

## TEMA 4: SOLIDOS IONICOS

- 4.1 *Introducción.*
- 4.2 *Estructuras de los cristales iónicos.*
- 4.3 *Radios iónicos.*
- 4.4 *Energía reticular.*
- 4.5 *Propiedades de los compuestos iónicos.*

### 4.1. Introducción.

- Cuando un elemento muy electronegativo reacciona con otro muy electropositivo, generalmente se forma un compuesto sólido iónico. El elemento **electropositivo** transfiere sus electrones de valencia (se **oxida**) al elemento **electronegativo** (se **reduce**) y se forman iones positivos (cationes) y negativos (aniones).
- En una gran mayoría de ocasiones, los iones así formados adquieren una configuración electrónica estable de gas noble.
- Un **sólido iónico** se considera formado por cationes y aniones mantenidos unidos por la acción de fuerzas electrostáticas. Para que esto ocurra debe darse dos condiciones:
  - Un **Potencial de ionización, I**, para formar el catión:
$$M_{(g)} \rightarrow M_{(g)}^{+} + 1 e^{-}$$
  - Una **Afinidad Electrónica, AE**, para formar el anión:
$$X_{(g)} + 1 e^{-} \rightarrow X_{(g)}^{-}$$
- Los elementos de los grupos 1 y 2 y los elementos de transición en bajo estado de oxidación pierden uno, dos o tres electrones sin gran consumo de energía. Por otra parte, los elementos de los grupos 17, 16 y 15 aceptan uno, dos o tres electrones sin gran consumo de energía.

### 4.2 Estructura de los cristales iónicos.

- Como sucede en cualquier sólido cristalino, los cationes y aniones de un sólido iónico se disponen ordenadamente en una red cristalina.

- Puesto que las fuerzas que mantienen unidos a los iones son de naturaleza electrostática, la red cristalina formada debe cumplir con ciertos requisitos o reglas básicas.
  - Cada catión debe agrupar a su alrededor (preferiblemente en contacto) el máximo número posible de aniones; por otra parte, cada anión debe hacer lo propio con los cationes (máximo **número coordinación** posible para ambos iones).
  - La separación entre iones de la misma carga debe ser la máxima posible, compatibilizándola con la mínima separación factible entre iones de diferente carga (optimización de las fuerzas de atracción-repulsión electrostáticas).
  - En todo caso debe respetarse la neutralidad eléctrica de la estructura; es decir, la proporción de cationes y aniones debe ser la correspondiente a la estequiometría del compuesto (NaCl, CaF<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>O, etc.)
- El modelo de **empaquetamiento compacto de esferas** trabaja con capas compactas de esferas dispuestas unas sobre otras. Este modelo es muy útil y eficaz para sistematizar y clasificar las estructuras más corrientes y usuales de los sólidos iónicos.
- Una secuencia *ABAB...* de capas origina una red de celda elemental hexagonal, **empaquetamiento hexagonal compacto (ehc)**. Una secuencia *ABCABC...* se corresponde con una celda elemental cúbica centrada en las caras, **empaquetamiento cúbico compacto (ecc)**.
- En ambos tipos de empaquetamiento cada esfera posee un número de coordinación igual a 12. En ambos tipos de empaquetamiento existe dos tipos de huecos, **octaédrico** (espacio vacío que queda entre seis átomos) y **tetraédrico** (espacio vacío que queda entre cuatro átomos). Por cada N átomos de una estructura de empaquetamiento compacto existen N huecos octaédricos y 2N tetraédricos.
- Existen otros tipos de empaquetamiento que utilizan también el espacio con una alta eficiencia. La estructura **cúbica centrada en el cuerpo (cc)** posee punto reticulares en el centro y vértices de un cubo, y el número de coordinación para cada átomo es 8. La estructura **cúbica primitiva (P)**, los átomos ocupan los vértices de un cubo como puntos reticulares, y su número de coordinación es seis.

### **Estructuras características de sólidos iónicos tipos MX y MX<sub>2</sub>.**

- *Estructura del cloruro sódico.*
  - La estructura del NaCl se basa en una disposición ecc de aniones Cl<sup>-</sup>, voluminosos, en la que los cationes ocupan todos los huecos octaédricos.
  - Cada uno de los iones está rodeado por un octaedro de seis iones contrarios. Por tanto, el número de coordinación de cada ion es 6, y se dice que es una estructura de "coordinación (6,6)".
  - Para establecer el número de iones que hay de cada tipo en una celda elemental, se debe tener en cuenta que:
    - a) Interior. Un ion del interior de la celda pertenece completamente a ella y cuenta como 1.

- b) Caras. Un ion situado en una cara es compartido por dos celdas y contribuye con  $\frac{1}{2}$  a la celda en cuestión.
  - c) Aristas. Un ion situado en una arista es compartido por cuatro celdas y, por tanto, contribuye con  $\frac{1}{4}$ .
  - d) Vértices. Un ion de un vértice es compartido por las ocho celdas que tienen ese vértice común, por lo que contribuye con  $\frac{1}{8}$ .
- *Estructura del cloruro de cesio.*
    - Esta estructura es menos corriente que la anterior, y se encuentra en CsCl, CsBr y CsI, así como en algunos compuestos formados por iones de radios semejantes a éstos, entre los que se encuentra el  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
    - La estructura del CsCl tiene una celda elemental cúbica en la que cada punto reticular está ocupado por un ion haluro y el catión metálico se sitúa en el centro de la celda (o viceversa).
    - El número de coordinación de ambos tipos de iones es 8, pues sus radios son tan semejantes que es posible esta forma de empaquetamiento (8,8), muy favorable energéticamente, con numerosos iones contrarios adyacentes a un ion determinado.
  - *Estructura de la esfalerita.*
    - La estructura de la esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) ó blenda de cinc, se basa en una red *ccc* expandida de aniones, pero ahora los cationes ocupan uno de los huecos tetraédricos.
    - Cada ion está rodeado de cuatro vecinos, coordinación (4,4).
  - *Estructuras de la fluorita y antifluorita.*
    - La estructura de la fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), también se basa en una red *ccc* expandida de iones. En ella, los aniones (de los que hay el doble que de cationes) ocupan los dos tipos de huecos tetraédricos.
    - La estructura antifluorita, adoptada por el  $\text{K}_2\text{O}$ , es la inversa a la estructura fluorita, en el sentido de que se han invertido las posiciones de los cationes y aniones. En ella los iones  $\text{O}^-$  forman una disposición *ccc* expandida y los cationes  $\text{K}^+$  ocupan los dos tipos de huecos tetraédricos.
    - En la estructura de la fluorita, los aniones en sus huecos tetraédricos tienen cuatro vecinos inmediatos. El sitio del catión está rodeado por una disposición cúbica de ocho aniones, por lo que la red tiene coordinación (8,4). En la estructura de antifluorita, la coordinación es la opuesta, es decir, (4,8).
  - *Estructura de la wurtzita.*
    - La estructura de la wurtzita, toma su nombre de otro polimorfo del sulfuro de cinc.
    - Difiere de la esfalerita en que deriva de una disposición *ehc* expandida de aniones en lugar de una disposición cúbica centrada en las caras, pero, como en la esfalerita, los cationes ocupan un tipo de huecos tetraédricos.
    - La estructura de wurtzita, que tiene coordinación (4,4), es la adoptada por  $\text{ZnO}$ ,  $\text{AgI}$  y un polimorfo del  $\text{SiC}$ , así como por otros compuestos.

- *Estructura del arseniuro de níquel.*
  - La estructura del arseniuro de níquel (NiAs) se basa también en una disposición *ehc*, expandida y distorsionada, de aniones, pero los átomos de níquel ocupan ahora los huecos octaédricos y cada átomo de arsénico está en el centro de un prisma trigonal de átomos de níquel.
  - Es también la estructura del NiS, FeS y de otros sulfuros.
- *Estructura del rutilo*
  - La estructura del rutilo, TiO<sub>2</sub>, es también un ejemplo de red de aniones en *ehc*, pero ahora los cationes ocupan sólo la mitad de los huecos octaédricos.
  - Esta disposición determina que la estructura sea tetragonal, lo que refleja la fuerte tendencia del átomo de titanio a adquirir la coordinación octaédrica.
  - La estructura consta de octaedros TiO<sub>6</sub>, con los átomos de oxígeno compartidos por átomos de titanio vecinos. Cada átomo de titanio está rodeado por seis átomos de oxígeno, y cada átomo de oxígeno lo está por tres de titanio; resulta, por tanto, que la coordinación es (6,3).
  - El SnO<sub>2</sub> y varios fluoruros tienen la estructura del rutilo.

### 4.3 Radios iónicos.

- Las variaciones generales de los radios iónicos son las mismas que las de los radios atómicos:
  - Los radios iónicos aumentan al bajar en un grupo:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$
  - Los radios de iones de la misma carga disminuyen a lo largo de un período:  
 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$
  - Cuando un ion puede encontrarse en entornos con números de coordinación diferentes, su radio aumenta conforme lo hace el número de coordinación:  $4 < 6 < 8 < 10 < 12$
  - Si un elemento puede existir en varios estados de oxidación diferentes, entonces para un número de coordinación determinado su radio iónico disminuye al aumentar el número de coordinación:  $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$
  - Como una carga positiva indica una reducción del número de electrones y, por tanto, una atracción nuclear mayor, los cationes son, ordinariamente, más pequeños que los aniones.
- Un parámetro muy utilizado es la **relación de radios,  $\rho$** , de los iones, que indica el cociente entre el radio del ion más pequeño ( $r_<$ ) y el más grande ( $r_>$ ):

$$\rho = \frac{r_<}{r_>}$$

- Se puede razonar que si la relación de radios cae por debajo del mínimo dado, entonces los iones de cargas opuestas no se encontrarán en contacto y los iones de cargas iguales se tocarán.
- Según la electrostática simple, el número de coordinación menor, en el que se restablece el contacto entre los iones de cargas opuestas, se hace entonces más favorable.
- Conforme aumenta el radio iónico de  $\text{M}^+$ , se pueden empaquetar más aniones a su alrededor.

#### 4.4 Energía reticular.

- La electrostática enseña que al acercarse dos iones de distinta carga, a una cierta distancia entre ellos, se libera una cierta cantidad de energía; la misma que hay que aportar para acercar dos iones de la misma carga a la misma distancia. La energía puesta en juego al disponer dos cargas  $z_A e$  y  $z_B e$ , a una distancia  $r_{AB}$ , es de la forma:

$$U = \frac{(z_A e)(z_B e)}{4\pi \epsilon_0 r_{AB}}$$

- Si  $z_A$  y  $z_B$  son de distinto signo,  $U$  resulta negativa, es decir, se libera energía; si son del mismo signo,  $U$  es positiva, y ello significa que se debe aportar energía exterior.
- Cuando la nube de iones colapsa para formar un sólido iónico se libera energía. Esta energía liberada es la que estabiliza el sólido cristalino formado. El sólido tiene un contenido energético inferior (es más estable) que el conjunto independiente de sus iones.

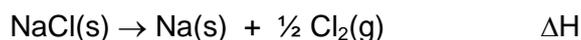
#### La energía reticular.

- La **energía reticular**,  $\Delta H^0_R$ , de un sólido iónico se define como la variación de energía necesaria para disociar un mol del compuesto sólido en sus iones. En el caso del NaCl se define como la variación de energía puesta en juego en la reacción:

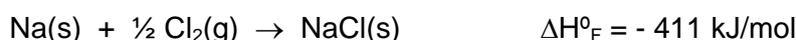


- La energía reticular es siempre positiva (es necesario un aporte energético exterior para estos procesos); y es la misma, pero de signo contrario, que la energía que se libera al colapsar la nube de iones para formar el sólido.
- Como siempre en termodinámica, la energía reticular debe definirse en condiciones estándar de todos los reactivos y productos de la reacción (fase estable a 1 atm de presión y a 25 °C).
- La energía reticular de un sólido iónico es una magnitud que no puede determinarse a partir de medidas experimentales directas. Se utiliza un método indirecto basado en la termodinámica, que se conoce con el nombre de **ciclo de Born-Haber**.
- Consideremos un mol de NaCl sólido en condiciones estándar, cuyo nivel o contenido energético se toma, arbitraria y convencionalmente, igual a cero. A continuación se realizan los siguientes pasos:

a) *Primer paso.* Se disocia la sal en sus elementos constituyentes (no iones).



Puesto que la energía de formación molar de la sal,  $\Delta H^0_F$ , se define según la reacción:



Entonces la variación de energía implicada,  $\Delta H$ , es igual a  $-\Delta H^0_F$ .

b) *Segundo paso.* Se sublima el mol de átomos de sodio formados.



c) *Tercer paso.* Se disocia el medio mol de moléculas de cloro formadas, dando un mol de átomos de cloro.



d) *Cuarto paso.* Se ioniza el mol de átomos de sodio formados.



e) *Quinto paso.* Se ioniza el mol de átomos de cloro formados con el mol de electrones generados en el paso anterior.



La variación de energía es igual a la energía de afinidad molar del cloro,  $\Delta H^{\circ}_{\text{A}}$ , tipo de energía que suele ser negativa (en este proceso se libera calor)

Hasta ahora la energía puesta en juego es:

$$\Delta H = -\Delta H^{\circ}_{\text{F}} + \Delta H^{\circ}_{\text{S}} + \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{\text{D}} + \Delta H^{\circ}_{\text{I}} + \Delta H^{\circ}_{\text{A}} = 787 \text{ kJ/mol}$$

esto quiere decir que nos encontramos a un nivel de 787 kJ/mol por encima del nivel entálpico de un mol de NaCl sólido.

f) *Sexto paso.* La nube de iones colapsa para formar el sólido, liberándose toda la energía anterior.



Ahora el sistema final es idéntico al inicial, por tanto, la suma de todas las variaciones de energía puestas en juego debe de ser igual a cero.

$$-\Delta H^{\circ}_{\text{F}} + \Delta H^{\circ}_{\text{S}} + \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{\text{D}} + \Delta H^{\circ}_{\text{I}} + \Delta H^{\circ}_{\text{A}} - \Delta H^{\circ}_{\text{R}} = 0$$

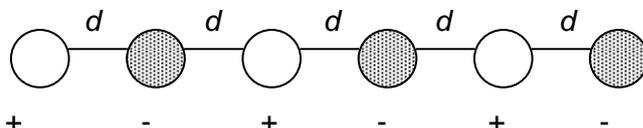
$$\Delta H^{\circ}_{\text{R}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{F}} + \Delta H^{\circ}_{\text{S}} + \frac{1}{2} \Delta H^{\circ}_{\text{D}} + \Delta H^{\circ}_{\text{I}} + \Delta H^{\circ}_{\text{A}}$$

### Cálculo teórico de la energía reticular

- Las principales interacciones entre los iones de un sólido iónico ideal son de naturaleza electrostática.
- Las atracciones-repulsiones coulombianas entre los diferentes iones (considerados como esferas cargadas) son el componente más importante de la energía reticular.
- Las repulsiones entre las capas electrónicas de los iones son mucho menos significativas aunque en absoluto despreciables.
- Las repulsiones núcleo-núcleo, las fuerzas de atracción de Van der Waals interiónicas, y la propia energía vibracional de los iones en la red (incluso en el cero absoluto), son otros componentes que contribuyen en mucha menor extensión a la energía reticular, y que pueden obviarse en un primer tratamiento elemental.

a) “Componente coulombiana de la energía reticular”.

- Para simplificar el cálculo se considerará un hipotético cristal unidimensional formado por un alineamiento de cationes de carga  $+ze$  y aniones de carga  $-ze$  alternados y uniformemente espaciados ( $d$ ). La celda unidad de este cristal unidimensional contiene solamente un catión y un anión.



- La energía de interacción electrostática de un catión de referencia con todos los demás se expresa de la forma:

$$U = -\frac{z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{2}{d} + \frac{z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{2}{2d} - \frac{z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{2}{3d} + \frac{z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{2}{4d} - \dots$$

$$U = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{z^2}{d} \cdot 2 \cdot \left[ -1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{4} - \dots \right]$$

$$U = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{z^2}{d} \cdot 2 \cdot \ln 2$$

- Si se considera entonces un mol de cristal (que contiene un mol de cationes y un mol de aniones), la energía de interacción electrostática total será:

$$U = -N \cdot \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{z^2}{d} \cdot 2 \cdot \ln 2$$

- La expresión  $2\ln 2$  es un valor característico de la estructura cristalina considerada en este caso, y que vale 1,386. Depende del número de iones de la celda unidad y de su disposición en la misma (simetría). Este valor característico es denominado **constante de Madelung** de la estructura y designado con el símbolo **A**.
- Cada estructura cristalina de un tipo determinado tiene su propia constante de Madelung característica, que depende de la propia simetría de la red ( $A_{\text{CsCl}} = 1.763$ ;  $A_{\text{NaCl}} = 1.748$ ;  $A_{\text{ZnS}} = 1.638$ ).
- Se puede demostrar que en el caso general de un sólido iónico con cationes de carga  $z_C e$  y aniones de carga  $z_A e$ , con una distancia interiónica  $d_{CA}$ , la componente coulombiana de la energía reticular se escribe de la forma:

$$U = -N \cdot \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{z_C z_A}{d_{CA}} \cdot A$$

b) "Componente de repulsiones interelectrónicas de la energía reticular".

- Las repulsiones entre las capas electrónicas de los iones son complejas y difíciles de sistematizar (tal como ocurría con los átomos y moléculas). Se acepta que la energía de interacción de las repulsiones interelectrónicas en un cristal iónico se puede expresar de la forma:

$$U = N \cdot C' \cdot e^{-\frac{d_{CA}}{d^*}}$$

en donde  $N$  es el número de avogadro,  $C'$  y  $d^*$  constantes propias de cada sólido iónico en particular.

- Al tener en cuenta las repulsiones coulombianas y las interacciones electrostáticas, se obtiene la **ecuación de Born-Mayer** para la energía reticular de un sólido iónico:

$$U = -N \cdot \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{z_C z_A}{d_{CA}} \cdot A + N \cdot C' \cdot e^{-\frac{d_{CA}}{d^*}}$$

- La energía reticular  $U_R$  es función de la distancia interiónica  $d_{CA}$ , por tanto, el valor mínimo de  $U_R$  se obtiene resolviendo la ecuación:

$$\frac{dU_R}{dd_{CA}} = 0$$

$$N \cdot C' \cdot e^{-\frac{d_{CA}}{d^*}} = +N \frac{z_C z_A e^2}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{A d^*}{d_{CA}^2}$$

- En esta última expresión puede despejarse  $C'$  y sustituirla en la ecuación de Born-Mayer mostrada, con lo que se obtiene la ecuación de Born-Mayer en su forma más habitual:

$$U_R = -N \frac{z_C z_A e^2}{4\pi \epsilon_0 d_{CA}} \cdot A \cdot \left(1 - \frac{d^*}{d_{CA}}\right)$$

- **Ecuación de Kapustinskii**

Esta ecuación es muy útil ya que permite conocer la  $U_R$  de un compuesto sin necesidad de conocer su estructura cristalina.

- Kapustinskii propone que hay una hipotética estructura de sal gema que es energéticamente equivalente a la verdadera estructura de cualquier sólido iónico.

$$U_R = -\frac{n z_A z_B}{d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) k$$

- En esta ecuación,  $d = r_C + r_A$ ,  $K = 1,21 \text{ MJ } \text{Å} \text{ mol}^{-1}$  y  $n$  es el número de iones por unidad de fórmula.

### Aplicaciones de la energía reticular

- Los valores de la energía reticular pueden utilizarse para explicar cualitativamente ciertos comportamientos de los compuestos sólidos iónicos.
- En la ecuación de Born-Mayer aparece un primer factor:

$$N \frac{Z_C Z_A e^2}{4\pi \epsilon_0 d_{CA}}$$

Según el cual la energía reticular es directamente proporcional al producto de las cargas de los iones, e inversamente proporcional a la distancia catión-anión. Por tanto se puede aproximar que la energía reticular es proporcional al factor electrostático,  $\zeta$ :

$$\zeta = \frac{Z_C Z_A}{d_{CA}}$$

- Este razonamiento se puede utilizar para evaluar distintas propiedades de los sólidos iónicos:

a) Puntos de fusión.

Consideremos compuestos, de igual estructura cristalina, formados por un mismo catión y diferentes aniones. Al aumentar el tamaño del anión aumentaría la distancia interiónica  $d_{CA}$ , lo que implica una disminución de la energía reticular.

LiF > LiCl > LiBr > LiI	(sal gema)
NaF > NaCl > NaBr > NaI	(sal gema)
KF > KCl > KBr > KI	(sal gema)
RbF > RbCl > RbBr > RbI	(sal gema)
CsCl > CsBr > CsI	(Cloruro de Cesio)

La disminución progresiva de la energía reticular se refleja en una disminución de los puntos de fusión (temperatura a la que se destruye la red a una presión exterior determinada) de los correspondientes compuestos.

Similar secuencia se obtiene si se comparan compuestos, de igual estructura cristalina, formados por diferentes cationes y un mismo anión: LiF < NaF > KF > RbF

El LiF presenta un comportamiento anómalo, y en general todos los haluros de litio, que se atribuye al pequeño tamaño del catión  $\text{Li}^+$ .

b) Dureza de un sólido.

La variación de energía reticular en los óxidos de alcalinotérreos (estructura sal gema) es:



La dureza de los mismos varía en el mismo sentido. La dureza es la resistencia que tienen los sólidos a rayarse superficialmente.

Por tanto la dureza, al igual que otras propiedades físicas y químicas de los sólidos iónicos (estabilidad térmica, reactividad en estado sólido, solubilidad, etc...) están relacionadas con la energía reticular, pero sus relaciones son complejas y distan de ser bien conocidas.

#### 4.5 Propiedades de los compuestos iónicos.

- En un sólido idealmente iónico, los electrones se encuentran enteramente localizados en los iones correspondientes, y sujetos sólo a la influencia de sus núcleos respectivos. No existe deslocalización electrónica como en los sólidos metálicos; y por otra parte, tampoco hay compartición de electrones con los átomos vecinos, tal como ocurre en los sólidos covalentes (por ejemplo, el diamante).
- Como consecuencia de esta estricta localización de los electrones, los sólidos iónicos no conducen la corriente eléctrica, por lo que son aislantes.
- Los sólidos iónicos fundidos (¡ya no son sólidos!) conducen la corriente eléctrica.
- Algunos sólidos iónicos conducen la corriente eléctrica debido a una cierta movilidad de los cationes y aniones en la propia red cristalina (¡pero no hay movimiento de electrones!).
- Sus altos puntos de fusión y ebullición obedecen a la alta energía necesaria para romper las uniones electrostáticas entre cationes y aniones en las tres direcciones del espacio de la red tridimensional.
- Los sólidos iónicos son duros, aunque en comparación con los sólidos metálicos, son menos densos, menos duros, más quebradizos y más frágiles.
- Los sólidos iónicos no son tan elásticos y plásticos como los metales y aleaciones, es decir, no son fácilmente mecanizables.
- Por otra parte, los sólidos iónicos son típicamente solubles en disolventes polares como el agua.