

EJERCICIOS ENLACE IÓNICO

TEMA 5

1. ¿Puede formarse un enlace iónico entre átomos de un mismo elemento químico? ¿Por qué?

No. El enlace iónico se establece entre átomos con valores muy diferentes de electronegatividad de forma que un átomo cede electrones al otro y el enlace se produce por la atracción electrostática entre los iones de distinto signo así generados.

2. Justifica si las siguientes afirmaciones para los compuestos iónicos son verdaderas o falsas:

- a. **No conducen la corriente eléctrica en estado sólido**
- b. **Conducen la electricidad en estado fundido**
- c. **Sus disoluciones acuosas no conducen la corriente eléctrica**
- d. **Tienen puntos de fusión muy altos**
- e. **Son blandos**
- f. **Forman moléculas individuales**
- g. **En general, son insolubles en agua**

- a) Verdadera. Los iones en el cristal ocupan posiciones fijas y no se pueden mover a lo largo de la red y, dado que la densidad electrónica entre iones es muy baja, no son conductores.
- b) Verdadera. La movilidad de los iones en estado fundido permite la conducción de la corriente eléctrica en los compuestos iónicos.
- c) Falso. En disolución acuosa sí conducen la corriente eléctrica ya que los iones se pueden mover en el seno de la disolución bajo la acción de una diferencia de potencial.
- d) Verdadero. Los cristales iónicos funden a altas temperaturas debido a que los enlaces entre los iones son muy fuertes debido a la elevada energía reticular.
- e) Falso. Los sólidos iónicos son bastante duros por la misma razón anterior: debido a la elevada fuerza del enlace iónico, consecuencia directa del valor elevado de la energía reticular.
- f) Falso. No forman moléculas individuales siempre y cuando haya el número suficiente de iones. En ese caso, se arreglan espacialmente de forma a minimizar el potencial electrostático entre ellos, lo que los lleva a orientarse en el espacio según direcciones privilegiadas, dando lugar en última instancia a una estructura cristalina.
- g) Falso. Los sólidos iónicos son muy solubles en agua, en general, ya que la entalpía de solvatación (complejación de los iones con las moléculas de disolvente) suele ser muy grande (en valor negativo) debido a la elevada constante dieléctrica del agua (en virtud de su elevado momento dipolar), lo que compensa largamente la energía reticular del cristal.

3. A la vista de los átomos implicados en el enlace, indica en cuáles de los siguientes compuestos se establece un enlace iónico: a) CO b) NaCl c) CaO d) KBr e) NO

EJERCICIOS ENLACE IÓNICO

En aquellos en los que haya una diferencia de electronegatividad significativa (≥ 1.5), como: NaCl ($3 - 0.9 = 2.1$), CaO ($3.5 - 1 = 2.5$) y KBr ($2.8 - 0.8 = 2.0$)

En cambio, en CO ($3.5 - 2.5 = 1$) y NO ($3.5 - 3.0 = 0.5$) no habría enlace iónico.

Nota.- Tomamos 1.5 como una referencia arbitraria para la que el % de carácter iónico es suficiente como para mantener muchas de las propiedades de los compuestos iónicos. El KI, por ejemplo, con una diferencia de electronegatividad de 1.7, presenta un enlace con un 75% de carácter iónico. En el tema siguiente, veremos que la diferencia de electronegatividad no es el único criterio a tener en cuenta para el carácter iónico de un enlace.

4. Justifica la fórmula empírica que cabe esperar para los compuestos iónicos formados a partir de los siguientes pares de elementos:

a) K, F

b) Ca, O

c) Na, O

d) Sr, Cl

e) Mg, N

- a) El potasio es un s^1 y el flúor un p^5 . Por tanto, a la hora de formar un enlace iónico, el potasio tiene tendencia a perder su electrón para ser un catión monovalente K^+ con configuración electrónica de gas noble (Ar), y el flúor tendencia a coger un electrón para ser un anión monovalente F^- , también con configuración de gas noble (Ne). Las cargas así dispuestas en ambos átomos, por tanto, se compensan para dar lugar a una relación estequiométrica catión:anión 1:1 y el compuesto formado sería KF.
- b) De igual forma el calcio es un s^2 y el oxígeno un p^4 . Por tanto, para formar un enlace iónico, el calcio va a perder sus dos electrones para ser un catión divalente Ca^{2+} con configuración de gas noble (Ar), y el oxígeno hará lo propio cogiendo dos electrones para ser un anión divalente O^{2-} , también con configuración de gas noble (Ne). Las cargas también se compensan para una relación estequiométrica 1:1, por lo que el compuesto formado sería CaO.
- c) El sodio es un s^1 y el oxígeno un p^4 . Por tanto, para formar un enlace iónico, el sodio va a perder su electrón para adquirir la configuración de gas noble (Ne) pasando a ser un catión Na^+ . Por su lado, el oxígeno, como en el caso anterior pasará a ser un anión O^{2-} . Las cargas pueden fácilmente verse compensadas si por cada oxígeno hay dos sodios a través de una relación estequiométrica 2:1, por lo que el compuesto iónico previsible para esta pareja sería Na_2O .
- d) En este caso, el estroncio (como el calcio) es un s^2 y el cloro un p^5 . Así, el estroncio pasará a Sr^{2+} con configuración de Kr y el cloro a Cl^- con configuración de Ar. Aquí, las cargas pueden compensarse fácilmente para una relación estequiométrica catión:anión 1:2, por lo que el compuesto formado sería $SrCl_2$.
- e) Finalmente, el magnesio, también s^2 formará Mg^{2+} , mientras que el nitrógeno, p^3 , más electronegativo, para formar el compuesto iónico que dice el ejercicio, se vería obligado a coger tres electrones para formar el anión trivalente N^{3-} (nitruro), llegando de esta forma a tener la configuración del Ne. Aquí, las cargas no se compensan directamente ya que 2 no es divisible de 3 ni viceversa. La estequiometría se deduce hallando el mínimo común múltiplo de 2 y 3, es decir 6, y haciendo que, a través de la relación estequiométrica

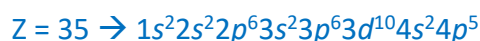
EJERCICIOS ENLACE IÓNICO

catión:anión propuesta haya esas cargas totales (el mínimo común múltiplo) para el catión y el anión. Así, como el estado de oxidación del magnesio es +2, tiene que haber 3 magnesios [$3 \times (+2) = +6$] y 2 nitrógenos dado que su estado de oxidación es -3 [$2 \times (-3) = -6$], dando como resultado el compuesto Mg_3N_2 (nitruro de magnesio). Todo esto puede abreviarse mediante el método de cruzar las valencias a los subíndices, aunque lo expuesto arriba es mucho más técnico.

5. Dos elementos tienen como números atómicos $Z = 35$ y $Z = 37$, respectivamente. Halla:

- La configuración electrónica de cada uno de ellos
- El tipo de compuesto que formarán al unirse entre sí
- La fórmula de este compuesto

a) El elemento $Z = 35$ es el bromo y el elemento $Z = 37$ es el rubidio, deducido de sus correspondientes configuraciones electrónicas:



- El átomo de bromo gana con facilidad un electrón, transformándose en ion negativo, y el átomo de rubidio pierde con facilidad un electrón transformándose en ion positivo, adquiriendo ambos la configuración de gas noble. Su diferencia de electronegatividad es $2.8 - 0.8 = 2$. En consecuencia, el bromo y el rubidio formarán un enlace iónico.
- En base a lo anteriormente expuesto, una relación estequiométrica catión:anión 1:1 permitiría compensar las cargas entre ambos iones, por lo que la fórmula empírica de este compuesto sería $RbBr$.

6. Indica el tipo de enlace y las propiedades que se pueden predecir para el fluoruro de escandio.

La diferencia de electronegatividad que existe entre ambos átomos es de $4 - 1.3 = 2.7$, por lo que formarán un compuesto iónico, de forma que el flúor (p^5) ganará un electrón para adquirir la configuración del Ne ($F \rightarrow F^-$), y el escandio ($d^1 s^2$) perderá tres electrones para tener la configuración del Ar ($Sc \rightarrow Sc^{3+}$). Como resultado, la fórmula empírica presumible para este compuesto sería ScF_3 . Adicionalmente, se esperaría una muy elevada energía reticular (en virtud de la carga +3 del escandio) y, por tanto, elevados puntos de fusión y ebullición, así como una elevada dureza. Además, no sería un material conductor en estado sólido, aunque sí sus disoluciones acuosas o en estado fundido.

7. Identifica cuál de las siguientes sustancias, A, B o C, es un compuesto iónico:

- La sustancia A no conduce la electricidad, tiene un punto de fusión muy alto, es muy dura e insoluble en agua
- La sustancia B sí conduce la electricidad en estado sólido, tiene un punto de fusión muy alto, y también es insoluble en agua
- La sustancia C no conduce la electricidad en estado sólido, tiene un punto de fusión elevado, alta dureza y muy soluble en agua

EJERCICIOS ENLACE IÓNICO

La sustancia C, a diferencia de las demás, tiene las propiedades características de un compuesto iónico, por lo que esta sería la sustancia que pide el problema.

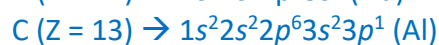
8. El número atómico (Z) de los átomos A, B, C y D es 7, 11, 13 y 17, respectivamente.

a) Escribe la configuración electrónica de cada uno de ellos.

b) Escribe la fórmula de los compuestos AB, AC, BD y DD.

c) Identifica cuáles de los compuestos anteriores son compuestos iónicos.

a) Las configuraciones electrónicas serán:



b) **Compuesto AB:** operando como en ejercicios anteriores, consideramos un enlace 100% iónico para obtener la fórmula empírica. Así, el átomo A consigue la configuración de gas noble ganando 3 electrones, pasando a ser un trianión A^{3-} . B, por su parte, solo tiene que perder un electrón para ser un gas noble, pasando a ser B^+ . Por tanto, A debe de ser el átomo más electronegativo donde las cargas pueden compensarse con una relación estequiométrica catión:anión 3:1, obteniendo la fórmula B_3A (Na_3N , nitruro de sodio).

Compuesto AC: de igual forma, A consigue la configuración de gas noble ganando 3 electrones, pasando a ser un trianión A^{3-} . C, por su parte, tiene que perder tres electrones para ser un gas noble, pasando a ser un catión trivalente B^{3+} . Por tanto, las cargas pueden compensarse con una relación estequiométrica catión:anión 1:1, obteniendo la fórmula BA (AlN , nitruro de aluminio).

Compuesto BD: B consigue la configuración de gas noble perdiendo 3 electrones, pasando a ser B^{3+} , mientras que D consigue la configuración de gas noble ganando un electrón convirtiéndose en un anión D^- . Así, las cargas pueden compensarse con una relación estequiométrica catión:anión 1:3, obteniendo la fórmula BD_3 ($AlCl_3$, cloruro de aluminio).

Compuesto DD: D consigue la configuración de gas noble ganando 1 electrón, pasando a D^- . Como tiene que enlazarse consigo mismo, no tenemos más remedio que construir un catión D^+ a partir de D forzando la pérdida de un electrón sin que adquiera la configuración de gas noble. De esta forma las cargas pueden compensarse con una relación estequiométrica catión:anión 1:1, obteniendo la fórmula DD ($ClCl = Cl_2$, dicloro).

c) En principio, son compuestos iónicos AB, AC y BD al ser enlaces establecidos entre elementos metálicos y no metálicos. Lo que es seguro es que DD no puede serlo porque la diferencia de electronegatividad es cero. En este caso, sí se puede afirmar que el enlace es 100% covalente (por tanto 0% iónico). De hecho, para el resto de casos podemos comprobar que las diferencias electronegatividad son: AB (2.1), AC (1.5) y BD (2.2).

9. ¿Cuál de las siguientes especies, $MgCl_2$ y SCl_2 , esperas que posea enlaces iónicos? ¿Por qué?

EJERCICIOS ENLACE IÓNICO

El cloruro de magnesio, debido a que la diferencia de electronegatividad entre Mg y Cl es $3.1 - 1.3 = 1.8$, lo que supone un enlace de tipo iónico, mientras que Cl y S son no metales, por lo que el enlace es típicamente covalente. Esto puede verse también en la diferencia de electronegatividad que hay entre ambos: $3.1 - 2.6 = 0.5$

10. ¿Cuál de los siguientes compuestos esperas que tenga un mayor punto de fusión: NaI o NaCl? Y cuál más duro, ¿el NaBr o el KBr?

Propiedades como el punto de fusión o la dureza, que dependen directamente de la energía reticular, se pueden evaluar a partir de la dependencia que mantiene esta con las cargas de los iones y la distancia interiónica: $U(r) \propto -\frac{z^+z^-}{r_0}$. En particular, en este caso, la comparación se realiza entre compuestos donde todos sus iones tienen la misma carga ($|1|$), por lo que la energía reticular depende solo de la distancia y, además, lo hace inversamente. Por tanto, el compuesto con mayor punto de fusión será el NaCl, ya que la única diferencia entre ellos es el radio del anión, que es mayor en el caso del yoduro, por lo que la energía reticular será menor en este caso.

De igual modo, el más duro es el NaBr ya que, en este caso, solo cambia el radio del catión, y el menor radio lo tiene el Na^+ , por lo que este compuesto tendrá una mayor energía reticular y, por tanto, será más duro.

11. De forma cualitativa, justifique los cambios que, sobre la energía reticular, tienen los siguientes cambios sobre un compuesto iónico de tipo A^+B^- :

- duplicar el tamaño de ambos iones
- duplicar las cargas de ambos iones

Usando la misma relación anterior de la energía reticular con las cargas y el radio, podemos concluir lo siguiente. a) al duplicar el tamaño de ambos iones, se duplica la distancia interiónica, por lo que la energía reticular sería la mitad. b) si se duplican las cargas de ambos iones (suponiendo que inicialmente fuesen ambos monovalentes) la energía reticular se multiplicaría por cuatro.

12. Ordenar de forma creciente la energía reticular de los siguientes compuestos iónicos. Justifica la respuesta.

- NaCl, NaBr, CaO
- KBr, BaO, Al_2O_3

Vamos a utilizar el mismo razonamiento de los ejercicios anteriores teniendo en cuenta que $U(r) \propto -\frac{z^+z^-}{r_0}$. En el caso a) se mezclan dos compuestos donde solo varía el radio iónico con otro en el que además varían las cargas. En el caso en el que varíen las cargas, por lo general, siempre será el factor predominante sobre la variación de la energía reticular, ya que el cambio de cargas es directamente multiplicativo, mientras que las variaciones en los radios iónicos suelen no ser tan grandes. Por

EJERCICIOS ENLACE IÓNICO

tanto, en el caso b), donde en cada ejemplo hay un cambio de cargas, este será el hilo conductor del cambio en el valor de U . Así pues, la energía reticular en orden creciente será en cada caso:

a) $\text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{CaO}$ ya que para los dos primeros se tiene que $U(r) \propto -\frac{1}{r_{\text{NaCl}}} < -\frac{1}{r_{\text{NaBr}}}$, mientras que para el CaO , $U(r) \propto -\frac{4}{r_{\text{CaO}}}$, siendo este el mayor valor.

b) $\text{KBr} < \text{BaO} < \text{Al}_2\text{O}_3$ ya que en este caso $-\frac{1}{r_{\text{KBr}}} < -\frac{4}{r_{\text{BaO}}} < -\frac{6}{r_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$

13. El valor de la energía reticular para NaCl, calculada a partir de la ecuación de Born-Landé, es -756 kJ/mol . Determina la energía reticular a partir de la ecuación de Kapustinskii sabiendo que la distancia interiónica en el NaCl es de 281 pm.

La ecuación de Kapustinskii es muy útil en sistemas para los que no se conocen los parámetros estructurales. Cuando la distancia interiónica la tenemos en picómetros (pm), existe una versión de la ecuación muy conveniente que utiliza el valor de distancia interiónica directamente en pm y ofrece el resultado en kJ/mol.

$$U(r_o) = -\frac{120.25 \times 10^3 \ i z^+ z^-}{r_o} \left(1 - \frac{34.5}{r_o}\right) \text{ kJ/mol}$$

Con z^+ y z^- , las cargas de los iones en valor absoluto; i , el número de iones de la fórmula empírica, y r_o , la distancia interiónica. En este caso, $z^+ = z^- = 1$, $i = 2$, y $r_o = 281$. Así, $U(r) = -751 \text{ kJ/mol}$

14. A partir de los siguientes datos, calcula la energía reticular del fluoruro cálcico usando para ello: a) el ciclo de Born-Haber, b) la ecuación de Born-Landé, y c) la de Kapustinskii, indicando los errores relativos cometidos por cada una de las ecuaciones con respecto al ciclo termodinámico.

$\Delta H_s (\text{Ca}) = +193 \text{ kJ/mol}$

(entalpía de sublimación del calcio, es decir, energía necesaria para pasar el calcio de sólido a vapor).

$E_{i1} (\text{Ca}) = +540 \text{ kJ/mol}$

(primera energía de ionización del calcio, es decir, energía necesaria para abstraer un electrón de valencia del calcio gaseoso, quedando el catión Ca^+ también en estado gaseoso).

$E_{i2} (\text{Ca}) = +1150 \text{ kJ/mol}$

(segunda energía de ionización del calcio, es decir, energía necesaria para abstraer el segundo electrón de valencia del catión Ca^+ , quedando como catión Ca^{2+} , en estado gaseoso).

$\Delta H_d (\text{F}_2) = +158 \text{ kJ/mol}$

(entalpía de disociación del flúor, es la energía necesaria para disociar la molécula diatómica F_2 a átomos individuales, $\text{F}_{(g)}$).

$A_e (\text{F}) = -333 \text{ kJ/mol}$

EJERCICIOS ENLACE IÓNICO

(afinidad electrónica del flúor, es la energía desprendida cuando un átomo de flúor gaseoso capta un electrón para quedar como anión fluoruro gaseoso, F⁻).

$$\Delta H_f(\text{CaF}_2) = -1214.6 \text{ kJ/mol}$$

(entalpía de formación del fluoruro de calcio, es la energía desprendida cuando se forma un mol del compuesto sólido a partir de sus elementos en estado natural más estable, es decir, calcio metálico sólido y flúor diatómico gaseoso).

$$\text{Distancia interiónica} = 2.35 \text{ \AA}$$

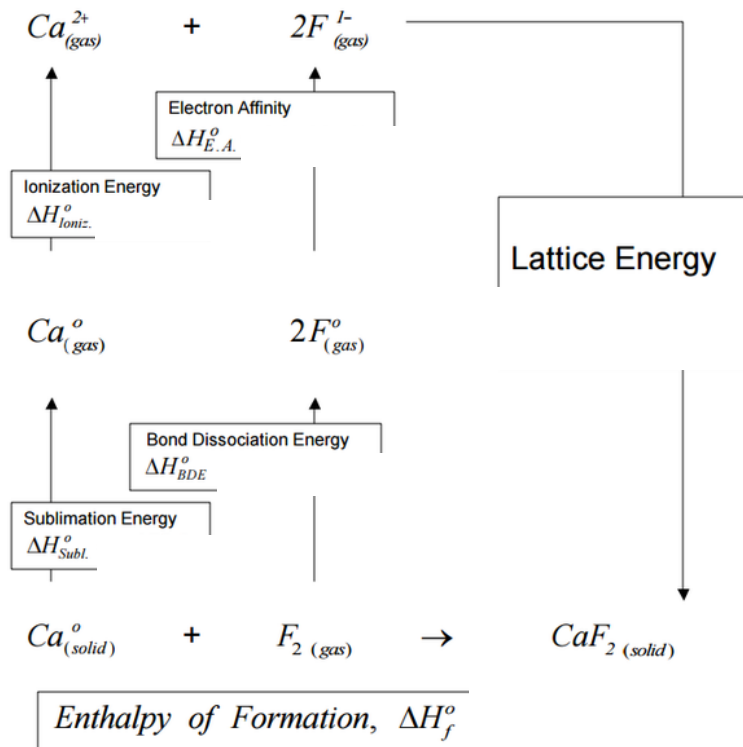
$$\text{Constante de Madelung} = 2.5194$$

$$\text{Factor de compresibilidad} = 8$$

$$K (\text{constante de Coulomb}) = 1/4\pi\epsilon_0 = 9 \times 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^2/\text{C}^2$$

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

a) Primero vamos a establecer un ciclo termodinámico adecuado para obtener CaF₂ (s):



¡Asegúrate de que la reacción de formación está ajustada! Al final hay que obtener un mol de calcio, por lo que hay que vaporizar e ionizar solo un mol de calcio. Pero como su carga es +2, habrá que aplicar sucesivamente una primera y una segunda energía de ionización, cuyos valores son muy diferentes. Por otro lado, hay que obtener 2 moles de átomos de flúor, que se consiguen a partir de un mol de diflúor. Por tanto hay que aplicar una energía de disociación completa, y luego ionizar esos átomos con solo una afinidad electrónica (aniones monovalentes); pero como tenemos dos moles de átomos, esta energía tendremos que aplicarla dos veces. Por tanto, ciclo termodinámico de Born-Haber apropiado para este caso sería:

EJERCICIOS ENLACE IÓNICO

$$\Delta H_f = -1214.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \Delta H_s(\text{Ca}) + E_{i1}(\text{Ca}) + E_{i2}(\text{Ca}) + \Delta H_d(\text{F}_2) + 2A_e(\text{F}) + U$$

De donde, despejando U y suponiendo todas las energías en kJ/mol:

$$\begin{aligned} U &= \Delta H_f - [\Delta H_s(\text{Ca}) + E_{i1}(\text{Ca}) + E_{i2}(\text{Ca}) + \Delta H_d(\text{F}_2) + 2A_e(\text{F})] \\ &= -1214.6 - [193 + 540 + 1150 + 158 - 2 \times 333] = -1214.6 - 1375 \\ U &= 2589.6 \approx 2590 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Si la incógnita fuese la afinidad electrónica del flúor, hay que prestar atención a ese 2 que multiplica porque hay que introducirlo siempre, y eso puede llevar a errores de cálculo. En ese caso, la magnitud despejada sería el doble de la afinidad electrónica que se pediría.

b) Podemos hacer uso también de la ecuación de Born-Landé si no tenemos datos termodinámicos del proceso. Así: $U(r_0) = -\frac{N_A M z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$ donde $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ es la llamada constante de Coulomb (K). Si además introducimos en la constante la carga del electrón (para ambos iones) y el número de Avogadro (obteniendo así K_A) llegaríamos a la siguiente expresión simplificada:

$$U(r_0) = -K_A \frac{M|z^+||z^-|}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{ con } K_A = 1.390 \times 10^{-7} \text{ kJ} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Que, para el caso de CaF_2 , quedaría como sigue:

$$U(\text{CaF}_2) = -1.390 \times 10^{-7} \text{ kJ} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \frac{2.5194 \cdot 2 \cdot 1}{2.35 \times 10^{-10} \text{ m}} \left(1 - \frac{1}{8}\right) \approx 2608 \text{ kJ/mol}$$

El error relativo correspondiente al cálculo mediante la expresión de Born-Landé será:

$$E_r(\%) = \frac{\text{Valor calculado} - \text{Valor verdadero}}{\text{Valor verdadero}} \times 100 = \frac{2608 - 2590}{2590} = +0.7\%$$

El error es de tan solo un 0.7% y, al ser positivo, significa que es un error por exceso, esto es, la determinación está por encima del valor considerado como verdadero.

c) Si no tenemos ni datos termodinámicos ni parámetros estructurales, siempre podemos recurrir a la ecuación de Kapustinskii modificada a pm (revisar problema 13):

$$U(r_0) = -\frac{120.25 \times 10^3 i z^+ z^-}{r_0} \left(1 - \frac{34.5}{r_0}\right) \text{ kJ/mol}$$

Así, en este caso, $i = 3$ y $r_0 = 235$ pm:

$$U(\text{CaF}_2) = -\frac{120.25 \times 10^3 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{235} \left(1 - \frac{34.5}{235}\right) \approx 2619 \text{ kJ/mol}$$

El error relativo correspondiente al cálculo mediante la expresión de Kapustinskii será:

$$E_r(\%) = \frac{\text{Valor calculado} - \text{Valor verdadero}}{\text{Valor verdadero}} \times 100 = \frac{2619 - 2590}{2590} = +1.1\%$$

El error es solo un 1.1%, lo que es bastante aceptable y, al ser positivo, significa que también es un error por exceso.

EJERCICIOS ENLACE IÓNICO

15. ¿Cuál es la razón por la cual, en el estudio de las redes iónicas, se considera al anión el que se empaqueta de la mejor forma posible dejando al catión que se acomode en la red formada?

Debido a que los cationes son, generalmente más pequeños, por lo que el mejor empaquetamiento lo darán las especies más voluminosas que son las que, en el espacio, entrarán en contacto con más facilidad. Los cationes van a ir ocupando entonces los huecos dejados por el empaquetamiento de aniones.

16. ¿Cuáles son los factores que afectan al número de coordinación en un compuesto iónico?

Los factores son dos: 1) El primero y más restrictivo es la estequiometría de la fórmula empírica: el número de cationes con respecto al de aniones va a determinar el tipo de empaquetamiento ya que la electroneutralidad es una condición indispensable. Esto es simplemente la relación de cargas entre aniones y cationes; y 2) la relación de radios catión/anión: el tipo de empaquetamiento marca la distribución espacial de los iones, y la relación de radios determina directamente el tipo de empaquetamiento. Si los aniones son muy grandes con respecto al tamaño del catión, podrá haber menos aniones en contacto directo con el catión. Por tanto, cuando esta relación varía de la unidad y decrece (conforme va aumentando el radio del anión) o crece (conforme va aumentando el radio del catión) los índices de coordinación van a ir disminuyendo al tiempo que van cambiando los empaquetamientos.

17. Utilizando los valores de los radios iónicos, sugiere las probables estructuras cristalinas de: (a) fluoruro de bario, (b) bromuro potásico, (c) sulfuro de magnesio

Nota.- Radios iónicos en pm: Li^+ (76); K^+ (138); Mg^{2+} (72); Ba^{2+} (135); F^- (133); Br^- (196); I^- (220); S^{2-} (184)

a) Aunque no forma parte de la intuición, el hecho de que el flúor sea un anión y, por tanto, más grande de lo esperado, y el bario un dicatión y, por tanto, más pequeño de lo esperado, hace que ambos tengan tamaños muy similares y podrían formar una red tipo CsCl. El problema es que el bario tiene una carga doble a la del flúor por lo que la estequiometría tendrá que llevar a una fórmula empírica BaF_2 , dando como resultado una red de tipo fluorita, donde los aniones F^- ocuparían, en este caso, los 2N huecos tetraédricos que deja un empaquetamiento compacto de cationes Ba^{2+} .

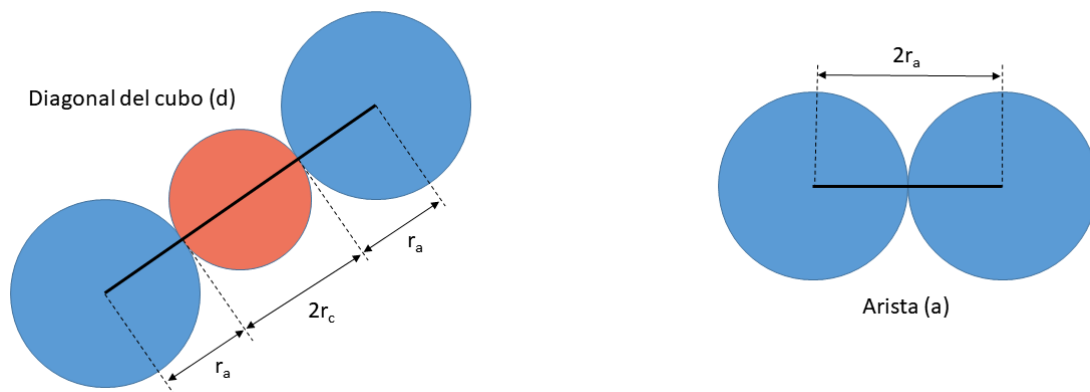
b) La relación de radios catión/anión es de 0.70, por lo que entra dentro de índices de coordinación 6 para aniones y cationes dentro de la estructura, por lo que será de tipo NaCl. Puede verse como un empaquetamiento ccp de aniones donde los cationes ocupan los N huecos octaédricos o viceversa, pero se suele decir que son los cationes los ocupan los huecos al ser estos más pequeños.

c) En este caso, la relación de radios es 0.391, por lo que se espera que dé lugar a redes tipo ZnS, que consistiría en un arreglo ccp o hcp de aniones sulfuro que se rodearían de 4 cationes Mg^{2+} que ocuparían la mitad de los huecos tetraédricos (N).

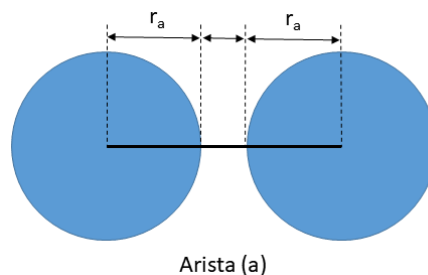
EJERCICIOS ENLACE IÓNICO

18. Determina la relación de radios mínima para que se dé una red cúbica simple de aniones en contacto con un catión central (red tipo BCC). Si la relación de radios fuese 1, ¿a qué distancia se sitúan los aniones unos de otros? En este último caso, ¿cuánto aumenta la distancia entre aniones respecto de la relación mínima de radios cuando los aniones son cloruros?

En este caso tenemos una red cúbica I. Una relación de radios mínima tiene una doble implicación en este caso: primero, los aniones de los vértices del cubo están en contacto directo con el catión central. Eso significa que la diagonal del cubo (d) será igual a $2r_a + 2r_c$. Por otro lado, la relación de radios mínima implica que también los aniones están en contacto directo a través de la arista (a) del cubo, por lo que $a = 2r_a$. Por geometría, se sabe que la diagonal de un cubo está relacionada con la arista a través de $\sqrt{3}$, de forma que $d = a\sqrt{3}$. Por tanto, sustituyendo d y a , se tiene que $2r_a + 2r_c = 2r_a\sqrt{3}$, de donde $2r_c = 2r_a(\sqrt{3} - 1)$. De aquí se tiene que $r_c/r_a = 0.732$



En caso de que la relación de radios sea mayor de 0.732, los aniones dejarán de estar en contacto a través de la arista porque el catión central será más grande, pero seguirá siendo cierto que aniones y cationes están en contacto a través de la diagonal del cubo, esto es, $2r_a + 2r_c = a\sqrt{3}$. Como quiera que en una relación de radios igual a 1 se tiene que $r_a = r_c$, se puede escribir entonces que $4r_a = a\sqrt{3}$, de donde $a = 4r_a/\sqrt{3}$.



Si los aniones fuesen cloruros, con un radio iónico de 181 pm, la distancia entre ellos cuando la relación de radios sea 1 sería 418 pm (valor de a del apartado anterior). Como $2r_a$ (si estuviesen en contacto para una relación mínima de radios) sería 362 pm, la distancia entre ellos ha aumentado 56 pm (0.56 Å). Como antes estaban en contacto, este aumento de distancia se traduce en un hueco entre aniones de 0.56 Å.

19. Determina la energía de estabilización del campo cristalino en un compuesto octaédrico de Mn^{3+} sabiendo que los ligandos son bromuros.

EJERCICIOS ENLACE IÓNICO

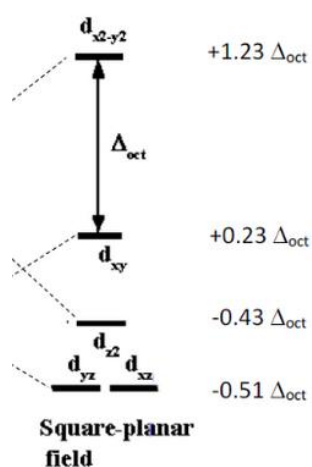
Por la serie espectroquímica, sabemos que los halogenuros dan como resultado situaciones de campo débil y, por tanto, de alto espín. Por otro lado, un catión Mn^{3+} tiene una configuración $3d^4$, por lo que aunando ambos datos llegaremos a una configuración que se puede escribir como $t_{2g}^3 e_g^1$.

$$De\ donde: EE_{O_h}(t_{2g}^3 e_g^1) = -3 \cdot \frac{2}{5} \Delta_o + 1 \cdot \frac{3}{5} \Delta_o = -0.6 \Delta_o$$

La energía de estabilización siempre se suele dejar en función del desdoblamiento Δ .

20. El níquel(II) suele dar lugar a compuestos plano-cuadrados. Determina si presenta electrones desapareados y cuánto valdría su momento magnético. ¿Dicho momento variará con respecto a un campo O_h ?

En un compuesto plano cuadrado el esquema del desdoblamiento orbital es el siguiente



Como el Ni^{2+} tiene una configuración $3d^8$, llenará todos sus orbitales completamente hasta el d_{xy} , por lo que no habrá electrones desapareados y su momento magnético será cero (catión diamagnético). Sin embargo, para un $3d^8$ en un campo O_h , se tiene una única configuración posible para el estado fundamental independiente del valor de la intensidad del campo: $t_{2g}^6 e_g^2$, lo que conlleva la presencia de dos electrones desapareados sobre los orbitales e_g (principio de máxima multiplicidad de Hund), por lo que el momento magnético será el correspondiente a dos electrones desapareados: $\mu = \mu_B \sqrt{2(2+2)} = 2.828 \mu_B$, siendo, en este caso, el catión paramagnético.