

TEST DE QUÍMICA CON ENUNCIADOS FORMATIVOS

ENLACE 4. ENLACE IÓNICO

51. Los compuestos iónicos se caracterizan por estar formados por iones y para que esto ocurra la diferencia de electronegatividades en la escala de Pauling, entre los átomos que los forman deberá ser:

a) Mayor de 1,7 b) Mayor que 2 c) Menor que 1,7 d) Es indiferente

SOLUCIÓN

Según la fórmula de Pauling, el % de un enlace iónico entre dos elementos A y B, siendo x su electronegatividad

es $1 - e^{-\frac{(x_A - x_B)^2}{4}}$, por lo tanto para un 51% de enlace iónico la diferencia será mayor de 1,7, lo que corresponde a la propuesta a.

- 52*. Los compuestos iónicos se caracterizan por estar formados por agrupaciones de iones de diferente carga, y por lo tanto no se pueden representar mediante una fórmula molecular, sino a través de la celda unidad que es:

a) La representación de un cristal iónico
b) La menor porción de un cristal que por repetición espacial da lugar a un cristal
c) Una parte de un cristal iónico
d) Un mol de un cristal iónico

SOLUCIÓN:

La celda unidad se define como la menor proporción de un cristal, que por repetición en las tres direcciones del espacio, da lugar a todo el cristal, lo que corresponde a la propuesta b. También se pueden considerar válidas la a y la c.

- 53*. Los iones que forman los compuestos iónicos se agrupan en formas cristalinas, ello ya fue estudiado por Boyle a mediados del siglo XVII. Estas formas cristalinas se agrupan en unas redes espaciales características, con formas geométricas definidas, ya en forma de cubos, tetraedros, hexágonos etc. La más normal es la cúbica, que toma diferentes nombres según se dispongan los iones:

a) Alternativamente en los vértices del cubo
b) En el medio de las aristas
c) En el medio de las caras
d) En el centro del cubo

SOLUCIÓN:

La tres redes cúbicas son la cúbica simple con iones en los vértices del cubo, la cúbica centrada en las caras (CCC), con iones en los vértices y en el centro de las caras, y cúbica centrada en el cuerpo o en el espacio (CCE), con iones en los vértices y en el centro del cuerpo, por lo que las respuestas correctas son la c y la d.

54. La primera referencia a una red cúbica centrada en las caras (C.C.C.), la hizo el matemático y astrónomo inglés Thomas Harriot, a quien habiéndose marchado a Virginia (Norteamérica), se le atribuyó la propagación y divulgación de la patata en Europa. El compuesto más representativo con esta red es el cloruro sódico, sin embargo su red es bastante compleja, porque en realidad se trata de dos redes cúbicas centradas en las caras impenetradas, por eso la celda unidad de este compuesto está formada por:

a) 14 iones cloruro y otros 13 sodio
b) 8 iones cloruro y otros ocho sodio
c) Contiene dentro del cubo cuatro iones cloruro y cuatro iones sodio
d) Contiene sólo un ión cloruro y otro ión sodio

SOLUCIÓN

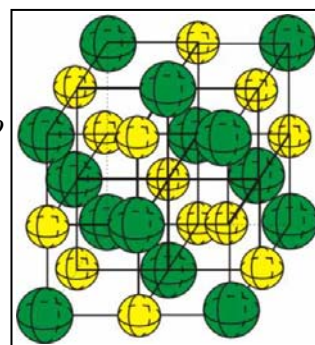
Como se ve en el dibujo en la celda cúbica unidad existen:

1 anión en cada vértice ($1/8$ dentro del cubo) \times 8 vértices = 1 Cl

1 anión en el centro de cada cara ($1/2$ dentro del cubo) \times 6 caras = 3 Cl

1 catión en el centro de cada arista ($1/3$ dentro del cubo) \times 12 aristas =

4Na^+ (Obsérvese la neutralidad eléctrica). Son correctas la a y la c.



55. El enlace electrovalente, heteropolar, característico de las sales que al disociarse en el agua conducen la corriente eléctrica, se estudió de forma muy desordenada, ya que primero se conoció la energía de interacción eléctrica, sin saber como era dicho enlace, y después se adaptaron los criterios de Werner, de la coordinación de ligandos, nombre propuesto por Stock, para justificar el empaquetamiento de los iones en los cristales; así nació el número de coordinación, después conocido como índice de coordinación, que dependía de la relación entre los radios del catión y del anión y que se definió como el número de iones de un signo que empaquetaban a otro de signo contrario. Los carbonatos presentan un índice de coordinación 3 característico para ello dirás que la relación entre el radio iónico del carbono⁴⁺ y de los 3 O²⁻ que lo rodean deberá ser:

- a) Menor o igual que 0,1 b) Mayor o igual que 0,3 c) Mayor o igual que 0,15
 d) Mayor o igual que 0,2 e) Ninguno de los valores dados

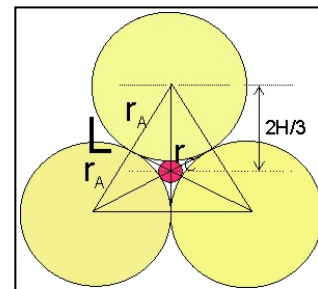
SOLUCIÓN:

En el dibujo de la figura, con esta coordinación $L=2r_A$.

Aplicando el T. de Pitágoras y por las propiedades de triángulo equilátero:

Sustituyendo y operando $H = \frac{L\sqrt{3}}{2}$ $\frac{2H}{3} = r_A + r_C$

$$\frac{L\sqrt{3}}{3} = r_A + r_C; \quad \frac{2r_A\sqrt{3}}{3} = r_A + r_C; \quad 1,15r_A = r_A + r_C; \quad \frac{r_C}{r_A} \geq 0,15$$



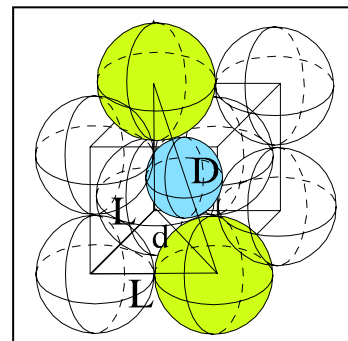
56. Cuando el radio del anión se aproxima al del catión (sólo ocurre con los elementos alcalinos de mayor número atómico), el índice de coordinación es elevado. Esto ocurre en aquellos compuestos que cristalizan en una red cúbica centrada en espacio o en el cuerpo. La celda unidad de estos compuestos tiene 8 aniones en los vértices del cubo y un catión en el centro. Cuando esto ocurre la relación de radios deberá ser:

- a) Mayor que 1 b) Menor que uno y mayor de 0,8 c) A partir de 0,73
 d) Ninguna de las propuestas anteriores

SOLUCIÓN

En la figura se aprecia, que en este tipo de red, la diagonal del cubo $D=2r_C+2r_A$, mientras que el lado del cubo $L=2r_A$. Como la relación geométrica a través del teorema de Pitágoras aplicado al triángulo rectángulo interior establece que $D^2=d^2+L^2$, y teniendo en cuenta que en el triángulo rectángulo de la base $d^2=2L^2$, por lo que $D^2=3L^2$, $D=L\sqrt{3}$. Sustituyendo en los factores geométricos los radios iónicos, $2r_C+2r_A=2r_A\sqrt{3}$, de lo que $r_C/r_A=\sqrt{3}-1=0,73$.

Por lo tanto la propuesta correcta es la c



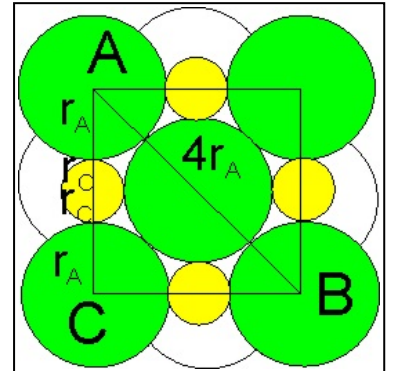
57. Una de las sustancias más comunes en una casa es la sal, ligada al origen del hombre, por ser necesaria para su vida. Si un grano se echa sobre el fuego, produce unos chasquidos característicos: decrepita. Este podría ser el origen del nombre latino sal/salis(según las Etimologías de Isidoro de Sevilla), puesto que decrepitar es exsilire, sin embargo no es cierto dado que su origen es mucho mas antiguo (ya en toccario, lenguaje indoeuropeo desaparecido hace 2000 años, se denominaba sale). El NaCl, presenta una red cúbica centrada en las caras con índice de coordinación 6, para que este ocurra la relación entre el radio del ion sodio y el ion cloruro deberá ser:

- a) Mayor o igual que 0,41 b) Mayor o Igual que 0,5 c) Menor o igual que 0,4
 d) Menor o igual que 0,5 e) Ninguno de los valores dados

SOLUCIÓN:

Se va a determinar la relación de radios límite que regula un índice de coordinación $i_c=6$ (octaédrico), característico del NaCl, que cristaliza en una red cúbica centrada en las caras (CCC) denominada así por existir iones en el centro de las caras.

El plano central lo forma un ion central que se rodea de 4 iones en ese plano, y otros dos a ambos lados. Tomando ese plano como elemento geométrico, se tendrá que la diagonal del cuadrado que lo forma AB será $d=4r_{\text{ANIÓN}}$, mientras que el lado AC, (véase la figura). $L=2r_{\text{CATION}} + 2r_{\text{ANIÓN}}$



Como por el teorema de Pitágoras, $d=L\sqrt{2}$, $4r_{\text{ANIÓN}}=(2r_{\text{CATION}} + 2r_{\text{ANIÓN}})\sqrt{2}$; $r_{\text{CATION}}/r_{\text{ANIÓN}} = 0,41$

Por lo tanto siempre que la relación de radios sea mayor o igual que 0,41 los iones se empaquetarán en una red cúbica centrada en las caras.. Como el NaCl, cristalizan el CaO, KF, LiCl, NaBr, NaI, MgO etc. Será correcta la propuesta a

58. La coordinación tetraédrica, fue una obsesión de científicos desde los filósofos griegos, como Platón, a fin de representar la perfección en la simetría espacial, y la idea del ácido sulfúrico con simetría tetraédrica, ya aparece en 1801, en los trabajos de Thomsom. Los sulfatos, presentan esta coordinación, pero para que se dé este empaquetamiento, hace falta que la relación entre el radio iónico del azufre 6^+ , y de los oxígenos 2^- sea:

- a) Menor o igual que 0,1 b) Mayor o igual que 0,3 c) Mayor o igual que 0,15
 d) Mayor o igual que 0,22 e) Ninguno de los valores dados

SOLUCIÓN:

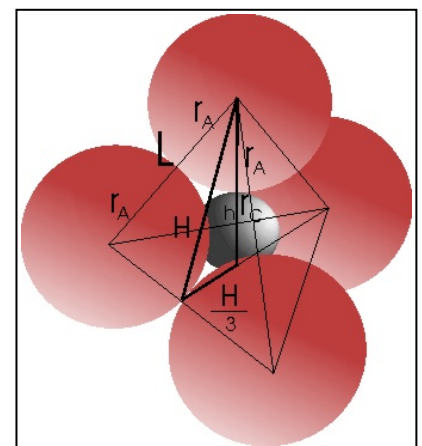
Si se fija en el dibujo, y sabiendo el centro del tetraedro donde se ancla el catión se encuentra a $1/4$ de la base, y que por lo tanto $3H/3$ corresponde a la suma del radio del anión y del catión, y considerando el triángulo rectángulo formado por h(altura del tetraedro), H altura de una cara (apotema del tetraedro) y $H/3$ (centro del triángulo de la cara que forma su base). Al aplicar el teorema de Pitágoras, se tendrá:

$$h^2 = H^2 - \frac{H^2}{9} \quad \text{Teniendo en cuenta que } h = \frac{2H\sqrt{2}}{3} \quad H = \frac{L\sqrt{3}}{2} \quad L = 2r_A$$

$$h = \frac{L\sqrt{6}}{3} = \frac{2r_A\sqrt{6}}{3} \quad \text{Y como } r_C + r_A = \frac{3h}{4} \quad r_C + r_A = \frac{6r_A\sqrt{6}}{12} = \frac{r_A\sqrt{6}}{2}$$

De lo que operando y despejando $\frac{r_C}{r_A} = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0,2247$

Por lo tanto la respuesta válida es la d

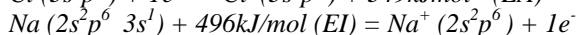
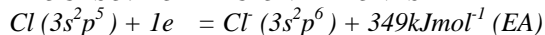


59. Madelung, en 1918, introdujo el concepto de energía reticular, aunque la energía electrostática cristalina para el NaCl, ya había sido calculada por Appell, en 1884. Dicha energía se definiría como:

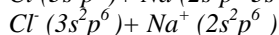
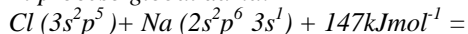
- La desprendida cuando dos moles de átomos forman el compuesto iónico
- La absorbida para formar un compuesto iónico
- La desprendida o absorbida cuando un mol de iones de diferente signo desde el infinito se agrupan en una red
- La desprendida cuando un mol de iones de diferente signo desde el infinito se agrupan en una red

SOLUCIÓN:

PROCESO: FORMACIÓN DE IONES



El proceso global daría:

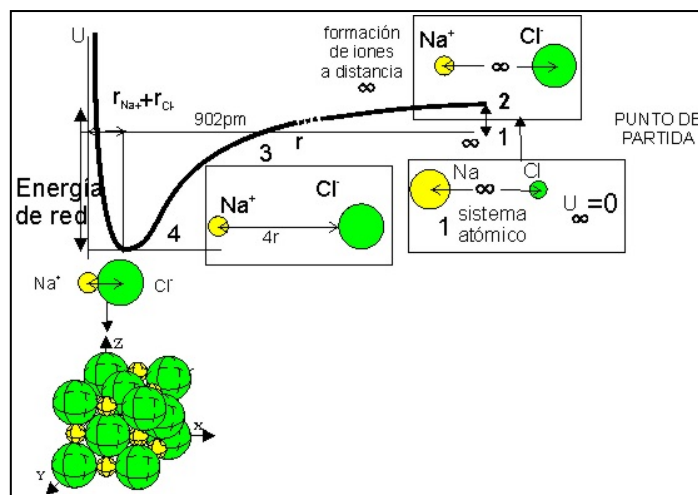


Esta energía supondría el tránsito de 1 a 2 en la gráfica

Como se observa aunque ambos alcanzan la estructura de gas noble, el sistema ha adquirido energía (147kJmol^{-1}), por lo que será más inestable si la distancia entre ambos iones se mantuviera infinita.

Al interactuar y aproximarse, la energía irá disminuyendo hasta alcanzar un mínimo (punto 3), cuando se produzca el equilibrio entre atracciones y repulsiones debidas a la incompresibilidad de los iones.

En el punto 3 se establecerá el enlace a una distancia que se considera la suma de los radios iónicos. Si se aproximan más las repulsiones serían mayores, y la energía aumentaría. La energía desprendida entre las posiciones 2 y 3, es lo que se conoce Energía de red o reticular U_R . La respuesta correcta sería la d



60*. Durante la primera guerra mundial, Alfred Landé estuvo trabajando en Gotinga, con el matemático Hilbert, inventor del término mecánica cuántica y con Max Born, y de esa colaboración surgió el primer estudio de la energía electrostática de los cristales iónicos, plasmada en una fórmula que lleva sus nombres que depende de:

- De la carga de los iones
- Del número de moles que interactúan
- De la geometría del cristal
- Es inversamente proporcional al cuadrado de las distancias interiónicas
- Factores repulsivos debido a la envoltura eléctrica de los iones

SOLUCIÓN:

Energía de red U_R se evalúa a través de la energía electrostática referida a un mol de iones y complementada por un término que correspondería a la energía debida a las repulsiones, dando lugar a la fórmula general:

$$U_R = -\frac{kN_A A e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

En esta fórmula: k es la constante de la ley de Coulomb $= 9 \cdot 10^9 \text{ Nm}^2 \text{C}^{-2} \cdot N_A$, el número de Avogadro $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ r la suma de los radios iónicos; e la carga del electrón $= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

En la energía de red intervienen todas las interacciones tanto de los iones próximos de signo contrario o del mismo signo como los más alejados, o sea tanto atractivas como repulsivas; el factor que las engloba se denomina constante de Madelung y está representado por A (adimensional) que depende de la geometría de la red cristalina y por lo tanto del tipo de red.

El segundo término de la ecuación, corresponde a las interacciones repulsivas debido a la incompresibilidad, siendo n un factor adimensional denominado exponente de Born, que depende de la configuración electrónica de gas noble de los iones que se van a comprimir y B una constante cuyo valor se calcula en función de r , de tal forma que $dU_R/dr = 0$.

Generalizada para cualquier compuesto iónico en función de las cargas que se producen en la formación de los iones, z_1 y z_2 , será:

$$U_R = -\frac{kN_A A z_1 z_2 e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

que se conoce como fórmula de Born-Landé dada en 1918. Teniendo en cuenta los valores de k , N_A , y la carga e del electrón en el sistema internacional, la expresión adaptada para valores de la energía en kJmol^{-1} y radios iónicos en pm , será:

$$U_R = -1,387 \cdot 10^5 \frac{A z_1 z_2}{r} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Por lo que las respuestas correctas son: a, c y e

61. Madelung es conocido por los estudiantes de química por el cálculo de la energía de red en los compuestos iónicos, sin embargo esa constante no la propuso él, sino Sheerman en 1932. Esta constante que no influye excesivamente en las propiedades de los compuestos iónicos, no tiene unidades y cuyo valor depende de la geometría de la red, representa:
- Las interacciones de los iones de carga opuesta
 - La carga de los iones que interaccionan
 - La suma de las interacciones de los iones que hay en un mol de compuesto
 - La estructura del compuesto iónico.

SOLUCIÓN:

En su cálculo se saca factor común a las interacciones de los iones tanto atractivas como repulsivas, comenzando por lo más próximos, y se establece la progresión adecuada, su convergencia dará dicha constante. Por lo tanto la respuesta correcta es la c.

- 62*. Si un compuesto iónico tiene una constante de Madelung elevada, indica que:
- La estructura es muy compacta
 - La interacción es muy grande por tener mucha carga los iones
 - Hay muchos iones por unidad de volumen
 - Los iones de la misma carga están muy separados

SOLUCIÓN:

Lo fundamental será la carga de los iones y que el número de iones con carga opuesta sea lo mayor posible, y la relación de radios menor (las redes de la fluorita CaF_2 con idC , 0,22, tienen mayor valor de A). Todas las propuestas serían correctas

63. La estructura cristalina del cloruro sódico, se conoce desde que en 1669, Steno, descubrió la constancia de los ángulos diedros de dichos cristales. Sin embargo el cálculo de la energía reticular de dicho compuesto, tuvo que esperar hasta 1918, cuando Born y Landé desarrollaron un método electrostático para su cálculo, que dio lugar a la fórmula que lleva sus nombres. Si se conoce la constante de Madelung para este compuesto (1,747), el radio de los iones sodio y cloro en pm, respectivamente 95 y 181), el exponente de Born (7), el valor de la constante $1,387 \cdot 10^5$, para unidades energéticas en kJ y distancias en picómetros, dirá que la energía de red sería en kJ/mol aproximadamente:
- 770
 - 670
 - 770
 - 660
 - Ninguno de los valores dados

SOLUCIÓN:

Aplicando la fórmula de Born-Landé. a la determinación de la energía de red del NaCl para valores de r en pm

$$U_R = -1,387 \cdot 10^5 \frac{Az_1z_2}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \text{ kJ / mol}$$

Para el NaCl : $r = r_{\text{Na}^+}(95\text{pm}) + r_{\text{Cl}^-}(181\text{pm}) = 276\text{pm}$

$z_1 z_2$ (valencias iónicas) = 1, A (cte. Madelung) = 1,747

$n_{\text{Cl}^-} = A_r = 9, n_{\text{Na}^+} = N_e = 7, n_{\text{media}} = 8.$

Sustituidos todos los valores, en la fórmula anterior, la energía de red teórica para un mol de este compuesto será -768,2 kJ; el valor experimental es de -773,8 kJ/mol y la desviación no llega al 1%. La respuesta correcta es la c.

- 64*. Las redes cúbicas de los compuestos iónicos son tres: cúbica centrada en las caras, cúbica centrada en el cuerpo y cúbica simple, y la diferencia entre ellas es que:
- En la cúbica centrada en las caras el índice de coordinación es mayor
 - En la cúbica simple hay menos iones por celda unidad
 - En la cúbica centrada en el cuerpo la relación de radios iónicos debe ser mayor
 - En la cúbica centrada en el cuerpo la constante de Madelung es menor
 - En la cúbica centrada en el cuerpo hay un ión en el centro del cubo

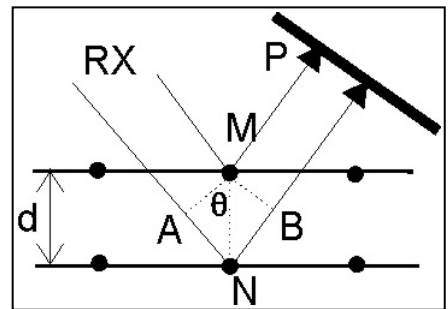
SOLUCIÓN:

El mayor índice de coordinación corresponde a la red cúbica centrada en el espacio, que a su vez es la que tiene mayor relación de radios. La constante de Madelung es muy parecida, aunque algo menor en la red CCC, mientras que en la red CCE, hay un ión en el centro del cubo. El número de iones dentro de cada celda unidad es en la CS, medio ión de cada signo; en la CCC, 4 iones de cada signo y en la CCE, un ión de cada signo. Por todo ello son correctas la b, d y e

65. El único Nobel de Física o Química concedido a un padre e hijo, por un trabajo en común, lo fue en 1915, a los Bragg, por la determinación de la estructuras cristalinas, por difracción de rayos X. Así la distancia entre átomos de un metal, cuya primera reflexión se produce con rayos X de longitud de onda 50 pm y ángulo de 30° será en picómetros de:
- 100
 - 50
 - 150
 - 200
 - Ninguno de los valores dados

SOLUCIÓN:

Los rayos X tienen una longitud de onda muy pequeña, y por lo tanto son muy energéticos, y se difractan a través de la materia, dado que su longitud de onda era del mismo orden que el tamaño de los cristales, produce una dispersión al atravesar el cristal (iones o átomos como puntos negros. De tal forma que para que se produjera un refuerzo de la amplitud de la onda, deberían llegar en fase después de la dispersión a la pantalla o placa P y a todo el cristal en P₂ o sea que la diferencia de distancia recorrida por dos rayos, AN + NB = 2d senθ debería ser igual a un número entero de veces la longitud de onda λ, de forma que la distancia d entre dos planos cristalinos será:



$$d = n\lambda / 2\sin\theta \text{ (ley de Bragg)}$$

A partir de este momento se podía visionar un cristal por dentro como si fuera una radiografía, medir las estructuras y espacios cristalinos y comprobar los radios iónicos

Si se observa la figura y teniendo en cuenta que la relación anterior $n=1$, $\lambda = 50 \cdot 10^{-12} \text{ m}$; $\theta = 30^\circ$ Sustituyendo $d=50 \text{ pm}$ que hace válida la propuesta b

66. Un lauegrama, es como una radiografía de un cristal, además de permitir calcular las aristas y las distancias entre los planos en los que se encuentran los iones. Si la longitud de onda de los rayos X empleados para la difracción es de 154 pm, y el ángulo, bajo el cual se produce la primera reflexión es de 22,4 grados, podrá asegurarse que la distancia entre dos filas sucesivas de iones en una red es en pm de :
- 200
 - 100
 - 300
 - 400
 - Ninguno de los valores dados

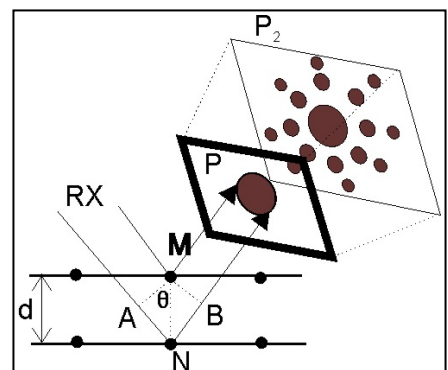
SOLUCIÓN:

El primer lauegrama se empleó una muestra de vitriolo de cobre (sulfato cúprico), y la imagen obtenida después de 12 horas de irradiación, fue bastante difusa. Sin embargo usando como blanco la blenda de cinc (sulfuro de cinc), los puntos producidos eran mucho más simétricos y perfectamente ordenados tal como se ve en la imagen. En este caso, aplicando la fórmula de Bragg

$$d = n\lambda / 2\sin\theta \text{ (ley de Bragg)}$$

para $n=1$, $\lambda = 154 \cdot 10^{-12} \text{ m}$; $\theta = 22,4^\circ$, da $d = 2,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Por lo que es correcta la propuesta a



67. Robert Hooke, estudioso de la elasticidad de los resortes en 1648, inspirador de la gravitación universal y de la ley de Boyle, quebradero de cabeza de Newton, y definidor del término célula, también fué el precursor de la teoría del enlace iónico, pues en su *Micrographia*, publicada en 1665, justifica la forma de los cristales por el empaquetamiento regular de pequeñas partículas esféricas que denomina globulares. Como debes saber este empaquetamiento tiene una estrecha relación con la dureza, solubilidad, y punto de fusión de estos compuestos. Por eso si comparas el cloruro potásico con el de rubidio, podrás asegurar que:

- El primero es mas soluble en el agua
- El segundo deberá tener mayor punto de fusión
- El primero tiene mayor energía de red
- El segundo será más duro

SOLUCIÓN:

Un edificio cristalino será más estable, y estará mejor construido cuando mayor sea su energía de red (siempre negativa), y por lo tanto más difícil de destruir. Por eso el punto de fusión depende especialmente de los factores que más amplifican la energía de red, especialmente la carga iónica (z_1 y z_2). Así los óxidos iónicos tienen puntos de fusión mayores que los halogenuros.

Los compuestos iónicos son generalmente solubles en agua. Sin embargo la solubilidad en un disolvente determinado, depende de dos factores, la energía de red que lo mantiene en su estado, y la energía liberada por la interacción entre los iones y el disolvente; energía de solvatación (energía de hidratación si el disolvente es el agua). Si aquella es muy grande, será menos soluble, por eso la cal (CaO), no es muy soluble en el agua

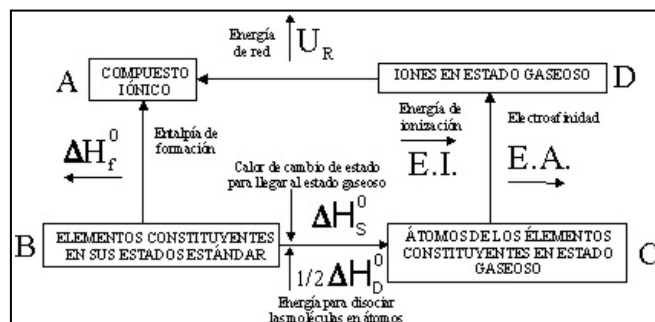
La explicación deberá basarse en el estudio de las respectivas energías de red y los factores de más las modifican a través de la fórmula de Born-Landé. En este caso las redes son diferentes en NaCl, CCC, mientras que el CsCl, CCE, mayor la constante A de ésta última, pero aunque la carga es la misma, la suma de los radios iónicos (en el denominador de la expresión) es mucho mayor en el CsCl debido al aumento del tamaño del ión cesio respecto al ión sodio. Por este motivo la energía de red del NaCl es mayor, siendo más difícil de disolver, al margen de otros factores.

68*. En el mismo número del 5/XII/1919, de la revista alemana de Física y Química, aparecen de forma independiente los trabajos termoquímicos de Born, Fajans y Haber, con originales entregados en fechas respectivas del 9, y 27/X, y del 14/XI. Sin embargo todo el mundo químico conoce el ciclo de Born-Haber, sin mencionar a Fajans, lo cual es injusto. Este ciclo permite calcular la energía de red de los compuestos iónicos, para ello es necesario conocer:

- La energía de ionización del átomo que da lugar al ión negativo
- La electroafinidad del átomo que da lugar al ión positivo
- La energía de disociación de la molécula cuyos átomos dan lugar al ión negativo
- La energía de sublimación del metal si está en estado sólido
- El calor de formación del compuesto

SOLUCIÓN

En el esquema que se adjunta se aprecia, las magnitudes necesarias para desarrollar el ciclo mencionado, por lo tanto sólo son válidas las propuestas c, d y e. Las dos primeras no corresponden a los conceptos de energía de ionización y electroafinidad.



69*. La energía reticular, dado que era una energía potencial electrostática, se representó en las primeras ecuaciones (Born-Landé), por la letra V, y sólo posteriormente pasó a ser U, y U_R . Esta energía, siempre negativa como corresponde a una interacción atractiva dominante, mide lo bien hecho que está un edificio cristalino, y por lo tanto la mayor o menor dificultad para derrumbarlo, a través de la fusión. Por ello si se pregunta cual de dos compuestos con similar estructura: yoduro sódico o el cloruro potásico tiene mayor punto de fusión, se deberá conocer comparativamente la energía de red, pero al tener la misma carga y suma de radios iónicos, no quedará más remedio que aplicar el ciclo de Born-Haber. Por ello con los datos que se dan en kJ/mol, se podrá asegurar que:

- Funde a temperatura inferior el yoduro sódico
- Tiene menor energía de red el cloruro potásico
- Tiene mayor energía de red el yoduro sódico
- Tiene mayor energía de red el cloruro potásico

ΔH_f :	NaI=-360; KCl=-436
ΔH (disociación):	$Cl_2(g)=244$ $I_2(g)=148$
EA:	Cl(g)=-349 I(g)=-308
EI:	Na(g)=496 K(g)=419
ΔH (sublimación):	Na(s)=109 K(s)=90, $I_2(s)=62$

SOLUCIÓN:

Si se establece como criterio que el punto de fusión depende de la energía de red lo cual no siempre se cumple, al determinar esta a través del ciclo de Born-Fajans-Haber, se podrán comparar esas características.

Como en un ciclo, considerando todas las magnitudes como entalpías en condiciones normales. $\Delta H_{total}=0$, y tomando en los de la figura el compuesto en su estado natural como punto de partida. $E_R+E.I+E.A+\Delta H_D/2+\Delta H_S+\Delta H_f=0$, considerando el criterio de signos y los pasos necesarios para los cambios de estado. Así:

Para el KCl: $E_R=-436-90-122-419+349=-718$ kJ/mol

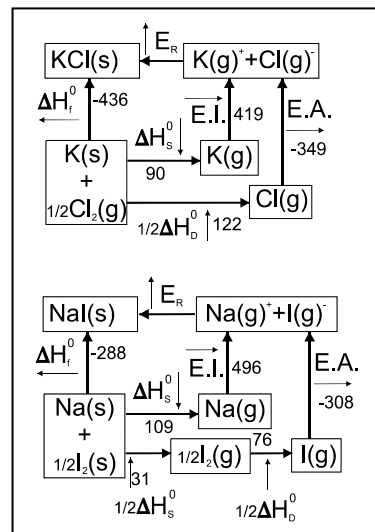
Para el NaI:

Se deberá tener en cuenta que el yodo en su estado natural, es sólido, y por lo tanto antes de disociar la molécula habrá que aportarle la energía de sublimación correspondiente (62/2 kJ/mol):

$E_R=-288-109-31-78-496+308=-694$ kJ/mol

$p.F.(KCl)>p.F.(NaI)$.

Experimentalmente $p.F.(KCl)=790^\circ C > p.F.(NaI)=651^\circ C$.



70. El óxido de magnesio es un compuesto bastante insoluble, con una energía de red elevada -3860 kJ/mol, y menor calor de formación -600kJ/mol. Por ello es muy estable y difícil de descomponer, no es de extrañar que durante muchos siglos se le considerara una sustancia simple con el nombre de magnesia, medicamento curalotodo esencial en la Europa del XVIII. Si la energía de ionización total y el calor de sublimación del magnesio son respectivamente 2170 kJ/mol y 150 kJ/mol, y la energía de disociación del oxígeno es 494 kJ/mol, se podrá aplicar el ciclo de Born-Haber para calcular la electroafinidad del oxígeno, cuyo valor en kJ/mol es:

- 690
- 690
- 2200
- 2200
- Ninguno de los valores dados

SOLUCIÓN:

La aplicación de estos parámetros en el ciclo de Born-Fajans-Haber de la figura, y con las fórmulas del test anterior

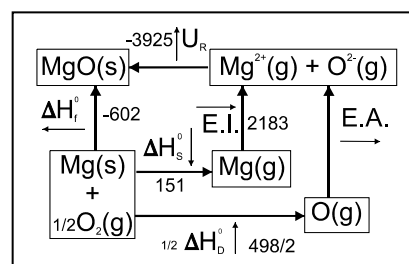
Como:

$$\Delta H_f^0(MgO) = E_R + \Delta H_s^0(K) + \Delta H_D/2 + E.I + E.A.$$

$$E.A. = (-3860 + 150 + 2170 + 494/2) - 600 = 3860 - 150 - 2170 - 247 - 600 = 693$$

kJ/mol.

Se recuerda que aunque debería dar un valor negativo ya que se trata de energía desprendida, como se trata de dar electrones a algo cargado negativamente, es este caso hay que aportar energía



71*. Suelen conocer a Kirchhoff, por la aplicación de sus leyes a la resolución de las redes eléctricas, que fueron estudiadas en 1845. Sin embargo es mucho más conocido científicamente, por haber descubierto 15 años más tarde, un metal, que producía unas vistosas rayas azules en el espectro; por eso lo llamó cesio (caesium = azul, en latín). Su ión positivo forma sales muy solubles, tales como el cloruro de cesio. Si los radios de los iones cloruro y cesio, son respectivamente 188 pm y 167 pm. Podrás asegurar que:

- Tiene una estructura cúbica centrada en las caras
- Dentro de la celda unitaria hay un ión cloruro y otro cesio
- Nunca puede ser eléctricamente neutra por que hay 8 iones cloro y un ión cesio
- Su densidad es mayor de 4000 kg/m³

DATOS: MASAS ATÓMICAS. Cl=35,5 - Cs=133 n° Avogadro 6,022.10²³ entidades/mol

SOLUCIÓN:

Si se observa la figura y teniendo en cuenta que la relación $r_A/r_C=0,78$ y que por lo tanto el índice de coordinación es 8, lo que corresponde a una red cúbica centrada en el cuerpo, tal como se representa en este tipo de red la celda unidad contiene 1/8 de anión en cada vértice, y un catión en el centro, por lo tanto $(1/8 \times 8) = 1 \text{ Cl}^-$ y un Cs^+ en el centro, por lo tanto la celda unidad es eléctricamente neutra.

Como la Masa molar del cloruro de cesio 168,5 g/mol.

N° Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, la masa dentro del cubo es:

$$168,5 \cdot 10^{-3} / 6,02 \cdot 10^{23} = 2,8 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$$

Por otra parte la diagonal del cubo que contiene $2r_A + 2r_C$, por

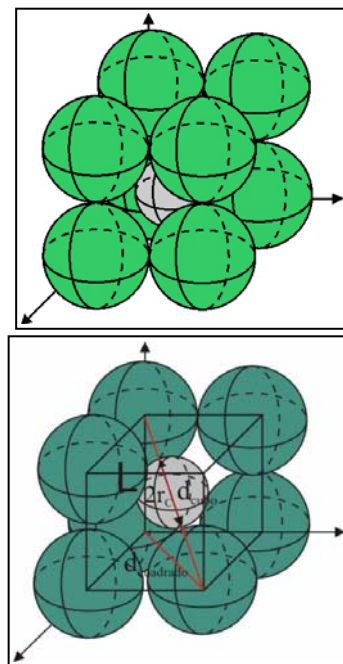
aplicación del teorema de Pitágoras es arista $\sqrt{3}$; $2(188+167) \cdot 10^{-12}$

$= L\sqrt{3}$, de lo que $L = 4,099 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, sin embargo la arista experimental

es 413 pm, por lo que el valor de la densidad será superior al experimental (3970 kg/m^3)

$$D = M/L^3 = [(168,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}) / (6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})] / L^3 = 4062 \text{ kg/m}^3$$

Por lo tanto son válidas las soluciones b y d.



72. El bromo es un no metal líquido de color rojizo, que se guarda en ampollas. Su nombre deriva del mal olor de las algas marinas de las que se extraía. Sin embargo el bromuro sódico debido a su enlace iónico es un sólido blanco. Cristaliza en una red cúbica centrada en las caras. Si su peso molecular es 103, y los radios iónicos respectivos son de 195 y 95 pm, su densidad será aproximadamente en kg/m³:

- 4000
- 3000
- 5000
- 2000

DATOS: $1u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

SOLUCIÓN:

Se operaría como antes, teniendo en cuenta que la red es cúbica centrada en las caras

Así para el caso del NaBr, en la celda cúbica unidad existen:

1 anión en cada vértice $(1/8 \text{ dentro del cubo}) \times 8 \text{ vértices} = 1 \text{ Br}^-$

1 anión en el centro de la cara $(1/2 \text{ dentro del cubo}) \times 6 \text{ caras} = 3 \text{ Br}^-$

1 catión en el centro de cada arista $(1/3 \text{ dentro del cubo}) \times 12 \text{ aristas} = 4 \text{ Na}^+$ (Obsérvese la neutralidad eléctrica)

$$\text{Por lo tanto la densidad será: } d = M/V = M/L^3$$

$$M = 4(\text{PM NaBr en } u) \times 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg/u} =$$

$$L = 2r_A + 2r_C = (195 + 95) \cdot 10^{-12} \text{ m} = 5,52 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$L = 5,52 \cdot 10^{-10} \text{ m. } d = 4,08 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3} \text{ (válida la propuesta a)}$$

La densidad experimental es 3200 kgm^{-3}

