconductor es una sustancia que conduce la corriente eléctrica sin resistencia. Cada superconductor tiene una temperatura crítica característica, por encima de la cual pierde sus propiedades superconductoras. Hasta 1986, los superconductores conocidos (llamados de “baja temperatura” y que incluían metales, algunos óxidos y algunos haluros) tenían que ser enfriados a temperaturas inferiores a 20 K. En 1986, se descubrió el primer superconductor de “alta temperatura” (A. Müller y G. Berdoz, premios Nobel 1987), un óxido de cobre superconductor a 30 K, que fue el origen de una nueva generación de superconductores con temperaturas críticas de 200 K e incluso superiores.

**Modelo localizado y modelo de bandas.** Puede demostrarse que la descripción de una molécula mediante enlaces deslocalizados es, en muchos casos, virtualmente idéntica a la descripción en términos de enlaces localizados (así es en el metano pero no en el benceno). Según el modelo de bandas, un sólido está formado por orbitales deslocalizados a lo largo de todo el cristal, no localizados en un átomo, ion o molécula concreto. ¿Es apropiado pensar en un sólido como constituido por átomos, iones o moléculas discretas? La respuesta es que siempre que no tenga bandas parcialmente llenas, ya que una banda *llena* equivale a la suma de densidades electrónicas localizadas. Los sólidos iónicos o moleculares se pueden ver como un conjunto de iones o moléculas discretos, aunque la descripción de bandas es necesaria para aquellas propiedades relacionadas con electrones individuales. La descripción de bandas es, por contra, el modelo más “natural” para los metales.

## 4.5 Sólidos metálicos

**Enlace y propiedades.** Una visión simple del enlace deslocalizado de un metal es el del “mar de electrones”: los electrones de valencia forman un mar de cargas negativas que mantiene firmemente unidos a los átomos. El “mar de electrones” puede desplazarse por lo que los metales son conductores. Además, los metales son maleables (se trabajan bien en hojas) y dúctiles (se pueden convertir en alambres delgados) (figura 4.14).



**Figura 4.14.** (a) El desplazamiento del cristal metálico según un plano no produce grandes fuerzas de repulsión. (b) El desplazamiento de un cristal iónico según un plano produce intensas fuerzas de repulsión y distorsión del cristal.

**Estructuras.** Las estructuras de los elementos metálicos son especialmente simples porque se pueden considerar formados por esferas de igual tamaño unidas mediante un enlace, el metálico, que es poco

direcciona. Por ello, los átomos de un metal tienden a rodearse del mayor número posible de otros átomos, cristalizando a menudo en empaquetamientos compactos (número de coordinación = 12) o en otras estructuras de altos números de coordinación (figura 4.15, y tabla 4.5). El número de coordinación de una red es el número de vecinos más próximos que tiene un átomo o ion dado. Los planos de algunos empaquetamientos compactos de metales no se apilan regularmente (ABAB... o ABCABC...) sino de formas más complejas (p. ej. ABACBABABC...).

Tabla 4.5. Tipos de red cristalina habituales en los metales

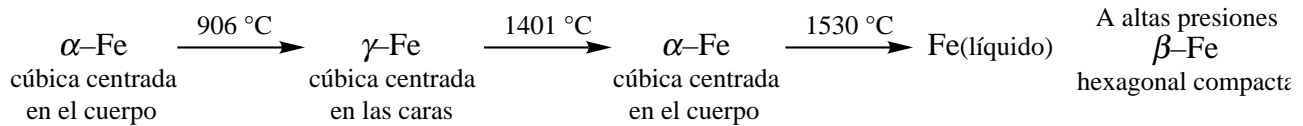
Tipo de red cristalina	Número de Coordinación
hexagonal (empaquetamiento hexagonal compacto, ABAB...)	12
cúbica centrada en las caras (empaquetamiento cúbico compacto, ABCABC...)	12
cúbica centrada en el cuerpo	8
cúbica simple (muy poco usual)	6

Li 13,094 hcp<72 ccc<PE		Be 4,913 hcp<1250 ccc<PE		Elemento Volumen molar (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ), a 298,15 K Rango de temperatura (K) de estabilidad de las formas alotrópicas de cada metal										Al 10,061 ccp			
Na 23,932 hcp<36 ccc<PE		Mg 14,082 hcp		K 45,646 ccc	Ca 26,439 ccp<510 ccc<PE	Sc 15,134 hcp<1607 ccc<PE	Ti 10,697 hcp<1173 ccc<PE	V 8,377 ccc	Cr 7,274 ccc	Mn 7,42 cub<1368 ccp<1408 ccc<PE	Fe 7,137 ccc<1183 ccp<1663 ccc<PE	Co 6,712 hcp<661 ccp<PE	Ni 6,631 ccp	Cu 7,156 ccp	Zn 9,219 hcp	Ga 11,865 orto	
Rb 56,200 ccc	Sr 34,07 ccp<486 hcp<878 ccc<PE	Y 20,017 hcp<1733 ccc<PE	Zr 14,106 hcp<1138 ccc<PE	Nb 10,895 ccc	Mo 9,443 ccc	Tc 8,644 hcp	Ru 8,222 hcp	Rh 8,334 ccp	Pd 8,918 ccp	Ag 10,335 ccp	Cd 13,078 hcp	In 15,851 fct	Sn 16,391 diam<291 tcc<PE				
Cs 70,168 ccc	Ba 38,399 ccc	La-Lu	Hf 13,526 hcp<2268 ccc<PE	Ta 10,919 ccc	W 9,601 ccc	Re 8,916 hcp	Os 8,476 hcp	Ir 8,572 ccp	Pt 9,148 ccp	Au 10,277 ccp	Hg 14,152 tcc<79 romb<PE	Tl 17,322 hcp<503 ccc<PE	Pb 18,377 ccp	Bi 21,442 romb			
Fr	Ra 41,337 ccc	Ac-Lr															
La 22,74 hcpd<613 ccp<1141 ccc<PE	Ce 20,83 ccp<95 hcpd<263 ccc<PE	Pr 20,93 hcpd<1094 ccc<PE	Nd 20,71 hcpd<1135 ccc<PE	Pm 20,361 hcpd	Sm 20,12 hcpd<1190 ccc<PE	Eu 29,160 ccc	Gd 20,027 hcp<1535 ccc<PE	Tb 19,43 orto<220 hcp<1589 ccc<PE	Dy 19,123 hcp<1243 ccp<PE	Ho 18,869 hcp<1239 ccc<PE	Er 18,565 hcp<1190 ccc<PE	Tm 18,183 hcp<1277 ccc<PE	Yb 25,00 hcp<270 ccp<1005 ccc<PE	Lu 17,891 hcp<1673 ccc<PE			
Ac 22,694 ccp	Th 19,922 ccp<1673 ccc<PE	Pa 15,278 tcc<1443 ccc<PE	U 12,572 orto<935 tetr<1045 ccc<PE	Np 11,65 orto<553 tetr<850 ccc<PE	Pu 12,12 mon<395	Am 17,74 hcpd<923 ccp<1350 ccc<PE	Cm 18,17 hcpd<1550 ccp<PE	Bk 16,95 hcpd<1200 ccp<PE	Cf 16,50 hcpd<873 ccp<998 ccp<PE	Es ccp	Fm	Md	No	Lr			

Empaquetamientos compactos ccp = cúbico compacto (centrado en caras, ABC...) hcp = hexagonal compacto (ABAB...) hcpd = hexagonal compacto doble (ABAC...)	Otros empaquetamientos tcc = tetragonal centrado en el cuerpo tetr = tetragonal complejo orto = ortorrómbico centrado en las caras mon =: monoclínico romb = romboédrico
Empaquetamientos cúbicos no compactos ccc = cúbico centrado en el cuerpo cub = cúbico simple	

Figura 4.15. Estructuras cristalinas de los metales. Los colores indican el tipo de estructura cristalina del metal en su forma alotrópica estable a 298,15 K y 0,1 MPa.

Muchos metales presentan polimorfismo, es decir, existen bajo diferentes formas cristalinas, que se transforman unas en otras al cambiar la presión o la temperatura. En muchos casos las estructuras son compactas a bajas temperaturas, pero se transforman en no compactas, generalmente cúbicas centradas en el cuerpo, al subir la temperatura debido al incremento de las vibraciones de los átomos.



#### 4.6 Sólidos iónicos: enlace y estructura

**Enlace.** Un modelo simple, aunque aproximado, de un sólido iónico es el de una disposición infinita de cationes y aniones, que se mantienen unidos por fuerzas electrostáticas. En un modelo iónico puro, se supone que los iones son esferas que no se deforman en presencia de otros iones de signo contrario.

**Tipos de estructura.** El enlace iónico es poco direccional, lo que explica que cada ion tienda a rodearse del máximo número posible de contraiones, formando *redes tridimensionales* con un elevado número de cationes y de aniones fuertemente unidos entre sí. Por tanto, los números de coordinación son altos (alrededor de 6) y las estructuras compactas, aunque menos que las metálicas, debido a que el distinto tamaño y la carga eléctrica de anión y catión limitan su empaquetamiento (tabla 4.6 y figura 4.16).

**Tabla 4.6. Tipos de estructura y relación  $r_+/r_-$  óptima para cada una de ellas**

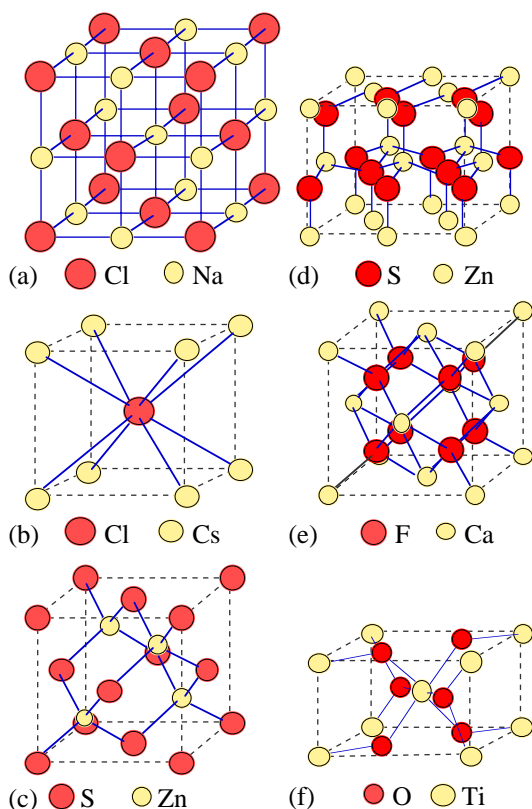
Tipo de estructura	Número de Coordinación*	$N_+/N_-$ **	$r_+/r_-$ óptimo***	Figura
Blenda de cinc (ZnS)	(4,4)	1:1	0,22–0,41	4.14(c)
Wurtzita (ZnS)	(4,4)	1:1	0,22–0,41	4.14(d)
Cloruro de sodio (NaCl)	(6,6)	1:1	0,41–0,73	4.14(a)
Cloruro de cesio (CsCl)	(8,8)	1:1	0,73–1,00	4.14(b)
Rutilo (TiO <sub>2</sub> )	(6,3)	1:2	0,41–0,73	4.14(f)
Fluorita (CaF <sub>2</sub> )	(8,4)	1:2	0,73–1,00	4.14(e)
Antifluorita (ejemplo: K <sub>2</sub> O)	(4,8)	2:1	0,73–1,00	

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

El número de coordinación de un ion es el número de iones de carga opuesta que tiene más próximos.

\*\* Número de cationes/número de aniones

\*\*\* Relación óptima entre el radio del ion más pequeño y el del más grande, calculada geoméricamente. Habitualmente, el radio mayor es el del anión, por lo que la relación anterior se convierte en  $r_+/r_-$ .



**Figura 4.16.** (a) La estructura tipo cloruro de sodio puede verse como un empaquetamiento cúbico compacto de voluminosos aniones  $\text{Cl}^-$ , en el que los cationes  $\text{Na}^+$  ocupan los  $N$  agujeros octaédricos. Cada ion está rodeado de 6 contraiones (iones de carga opuesta). En una celdilla unidad hay 4 iones  $\text{Na}^+$  y 4 iones  $\text{Cl}^-$  (tener en cuenta que un ion de un vértice se comparte entre 8 celdillas unidad, uno de un lado entre 4 y uno de una cara entre 2).

(b) La estructura tipo cloruro de cesio tiene una celdilla unidad cúbica en la que un anión  $\text{Cl}^-$  ocupa cada vértice y un catión de  $\text{Cs}^+$  el centro de la celdilla (o viceversa). Cada ion está rodeado de 8 contraiones. En una celdilla unidad hay 1 anión  $\text{Cl}^-$  y un catión  $\text{Cs}^+$ .

(c) La estructura tipo blenda de cinc (ZnS) está basada en un empaquetamiento cúbico compacto de aniones  $\text{S}^{2-}$ , en el que los cationes  $\text{Zn}^{2+}$  ocupan la *mitad* de los  $2N$  agujeros tetraédricos. Cada ion está rodeado de 4 contraiones.

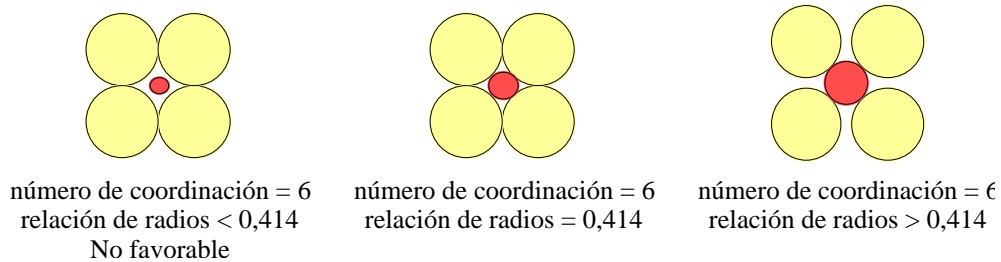
(d) La estructura de la Wurtzita, otra forma polimórfica del ZnS, está basada en un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones. Los cationes ocupan la *mitad* de los  $2N$  agujeros tetraédricos. Cada ion está rodeado de 4 contraiones.

(e) La fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) está basada en un empaquetamiento cúbico compacto de cationes, en el que los aniones ocupan *todos* los  $2N$  agujeros tetraédricos (hay dos veces más de aniones que de cationes). Cada catión está rodeado de 4 aniones y cada anión de 8 cationes. La estructura antifluorita es idéntica a la fluorita, pero intercambiando cationes y aniones (Ejemplo,  $\text{K}_2\text{O}$ ).

(f) El rutilo está basado en un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones en el que los cationes ocupan la *mitad* de los  $N$  agujeros octaédricos (el número de cationes es la mitad del de aniones).

**Radios iónicos.** Cuando un sólido está formado por un sólo elemento, se toma la mitad de la separación internuclear entre átomos adyacentes como una medida de radio. Sin embargo, en un sólido iónico, los átomos adyacentes son diferentes, lo que plantea el problema de repartir la separación entre los iones individuales. La forma más directa de resolver el problema es hacer una suposición sobre el radio de un ion y usar dicho valor para recopilar un conjunto de valores autoconsistentes para otros iones. El anión  $O^{2-}$  presenta la ventaja de encontrarse en combinación con un número elevado de elementos y de ser razonablemente duro (poco polarizable, su tamaño no varía mucho al cambiar el catión). Muchas escalas de radios iónicos están basadas en  $r(O^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$ .

**Racionalización de las estructuras.** La estructura que adopta un sólido iónico puede racionalizarse si se considera la obligación de mantener la electroneutralidad del sólido y la tendencia a maximizar las atracciones entre iones de carga contraria y minimizar las repulsiones entre iones de la misma carga. El primer requisito restringe las estructuras posibles para un compuesto iónico a aquellas que tengan la relación  $N_+/N_-$  adecuada (tabla 4.6). El segundo requisito sugiere que la estructura más adecuada es aquella cuyo número de coordinación es el adecuado para la relación entre el radio del catión y del anión (figura 4.17 y tabla 4.6) De esta forma, se puede predecir la estructura de muchas sustancias. Sin embargo, existen numerosas excepciones, que mayormente se pueden justificar por alejamiento del modelo iónico.



**Figura 4.17.** Un ion en un entorno octaédrico (N.C. = 6) está rodeado de 6 contraiones (por claridad, en el dibujo sólo se muestran los 4 situados en un plano). Cuando la relación de radios es 0,414, el ion cabe justo en el agujero. Cuando es menor, los iones de carga opuesta no están en contacto y los de carga igual se tocan: de acuerdo a argumentos electrostáticos simples, el número de coordinación favorable es menor de 6. El número de coordinación de 6 es favorable entre 0,414 y 0,732 (para esta última relación de radios, es ya posible situar 8 contraiones alrededor del ion considerado).

#### 4.7 La formación de sólidos iónicos: entalpía de red

**Entalpía de red.** La estabilidad de una red iónica procede principalmente de la fuerte atracción entre iones de carga opuesta y es medida por la *entalpía de red* ( $\Delta H_U$ ), que se define como la entalpía correspondiente al proceso de ruptura de la red en los iones gaseosos, p. ej.,  $KCl(s) \rightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$ .

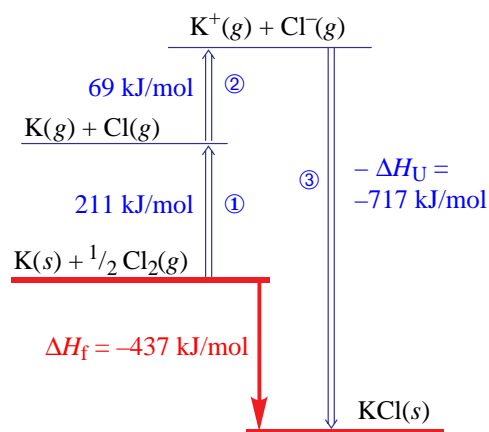
**Ciclo de Born–Haber.** La *entalpía de formación* ( $\Delta H_f$ ) de una sustancia es la variación de entalpía producida en el proceso de formación de dicha sustancia a partir de sus elementos en su forma estable en condiciones normales (25 °C y 1 atm). El proceso de formación del cloruro de potasio es  $K(s) + 1/2 Cl_2(g) \rightarrow KCl(s)$ . El *ciclo de Born–Haber* relaciona la formación de un sólido iónico como el cloruro de potasio con otros procesos más elementales (figura 4.18).

El ciclo de Born–Haber permite calcular la entalpía de red o cualquier otra de las entalpías participantes, a partir del resto (tabla 4.7). En el ejemplo de la figura 4.18, se cumple que:

$$\Delta H_f(KCl(s)) = \Delta H_S(K) + 1/2 \Delta H_D(Cl_2(g)) + \Delta H_{EA}(Cl) + \Delta H_I(K) - \Delta H_U(KCl)$$

**Tabla 4.7. Entalpías de red a 25°C en kilojulios por mol**

Haluros del grupo 1 y 11						del grupo 2			Óxidos		Sulfuros				
LiF	1046	LiCl	861	LiBr	818	LiI	759	BeCl <sub>2</sub>	3017	Li <sub>2</sub> O	2799	BeO	4443		
NaF	929	NaCl	787	NaBr	751	NaI	700	MgCl <sub>2</sub>	2524	Na <sub>2</sub> O	2481	MgO	3850	MgS	3406
KF	826	KCl	717	KBr	689	KI	645	CaCl <sub>2</sub>	2255	K <sub>2</sub> O	2238	CaO	3461	CaS	3119
AgF	971	AgCl	916	AgBr	903	AgI	887	SrCl <sub>2</sub>	2153			SrO	3283	SrS	2974



**Figura 4.18.** El ciclo de Born–Haber para la formación de KCl sólido a partir de potasio y cloro. La suma de las entalpías por el camino largo (flechas huecas) es igual a la suma de las entalpías por el camino directo (flechas rellenas).

$\Delta H_S$  = entalpía de sublimación  
 $\Delta H_D$  = entalpía de disociación  
 $\Delta H_I$  = entalpía de ionización  
 $\Delta H_{EA}$  = entalpía de electroafinidad  
 $\Delta H_U$  = entalpía de red  
 $\Delta H_f$  = entalpía de formación

- ①  $\Delta H_S(K) + \frac{1}{2} \Delta H_D(Cl_2) = 89 + 122 = 211$  kJ/mol  
 ②  $\Delta H_I(K) + \Delta H_{EA}(Cl) = 418 + (-349) = 69$  kJ/mol

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

**Ecuación de Born–Landé.** La ecuación de Born–Landé estima teóricamente la entalpía de red esperada para un compuesto iónico, a partir de un modelo de enlace *puramente iónico* (recuadro 4.1).

$$\Delta H_U (\text{estimada}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A \mathcal{M} z_+ z_- e^2}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$z_+, z_-$  = Cargas iónicas       $\mathcal{M}$  = constante de Madelung  
 $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$        $d_0$  = distancia de equilibrio entre catión y anión  
 $N_A$  = constante de Avogadro       $e$  = unidad elemental de carga =  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

La *constante de Madelung* ( $\mathcal{M}$ ) es un índice corrector, calculado geoméricamente (recuadro 4.2), que toma en cuenta que cada ion en una red tiene cerca a más de un ion. Su valor depende del tipo de red (tabla 4.8).

**Tabla 4.8.** Valores de la constante de Madelung para algunos tipos de red iónica

Tipo de red	Blenda de cinc (ZnS)	Cloruro de sodio	Cloruro de cesio	Fluorita (CaF <sub>2</sub> )	Rutilo (TiO <sub>2</sub> )
$\mathcal{M}$	1,63806	1,74756	1,76267	2,51939	2,408

El *factor de Landé* ( $n$ ) refleja las repulsiones entre las esferas electrónicas de los iones, y puede ser estimado a partir de su configuración electrónica externa (tabla 4.9). Para una red que contiene iones de diferente configuración, se toma la media de los valores de sus iones. Así, para NaCl  $n = (7 + 9)/2 = 8$ .

**Tabla 4.9.** Valores del factor de Landé para algunos iones

Configuración	He	Ne	Ar, Cu <sup>+</sup>	Kr, Ag <sup>+</sup>	Xe, Au <sup>+</sup>
$n$	5	7	9	10	12
Ejemplos	Li <sup>+</sup>	F <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Br <sup>-</sup> , Rb <sup>+</sup>	I <sup>-</sup> , Cs <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup>

Los valores de entalpía de red estimados mediante la ecuación de Born–Landé para sólidos muy iónicos, concuerdan bastante bien con los valores experimentales del ciclo de Born–Haber. De hecho, podemos considerar el acuerdo entre la entalpía de red experimental y la teórica como una medida de la validez del modelo iónico para una sustancia. Los dihaluros de la tabla 4.10 presentan valores de entalpía de red que difieren significativamente de los calculados mediante la ecuación de Born–Landé, pues se ajustan peor a un modelo iónico puro (cationes más polarizantes).

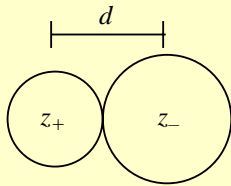
**Tabla 4.10.** Comparación de las entalpías de red experimentales y teóricas de haluros, en kJ/mol

Compuesto	LiF	NaF	KF	LiI	NaI	KI	MgBr <sub>2</sub>	MgI <sub>2</sub>	MnBr <sub>2</sub>	MnI <sub>2</sub>
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%

**Entalpía de red y puntos de fusión.** En sólidos puramente iónicos, se esperaría que los puntos de fusión aumentaran en el mismo sentido que la entalpía de red, es decir, al aumentar la carga de los iones y al disminuir su tamaño. Aunque éste es el comportamiento observado en algunos casos (tabla 4.11), la apreciable participación de enlace covalente en muchos compuestos iónicos hace que estos resultados no

**Recuadro 4.1. Deducción de la ecuación de Born-Landé.**

En un modelo puramente iónico, se supone que un sólido iónico está formado por esferas cargadas indeformables. En tal caso la energía de atracción entre dos esferas de distinta carga viene dada por la expresión:



$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_+ z_- e^2}{d}$$

$z_+, z_- =$  Cargas iónicas (catión, anión)  
 $e =$  unidad elemental de carga =  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$   
 $d =$  distancia entre catión y anión  
 $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$

En un sólido iónico, hay más interacciones que en un par iónico. Así, un catión sodio en el cloruro sodio sufre la atracción de los seis cloruros que le rodean inmediatamente, pero las repulsiones de 12 cationes sodio situados más lejos, etc. (ver 4.6). La suma de todas esas atracciones-repulsiones se puede calcular geoméricamente (recuadro 4.2) y su resultado es la *constante de Madelung* ( $\mathcal{M}$ ).

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathcal{M} z_+ z_- e^2}{d}$$

Si sólo hubiera atracción entre los iones, éstos se aproximarían infinitamente hasta fundirse. Si esto no es así es porque la repulsión existente entre sus cortezas electrónicas acaba por detener la aproximación a una distancia en la que la energía se hace mínima. La energía de repulsión se puede expresar como

$$E_R = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B}{d^n}$$

donde  $B$  es una constante y  $n$  es el factor de Landé, que refleja la resistencia a acercarse estrechamente un ion al otro. La energía total queda como:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathcal{M} z_+ z_- e^2}{d} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B}{d^n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{\mathcal{M} z_+ z_- e^2}{d} + \frac{B}{d^n} \right) \quad (1)$$

En el equilibrio, los iones se colocan a una distancia  $d_0$  en la que la energía se hace mínima:

$$\frac{dE}{dd_0} = 0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{\mathcal{M} z_+ z_- e^2}{d_0^2} - \frac{nB}{d_0^{n+1}} \right) \quad (2)$$

lo que físicamente equivale a decir que la fuerza de atracción y repulsión se hacen iguales. Despejando  $B$  en (2)

$$B = -\frac{\mathcal{M} z_+ z_- e^2 d_0^{n-1}}{n}$$

y sustituyendo en (1) ( $E_0$  es la energía en el equilibrio)

$$E_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{\mathcal{M} z_+ z_- e^2}{d_0} - \frac{\mathcal{M} z_+ z_- e^2}{n d_0} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathcal{M} z_+ z_- e^2}{d_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

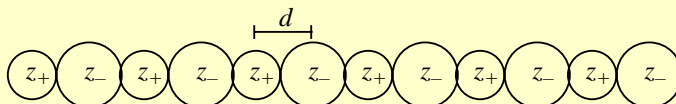
Para expresar el resultado en forma de entalpía de red hay que cambiar el signo de la expresión y multiplicarla por el número de Avogadro para contener 1 mol de sustancia:

$$\Delta H_U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_A \mathcal{M} z_+ z_- e^2}{d_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

Se han propuesto otras ecuaciones que emplean funciones distintas de la aquí empleada para la modelizar la energía de repulsión o que consideran otros factores como las atracciones de Van der Waals.

**Recuadro 4.2. Cálculo de la constante de Madelung**

Calculemos la constante de Madelung para una red ficticia de una sola dimensión formada por igual número de cationes y aniones alternados y separados por la misma distancia  $d$ . La energía de atracción entre los iones de un par iónico es:



$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_+ z_- e^2}{d}$$

Pero en la red cada ion es atraído por *dos* iones de carga contraria situados a la distancia  $d$ , repulsado por *dos* iones de la misma carga situados a una distancia  $2d$ , pero a la vez atraído por *dos* iones de carga contraria situados a  $4d$ ... La energía de atracción coulombica es la suma de todas contribuciones:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2 z_+ z_- e^2}{d} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2 z_+ z_- e^2}{2d} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2 z_+ z_- e^2}{3d} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2 z_+ z_- e^2}{4d} + \dots = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_+ z_- e^2}{d} \times 2 \times \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right)$$

La suma de la serie entre paréntesis converge en  $\ln 2$ , por lo que la energía de atracción en la red es  $2 \ln 2 = 1,386$  veces la del par iónico. Este es el valor de la constante de Madelung que, obsérvese, depende sólo de la geometría de la red.

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_+ z_- e^2}{d} \times 1,386$$

Tabla 4.11. Variación del radio del haluro y el punto de fusión para los haluros de sodio

Sustancia	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Radio del anión (Å)	1,36	1,81	1,95	2,16
Punto de fusión (°C)	990	801	755	651

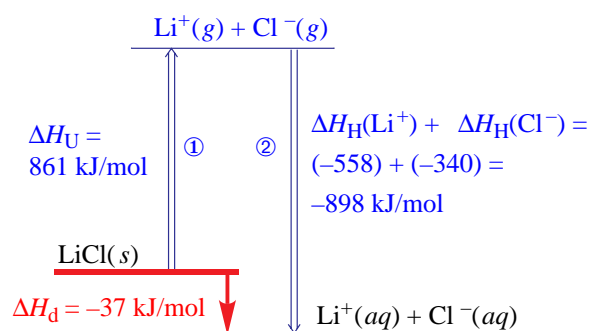
Tabla 4.12. Puntos de fusión para algunos haluros

Sustancia	BeCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	HgCl <sub>2</sub>	NaBr	MgBr <sub>2</sub>	AlBr <sub>3</sub>	LiBr	NaBr	KBr
Punto de fusión (°C)	405	772	276	755	700	975	547	755	730

sean generalizables, tal como se observa en algunas de las series de puntos de fusión de la tabla 4.12, que difieren de lo esperado para compuestos iónicos puros.

**Entalpía de red y solubilidad.** Muchos compuestos iónicos son solubles en disolventes polares como el agua. La *entalpía de disolución* ( $\Delta H_d$ ) es la entalpía del proceso de disolución de un sólido iónico. Para el cloruro de litio es la entalpía del proceso  $\text{LiCl}(s) \rightarrow \text{Li}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ , donde  $\text{Li}^+(aq)$  y  $\text{Cl}^-(aq)$  son los iones *hidratados*. Se llama *hidratación* (para el agua) o *solvatación* (en general) al proceso por el cual un ion se rodea de moléculas de disolvente, de forma que se produce una atracción mutua. Se llama *entalpía de hidratación* ( $\Delta H_H$ ) de un ion a la entalpía de este proceso, que para el catión litio es  $\text{Li}^+(g) \rightarrow \text{Li}^+(aq)$ .

El proceso de disolución en agua de un sólido iónico se puede descomponer en dos etapas (figura 4.19). Para el LiCl, la entalpía de disolución se relaciona con las de hidratación y de red mediante la ecuación  $\Delta H_d(\text{LiCl}) = \Delta H_H(\text{Li}^+) + \Delta H_H(\text{Cl}^-) + \Delta H_U(\text{LiCl})$ .



**Figura 4.19.** El ciclo de termoquímico para la disolución del LiCl sólido. Los compuestos iónicos se disuelven debido a que sus iones se hidratan.

$\Delta H_H$  = entalpía de hidratación

$\Delta H_U$  = entalpía de red

$\Delta H_d$  = entalpía de disolución

① Ruptura de la red iónica para producir los iones gaseosos

② Hidratación de los iones gaseosos

El aumento de la carga y la disminución del radio iónico favorecen la hidratación de los iones (tabla 4.13), pero dificultan la ruptura de la red. Este efecto contradictorio hace difícil predecir la variación de la entalpía de disolución y de la solubilidad de las sales iónicas (tabla 4.14).

Tabla 4.13. Entalpías de hidratación en kilojulios por mol de algunos iones

Ion	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Entalpía de hidratación	-558	-444	-361	-340	-309	-296	-558	-1435	-2537

Tabla 4.14. Variación de la solubilidad de algunos haluros alcalinos

Compuesto	LiF	LiCl	LiBr	NaCl	KCl	RbCl
Entalpía de hidratación en kJ/mol	-1041	-898	-867	-783	-701	-675
Entalpía de red en kJ/mol	1046	861	818	787	717	692
Entalpía de disolución en kJ/mol	5	-37	-49	4	16	17
Solubilidad (mol/l)	0,06	14	10	5,4	4,2	6,0

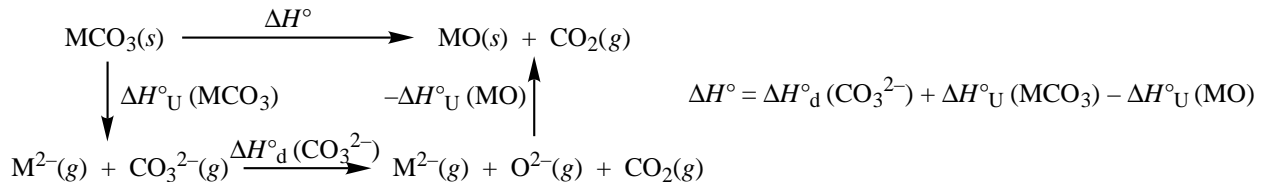
**Estabilidad térmica de las combinaciones de cationes grandes – aniones grandes.** Se ha observado que los cationes grandes estabilizan a los aniones grandes (y viceversa). Un ejemplo, es el de los carbonatos metálicos que son más estables térmicamente, frente a su descomposición en el óxido y  $\text{CO}_2$ , cuando el tamaño del catión es mayor. La tabla 4.15 muestra el aumento de la temperatura y de la energía libre de la descomposición con el tamaño del catión para varios carbonatos de metales del grupo 2. Este comportamiento no se debe a la entropía de descomposición, que es muy parecida para todos los carbonatos ya que está dominada por la formación de  $\text{CO}_2(g)$ , sino al aumento drástico de la entalpía de descomposición.

**Tabla 4.15. Datos termodinámicos para la reacción  $MCO_3(s) \rightarrow MO(s) + CO_2(g)$  a 25 °C**

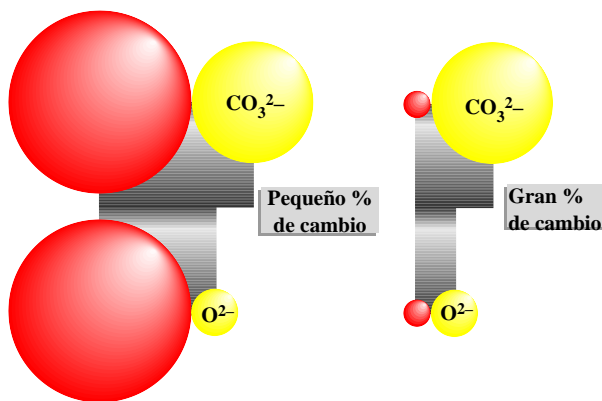
M	Mg	Ca	Sr	Ba
$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	100,6	178,3	234,6	269,3
$\Delta S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	175,0	160,6	171,0	172,1
$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )*	48,3	178,3	234,6	269,3
Temp. descomposición (°C)	400	900	1290	1360

\*  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ . Los valores dados están calculados a 298 K (25 °C).

La explicación se encuentra en las entalpías de red de carbonato y óxido:



La entalpía de red de un óxido es mayor que la del carbonato correspondiente ya que la distancia interiónica es más pequeña, y esto favorece la descomposición del carbonato para cualquier catión. Ahora bien, si el catión es grande, la diferencia en la distancia interiónica y en la energía de red es relativamente pequeña (figura 4.20), y la descomposición es menos favorable termodinámicamente.



**Figura 4.20.** Una muy exagerada representación de la disminución en la distancia interiónica al descomponer un anión (por ejemplo, cuando  $CO_3^{2-}$  descompone en  $O^{2-}$ ). Cuando el catión es grande, la distancia y, por tanto, la energía de red cambian relativamente poco. Cuando el catión es pequeño, el cambio relativo en la distancia y la energía de red es grande, lo que favorece termodinámicamente la descomposición.

La diferencia entre la energía de red del óxido y la del carbonato aumenta con la carga del catión, lo que explica que los carbonatos del grupo 2 sean menos estables que los del grupo 1.

#### 4.8 Sólidos moleculares

Los *sólidos moleculares* están formados por moléculas covalentes discretas (p.ej.  $H_2O$ ,  $I_2$ , etc) o por átomos (p. ej., los gases nobles en estado sólido) unidos mediante fuerzas de Van de Waals.

#### 4.9 Sólidos covalentes

Los *sólidos covalentes* están formados por redes de átomos unidos por enlace covalente. Los números de coordinación son bajos (en muchos casos 4), al estar limitados por el número de enlaces covalentes que puede formar un átomo dado. Las redes covalentes pueden ser tridimensionales, bidimensionales (láminas) ó monodimensionales (cadenas), aunque sólo las primeras componen sólidos puramente covalentes. Los sólidos covalentes tridimensionales tienen elevados puntos de fusión y ebullición por las fuerzas extremadamente fuertes que los unen. En los bi- y monodimensionales, las láminas ó cadenas se atraen por fuerzas débiles similares a las fuerzas de Van der Waals descritas para las moléculas (figura 4.21).

**Silicatos y fosfatos.** Fosfatos y fundamentalmente silicatos son ejemplos de sustancias que forman sólidos covalentes, iónicos o moleculares de estructuras variadas y complejas. Todos ellos están constituidos por unidades  $XO_4$  que comparten entre sí uno o más átomos de oxígeno. Algunos ejemplos se dan a en la figura 4.22.

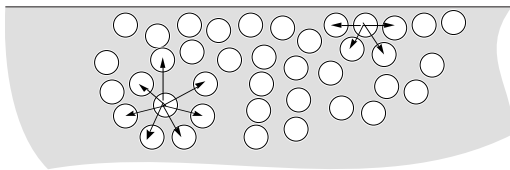


### 4.11 Propiedades de los líquidos

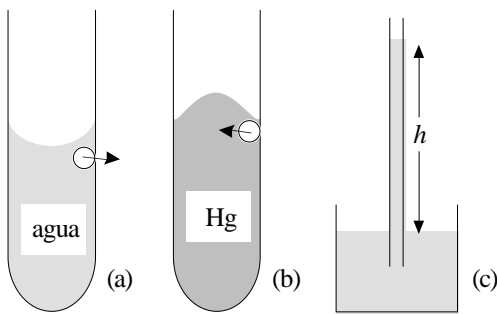
**Viscosidad.** La fluidez de un líquido es tanto mayor cuanto menor es su *viscosidad*. La viscosidad aumenta con las fuerzas intermoleculares.

**Tensión superficial.** Las moléculas en la superficie del líquido están menos atraídas por las fuerzas intermoleculares, por lo que prefieren situarse en el interior (figura 4.23). La *tensión superficial* mide la energía necesaria para ampliar la superficie de un líquido.

**Acción capilar.** Las fuerzas que mantienen unido al líquido se denominan *fuerzas de cohesión*. Las fuerzas de atracción entre un líquido y otra superficie se denominan *fuerzas de adhesión*. Las diferencias de magnitud entre ambas fuerzas son las responsables del menisco producido por un líquido en un recipiente y de la acción capilar (figura 4.24).



**Figura 4.23.** Diferencia entre las fuerzas que actúan sobre una molécula dentro del líquido y las que actúan sobre una molécula en la superficie. Hay una fuerza resultante hacia el interior de la disolución sobre las moléculas de la superficie. Esta fuerza es la responsable de que las gotas de agua sean esféricas, ya que una esfera tiene un área menor que cualquier otra forma del mismo volumen.



**Figura 4.24.** a) Como el agua y el vidrio son polares, las fuerzas de adhesión entre ambos son elevadas y mayores que las de cohesión del líquido. Por ello, el agua asciende por los lados de un tubo de vidrio, aumentando así la superficie de contacto. El menisco es cóncavo. b) En cambio, en el mercurio las fuerzas de cohesión son mayores que las de adhesión, por lo que se forma un menisco convexo. c) La acción capilar puede observarse en un tubo de pequeño diámetro. Cuando las fuerzas de adhesión son mayores que las de cohesión, el líquido continúa ascendiendo por los lados del tubo hasta que se alcanza el equilibrio entre las fuerzas de adhesión y el peso del líquido.

### Bibliografía

Atkins, págs. 351–391; Whitten, págs. 296–339; Shriver, págs. 107-141; Butler, págs. 107-132, 505–527; Sharpe, págs. 153-188.

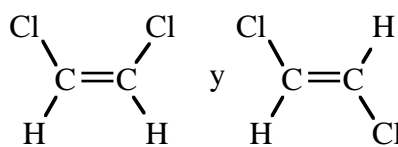
### Bibliografía complementaria

- 1 L. Smart, E. Moore, “Química del estado sólido”, Addison-Wesley Iberoamericana, Madrid, **1995**, 301 páginas, ISBN 0-201-62582-2.

### Seminarios

#### fuerzas intermoleculares

- 4.1 Lista los tipos de fuerzas intermoleculares que puede haber entre los pares de moléculas o átomos dados: a)  $\text{Cl}_2$ , b) Ar, c) HCl, d) HF, e)  $\text{N}_2$ , f)  $\text{H}_2\text{O}$ , g)  $\text{CH}_4$ , h)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , i)  $\text{I}_2$ .
- 4.2 ¿Qué molécula es más polar,  $\text{BF}_3$  ó  $\text{PF}_3$ ? ¿Qué molécula contiene los enlaces más polares? ¿Quién tendrá el punto de fusión más elevado (piensa en quien tendrá mayores interacciones de Van der Waals)?
- 4.3 ¿Cuáles de las siguientes sustancias formarán probablemente enlaces de hidrógeno? a) HF, b)  $\text{NH}_3$ , c)  $\text{CH}_4$ , d)  $\text{CH}_3\text{OH}$  (metanol), e)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ácido acético), f)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , g)  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ .
- 4.4 Di qué fuerzas intermoleculares hay que superar para a) fundir el hielo, b) fundir  $\text{I}_2$  sólido, c) convertir  $\text{NH}_3$  líquido en  $\text{NH}_3$  vapor, d) eliminar el agua de hidratación de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 4.5 ¿Qué sustancia de cada par tendrá probablemente el punto de fusión más elevado?



a) HF y HCl, b) H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>S, c) CH<sub>4</sub> y SiH<sub>4</sub>, d) HCl y HBr.

- 4.6 Explica por qué el punto de ebullición del H<sub>2</sub>S es más bajo que el del agua.
- 4.7 Las masas molares del bromo, Br<sub>2</sub>, y el cloruro de yodo son casi iguales, 159,8 g/mol y 162,4 g/mol, respectivamente. Explica el hecho de que la temperatura de ebullición normal del Br<sub>2</sub> sea 59 °C inferior a la del ICl, que es de 97 °C.

#### teoría de bandas

- 4.8 Aplicando la teoría de bandas explica los conceptos de conductor, semiconductor y aislante. ¿Afecta por igual la temperatura a un conductor y a un semiconductor?

#### sólidos metálicos

- 4.9 La aleación intersticial WC tiene la estructura del cloruro de sodio. Descríbela en términos de los agujeros de una estructura compacta.
- 4.10 Señala de qué tipo son probablemente los siguientes semiconductores extrínsecos:  
a) Ge dopado con As; b) Ge dopado con Ga.

#### estructura de los sólidos iónicos

- 4.11 ¿A qué se debe que los compuestos iónicos tengan elevados puntos de fusión?
- 4.12 En una estructura de tipo cloruro de sodio,  
a) ¿Cuál es el número de coordinación del catión y del anión?  
b) ¿Cuántos iones Na<sup>+</sup> ocupan las posiciones de segunda línea alrededor de un ion Na<sup>+</sup>?
- 4.13 En una estructura de tipo cloruro de cesio,  
a) ¿Cuál es el número de coordinación del catión y del anión?  
b) ¿Cuántos iones Cs<sup>+</sup> ocupan las posiciones de segunda línea alrededor de un ion Cs<sup>+</sup>?
- 4.14 Señala el tipo de red cristalina al que pertenecen las estructuras iónicas a–c de la figura 4.16.
- 4.15 a) Sabiendo que los radios iónicos de Sr<sup>2+</sup> y Se<sup>2-</sup> son 1,14 y 1,86 Å, respectivamente, predice el tipo de red en que cristalizará el SrSe. Idem para b) CsF ( $r_+ = 1,81 \text{ Å}$ ,  $r_- = 1,15 \text{ Å}$ ); c) MgS ( $r_+ = 0,80 \text{ Å}$ ,  $r_- = 1,70 \text{ Å}$ ); d) ZnBr<sub>2</sub> ( $r_+ = 0,74 \text{ Å}$ ,  $r_- = 1,82 \text{ Å}$ ); e) KI ( $r_+ = 1,52 \text{ Å}$ ,  $r_- = 2,06 \text{ Å}$ ).

#### entalpía de red

- 4.16 ¿Cuáles de los siguientes pares de compuestos isoestructurales serán probablemente más estables frente a la descomposición térmica? a) MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> (la descomposición da MO + CO<sub>2</sub>); b) CsI<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>I<sub>3</sub> (ambos compuestos contienen I<sub>3</sub><sup>-</sup>; la descomposición da MI + I<sub>2</sub>; el radio de N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> es mucho mayor que el de Cs<sup>+</sup>).
- 4.17 Presenta un argumento para dar cuenta del hecho de que, al quemarlo en oxígeno, el litio forma el óxido Li<sub>2</sub>O, mientras que el sodio forma el peróxido Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- 4.18 Justifica el hecho de que la diferencia existente entre las energías de red de LiI y NaI es menor que entre LiF y NaF.
- 4.19 Explica el orden de entalpía de red de los siguientes compuestos:  
a)  $\Delta H_U(\text{MgO}) = 3850 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta H_U(\text{BaO}) = 3114 \text{ kJ mol}^{-1}$ .  
b)  $\Delta H_U(\text{MgO}) = 3850 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta H_U(\text{MgS}) = 3406 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 4.20 Ordena los siguientes compuestos por su entalpía de red:  
a) KCl, b) LiCl, c) KBr, d) NaCl, e) KI.
- 4.21 Ordena los haluros de plata por su entalpía de red.
- 4.22 Explica la variación de los puntos de fusión en los siguientes compuestos iónicos:

a) NaF (1 261 K) y MgO (3 073 K), b) NaF (1 261 K), NaCl (1 074 K), NaBr (1 028 K) y NaI (924 K).

4.23 Observa los siguientes datos experimentales:

Compuesto:	Punto de fusión	Solubilidad en agua
KCl	776 °C	34,7 g/100 ml (a 20°C)
KBr	730 °C	53,5 g/100 ml (a 20°C)
KI	686 °C	127,5 g/100 ml (a 20°C)

Relaciona el orden de puntos de fusión y de solubilidad encontrado con el previsto para la entalpía de red por la ecuación de Born–Landé. De acuerdo a lo que sabes, ¿te hubiera sorprendido encontrar un orden de solubilidad contrario?

4.24 Define: carga iónica, entalpía de red, entalpía de formación, entalpía de disociación, entalpía de hidratación, entalpía de disolución.

**sólidos covalentes**

4.25 Compara las estructuras del diamante y del grafito (ver figura 4.21):

- a) ¿Qué tipo de modelo (iónico, metálico, covalente ó molecular) describe mejor el enlace dentro de una capa de la estructura del grafito?.
- b) ¿Qué tipo de modelo describe mejor el enlace entre capas en la estructura del grafito?
- c) Explica por qué el grafito, al contrario que el diamante, es muy blando, mientras que, como el diamante, tiene un punto de fusión muy alto.

4.26 Da una explicación estructural al hecho de que el cuarzo es duro, el asbesto fibroso y filamentosos, y la mica tiene un aspecto laminar.

**clases de sólidos**

4.27 Clasifica como metálico, molecular, iónico o de red covalente a cada uno de los siguientes sólidos:

- a) es no conductor como sólido, pero conduce como líquido.
- b) se disuelve en agua para dar una disolución no conductora.
- c) funde por debajo de 100 °C en un líquido no conductor.
- d) conduce la electricidad en estado sólido.

4.28 Para las siguientes sustancias en estado sólido, di la unidad estructural a partir de la cual se construye el sólido, el tipo de enlace dentro de la unidad y entre unidades, así como el tipo de sólido:

- a) P<sub>4</sub>, b) C(diamante), c) KBr, d) TiCl<sub>4</sub>, e) I<sub>2</sub>, f) K, g) IBr, h) N<sub>2</sub>, i) H<sub>2</sub>O, j) Cu, k) CaCO<sub>3</sub>.

4.29 Distingue, entre las siguientes sustancias, las que serán conductoras de las que serán aislantes en estado sólido:

- a) Na, b) NaCl, c) TiCl<sub>4</sub>, d) Fe, e) CsCl<sub>2</sub>.

4.30 Clasifica cada una de las siguientes sustancias como sólido molecular, iónico, covalente o metálico:

Sustancia	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)
	CeCl <sub>3</sub>	Ti	TiCl <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub> F	B	MoF <sub>6</sub>	Se <sub>8</sub>
Punto de fusión (°C)	848	1675	-25	-175	2300	17,5 (406 torr)	217
Punto de ebullición (°C)	1727	3260	136	-45,9	2550	35	684
Conductor eléctrico en sólido	no	sí	no	no	no	no	malo
Conductor eléctrico en líquido	sí	sí	no	no	no	no	malo

4.31 ¿Cuál puede ser la causa de las diferencias entre los puntos de fusión de las siguientes sustancias: SiO<sub>2</sub> (1710 °C), NaCl (810 °C), Cl<sub>2</sub> (-100 °C), H<sub>2</sub>O (0 °C) y SF<sub>6</sub> (-35 °C)?

**Problemas**

**estructura cristalina**

4.1 Muestra que la esfera mayor que puede caber en un agujero octaédrico de un empaquetamiento compacto tiene un radio igual a 0,414 veces el de las esferas que forman la red. (Truco: Considera los cuatro círculos obtenidos cortando por un plano que atraviese el agujero y el cuadrado que forman las esferas

que lo rodean).

### sólidos metálicos

- 4.2 El aluminio cristaliza en una estructura de *empaquetamiento compacto cúbico*. Su radio metálico es 1,25 Å ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ) y su masa molar es 26,98 g mol<sup>-1</sup>.
- ¿Cuál es la longitud de una cara de la celdilla unidad?
  - ¿Cuál es la densidad del aluminio ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )?
- 4.3 El oro cristaliza en una estructura de *empaquetamiento compacto cúbico*. Su densidad es 19,3 g/cm<sup>3</sup> y su masa molar es 196,97 g mol<sup>-1</sup>. Calcula su radio metálico ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

### estructura de los sólidos iónicos

- 4.4 A partir de los siguientes datos sobre la longitud de una cara de la celdilla unidad de compuestos que cristalizan en la estructura de tipo NaCl, determina el radio del catión: MgSe (5,45 Å), CaSe (5,91 Å), SrSe (6,23 Å), BaSe (6,62 Å). (Para determinar el radio del Se<sup>2-</sup>, haz la suposición de que los iones Se<sup>2-</sup> están en contacto en MgSe).

### entalpía de red, ciclo de Born–Haber

- 4.5 a) Calcula la entalpía de red del bromuro de potasio [ $\Delta H_U(\text{KBr})$ ] sabiendo que su entalpía de formación [ $\Delta H_f(\text{KBr}(s))$ ] vale -392 kJ mol<sup>-1</sup>, la entalpía de sublimación del potasio [ $\Delta H_S(\text{K})$ ] es 90 kJ mol<sup>-1</sup>, la entalpía de disociación del bromo gaseoso [ $\Delta H_D(\text{Br}_2(g))$ ] es 193 kJ mol<sup>-1</sup> y la de evaporación [ $\Delta H_{\text{vap}}(\text{Br}(l))$ ] es 31 kJ mol<sup>-1</sup>. La entalpía de ionización del potasio [ $\Delta H_I(\text{K}(g))$ ] es 418 kJ mol<sup>-1</sup> y la afinidad electrónica del bromo [ $EA(\text{Br})$ ] es 323 kJ mol<sup>-1</sup>. El bromo es líquido en condiciones normales.
- b) Compara el valor obtenido en el apartado a) para la entalpía de red del bromuro de potasio con el estimado mediante la fórmula de Born–Landé. El bromuro potásico cristaliza en una red similar a la del cloruro de sodio [el valor de la constante de Madelung ( $\mathcal{M}$ ) para dicho tipo de red es 1,74756], el radio iónico del bromuro es 1,95 Å ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ), el del potasio 1,33 Å, y el factor de Landé ( $n$ ) para el par bromuro–potasio vale 9,5. El número de Avogadro ( $N_A$ ) es  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  y la carga elemental ( $e$ )  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . La permitividad del vacío ( $\epsilon_0$ ) es igual a  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ .
- 4.6 Calcula la afinidad electrónica del yodo (el yodo es sólido en condiciones normales), a partir de los siguientes datos (en kJ mol<sup>-1</sup>):  $\Delta H_f(\text{KI}(s)) = -327$ ;  $\Delta H_S(\text{K}(s)) = 90$ ;  $\Delta H_S(\text{I}_2(s)) = 62$ ;  $\Delta H_D(\text{I}_2(g)) = 151$ ;  $\Delta H_I(\text{K}(g)) = 418$ ;  $\Delta H_U(\text{KI}(s)) = 645$ .
- 4.7 Calcula la afinidad electrónica ( $EA$ ) del cloro, a partir de los siguientes datos (en kJ mol<sup>-1</sup>):  $\Delta H_f(\text{CaCl}_2(s)) = -794$ ;  $\Delta H_{I+I_2}(\text{Ca}(g)) = 1734$ ;  $\Delta H_D(\text{Cl}_2(g)) = 242$ ;  $\Delta H_S(\text{Ca}) = 171$ ;  $\Delta H_U(\text{CaCl}_2) = 2239$ .
- 4.8 Calcula la entalpía de red ( $\Delta H_U$ ) de red del Na<sub>2</sub>O, a partir de los siguientes datos (en kJ mol<sup>-1</sup>):  $\Delta H_f(\text{Na}_2\text{O}(s)) = -416$ ;  $\Delta H_D(\text{O}_2(g)) = 496$ ;  $EA(\text{O}(g)) = -690$ ;  $\Delta H_S(\text{Na}) = 100$ ;  $\Delta H_I(\text{Na}(g)) = 494$ .
- 4.9 Calcula la entalpía de ionización ( $\Delta H_I$ ) para la plata, a partir de los siguientes datos (en kJ mol<sup>-1</sup>):  $\Delta H_f(\text{AgCl}(s)) = -127$ ;  $\Delta H_S(\text{Ag}) = 284$ ;  $EA(\text{Cl}(g)) = 349$ ;  $\Delta H_U(\text{AgCl}(s)) = 916$ ;  $\Delta H_D(\text{Cl}_2(g)) = 242$ .
- 4.10 a) Estima, mediante la fórmula de Born–Landé, la entalpía de red para la sustancia ficticia NaCl<sub>2</sub>. Supón una red tipo rutilo [el valor de la constante de Madelung ( $\mathcal{M}$ ) para dicho tipo de red es 2,408] y una distancia Na–Cl de 2,53 Å ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ). El factor de Landé ( $n$ ) para el par cloruro–sodio vale 8,0. El número de Avogadro ( $N_A$ ) es  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  y la carga elemental ( $e$ )  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . La permitividad del vacío ( $\epsilon_0$ ) es igual a  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ .
- b) Considera la reacción hipotética  $\text{Na}(s) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{NaCl}_2(g)$ , donde el producto obtenido contienen iones Na<sup>2+</sup> y Cl<sup>-</sup>. Estima la entalpía de formación para el dicloruro de sodio y di si es o no estable [ $\Delta H_S(\text{Na}(s)) = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_D(\text{Cl}_2(g)) = 242 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{I1}(\text{Na}(g)) = 494 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{I2}(\text{Na}(g)) = 4560 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $EA(\text{Cl}) = 349 \text{ kJ mol}^{-1}$ ].
- 4.11 Si los radios iónicos de Sr<sup>2+</sup> y Se<sup>2-</sup> son 1,14 y 1,86 Å respectivamente ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ), el SrSe cristaliza

en una red de tipo cloruro de sodio, y el estroncio y el selenio son sólidos en condiciones normales:

- a) Estima el valor de la entalpía de red por el método de Born–Landé [ $\mathcal{M}$  (NaCl) = 1,7476;  $n = 10$ ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ,  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ ].
- b) Calcula el valor de la entalpía de red por el ciclo de Born–Haber [ $\Delta H_f(\text{SrSe}(s)) = -602 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $EA(\text{Se}(g)) = -425 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{I+I_2}(\text{Sr}(g)) = 1617 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_S(\text{Sr}(s)) = 207 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_S(\text{Se}(s)) = 164 \text{ kJ mol}^{-1}$ ].
- 4.12 El  $\text{NiF}_2$  cristaliza en una estructura de tipo fluorita ( $\mathcal{M} = 2,5194$ ).
- a) Estima el valor de la entalpía de red por el método de Born–Landé [ $d = 2,0 \text{ \AA}$ ,  $n = 8,0$ ;  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ,  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ ].
- b) Calcula el valor de la entalpía de red por el ciclo de Born–Haber [ $\Delta H_f(\text{NiF}_2(s)) = -785 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $EA(\text{F}(g)) = 328 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{I+I_2}(\text{Ni}(g)) = 2480 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_S(\text{Ni}(s)) = 355 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_D(\text{F}_2(g)) = 158 \text{ kJ mol}^{-1}$ ].

**entalpía de red, entalpía de hidratación y entalpía de disolución**

- 4.13 Calcula la entalpía de disolución del fluoruro de potasio, sabiendo que  $\Delta H_U(\text{KF}(s)) = 798 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_H(\text{K}^+) = -322 \text{ kJ mol}^{-1}$  (H = hidratación o solvatación con agua) y  $\Delta H_H(\text{F}^-) = -506 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

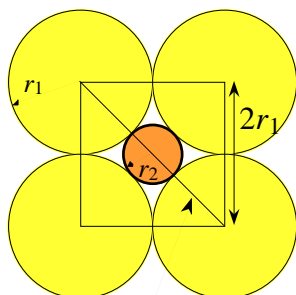
**Soluciones a los seminarios**

- |     |                            |    |     |    |                |                  |                 |                                  |                |
|-----|----------------------------|----|-----|----|----------------|------------------|-----------------|----------------------------------|----------------|
|     | Cl <sub>2</sub>            | Ar | HCl | HF | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> | I <sub>2</sub> |
| 4.1 |                            |    |     |    |                |                  |                 |                                  |                |
|     | <i>Dipolo–Dipolo</i>       |    |     |    |                |                  |                 |                                  |                |
|     |                            |    | si  | si |                | si               |                 |                                  |                |
|     | <i>Fuerzas de London</i>   |    |     |    |                |                  |                 |                                  |                |
|     | si                         | si | si  | si | si             | si               | si              | si                               | si             |
|     | <i>Enlace de Hidrógeno</i> |    |     |    |                |                  |                 |                                  |                |
|     |                            |    |     | si |                | si               |                 |                                  |                |
- 4.2 La molécula de BF<sub>3</sub> (triangular plana) es no polar. La molécula de PF<sub>3</sub> (pirámide triangular) es polar. El BF<sub>3</sub> tiene los enlaces más polares ya que la diferencia de electronegatividad entre sus átomos es mayor. El PF<sub>3</sub> tiene mayor punto de fusión, ya que sus moléculas interactúan mediante interacciones dipolo–dipolo además de fuerzas de London.
- 4.3 a), b), d), e), f). (tienen F, O, o N e hidrógenos con carga parcial positiva).
- |     |                            |    |    |                 |
|-----|----------------------------|----|----|-----------------|
|     | a)                         | b) | c) | d)              |
| 4.4 |                            |    |    |                 |
|     | <i>Dipolo–Dipolo</i>       |    |    |                 |
|     | si                         |    | si | si (ion–dipolo) |
|     | <i>Fuerzas de London</i>   |    |    |                 |
|     | si                         | si | si | si              |
|     | <i>Enlace de Hidrógeno</i> |    |    |                 |
|     | si                         |    | si |                 |
- 4.5 a) HF (enlace de hidrógeno); b) el primer isómero (es polar); c) SiH<sub>4</sub> (fuerzas de London mayores); d) HBr (fuerzas de London mayores, pues su tamaño es mayor).
- 4.6 Porque no hay enlace de hidrógeno entre sus moléculas.
- 4.7 Las moléculas de ICl son polares mientras que las de Br<sub>2</sub> son apolares.
- 4.8 Ver teoría.
- 4.9 Empaquetamiento cúbico compacto de átomos de wolframio con átomos de carbono en los agujeros octaédricos.
- 4.10 a) tipo *n*; b) tipo *p*.
- 4.11 Ver teoría
- 4.12 a) (6,6); b) 12.
- 4.13 a) (8,8); b) 6.
- 4.14 a) cúbica centrada en las caras; b) cúbica simple; c) cúbica centrada en las caras.
- 4.15 a)  $1,14/1,86 = 0,61$ , cloruro de sodio (ver tabla 4.6); b) 0,66, cloruro de sodio; c) 0,47, cloruro de sodio; d) 0,41, rutilo; e) 0,74, cloruro de cesio.
- 4.16 Cation grande estabiliza a anion grande. a) CaCO<sub>3</sub>; b) N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>I<sub>3</sub>.
- 4.17 El cation mayor (Na) estabiliza al anion grande (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) frente a su descomposición en O<sup>2-</sup> y oxígeno.
- 4.18 Ver figura 4.16.
- 4.19 Si consideramos un modelo 100% iónico, se debe cumplir la ecuación de Born–Landé que predice un aumento de la entalpía de red al disminuir el radio de los iones, siempre que la carga iónica sea la misma. Por lo tanto, el orden a) es porque el radio del Mg<sup>2+</sup> es menor que el del Ba<sup>2+</sup> y el b) porque el radio del O<sup>2-</sup> es menor que el del S<sup>2-</sup>.
- 4.20 LiCl > NaCl > KCl > KBr > KI, ver seminario 2.4.
- 4.21 AgF > AgCl > AgBr > AgI, ver seminario 2.4.
- 4.22 Si consideramos un modelo 100% iónico, el aumento de la entalpía de red debe producir un aumento del punto de fusión. La entalpía de red aumenta al disminuir el radio y al aumentar la carga iónica (ver seminario 2.4). a) La carga de los iones aumenta al pasar de NaF a MgO. b) El tamaño del anion aumenta al ir de NaF a NaI.

- 4.23 La entalpía de red aumenta al ir de KCl a KI. Se observa una disminución del punto de fusión y un aumento de la solubilidad al disminuir la entalpía de red. La variación del punto de fusión se corresponde con lo discutido en 2.7. El aumento del radio de los aniones al ir de KCl a KI disminuye la entalpía de red, lo que favorece la solubilidad, pero también hace menos exotérmica la hidratación de los iones, lo que la dificulta. Por ello, un aumento del radio puede tanto aumentar como disminuir la solubilidad.
- 4.24 Ver teoría.
- 4.25 a) Covalente; b) molecular; c) Es blando porque una capa desliza con facilidad sobre la otra (están unidas por fuerzas de Van der Waals). Tiene alto punto de fusión porque para que se puedan mover con facilidad partículas pequeñas, es necesario vencer los enlaces covalentes.
- 4.26 El cuarzo es un sólido covalente tridimensional, el asbesto es monodimensional y la mica bidimensional.
- 4.27 a) iónico; b) molecular; c) molecular; d) metálico.
- 4.28 Unidad, enlace dentro de unidad, enlace entre unidades, tipo de sólido: a)  $P_4$ , covalente, Van der Waals, sólido molecular; b) C, ninguno, covalente, sólido covalente tridimensional; c)  $K^+$  y  $Br^-$ , ninguno, iónico, sólido iónico; d)  $TiCl_4$ , covalente, Van der Waals, sólido molecular; e)  $I_2$ , covalente, Van der Waals, sólido molecular; f) K, ninguno, metálico, sólido metálico; g) IBr, covalente, Van der Waals, sólido molecular; h)  $N_2$ , covalente, Van der Waals, sólido molecular; i)  $H_2O$ , covalente, Van der Waals, sólido molecular; j) Cu, ninguno, metálico, sólido metálico; k)  $Ca^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$ , ninguno en  $Ca^{2+}$  y covalente en  $CO_3^{2-}$ , iónico, sólido iónico.
- 4.29 Serán conductoras a) y d). El resto serán aislantes.
- 4.30 a) iónico; b) metálico; c) molecular; d) molecular; e) covalente; f) molecular; g) molecular.
- 4.31  $SiO_2$  es un sólido covalente y NaCl es iónico, mientras que el resto son moleculares.

### Soluciones a los problemas

4.1



$$2r_1 + 2r_2$$

$$(2r_1)^2 + (2r_1)^2 = (2r_1 + 2r_2)^2$$

$$8r_1^2 = (2r_1 + 2r_2)^2$$

$$(8)^{1/2}r_1 = 2r_1 + 2r_2$$

$$[(8)^{1/2}-2]r_1 = 2r_2$$

$$r_2/r_1 = [(8)^{1/2}-2]/2 = 0,414$$

- 4.2 a) 3,54 Å, b) 4,05 g/cm<sup>3</sup>.
- 4.3 1,44 Å.
- 4.4  $r(\text{Se}^{2-}) = 1,93 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Ca}^{2+}) = 1,03 \text{ \AA}$ ;  
 $r(\text{Sr}^{2+}) = 1,19 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{Ba}^{2+}) = 1,38 \text{ \AA}$ .
- 4.5 a)  $\Delta H_U = 689 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; b)  $\Delta H_U = 664 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 4.6  $EA = 296,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 4.7  $EA = 351 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 4.8  $\Delta H_U = 2541 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 4.9  $733 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- 4.10 a)  $\Delta H_U = 2314 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  
 b)  $\Delta H_f = 2384 \text{ kJ mol}^{-1}$ , no es estable.
- 4.11 a) 2913 kJ mol<sup>-1</sup>; b) 3015 kJ mol<sup>-1</sup>.
- 4.12 a) 3061 kJ mol<sup>-1</sup>; b) 3122 kJ mol<sup>-1</sup>.
- 4.13  $\Delta H_d = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$ .