

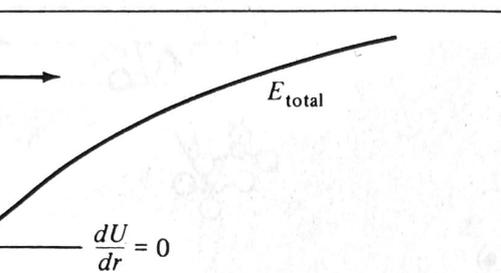
FIGURA 4.5 Estructuras cristalinas de dos formas de carbonato de calcio:
 a) celda unitaria de la calcita, con geometría romboédrica, grupo espacial $R\bar{3}c$;
 b) celda unitaria de la aragonita, con geometría ortorrómbica, grupo espacial $Pcmn$.
 Los círculos por orden descendiente de tamaño corresponden al oxígeno, calcio y carbono. [Tomado de M. F. C. Ladd, *Structure and Bonding in Solid State Chemistry*; Wiley: Nueva York, 1979. Reproducción autorizada.]

Energía de red cristalina

La energía de red cristalina de un compuesto iónico se descarga cuando los iones se unen, tras su separación infinita, para formar un cristal:



Se puede estudiar de forma adecuada mediante un modelo electrostático simple. Aunque se incluirán energías no electrostáticas como la repulsión de las capas cerradas y tratamientos más complicados, incluyendo factores como las fuerzas de dispersión y la energía del punto cero, el tratamiento electrostático simple comprende aproximadamente 90% de las energías de enlace. El tratamiento teórico de la energía de las redes cristalinas iónicas se inició por Born y Landé, por lo que la ecuación mediante la cual se predicen las energías de red cristalina lleva sus nombres. La derivación es la siguiente.



de la energía de un par iónico, M^+ , X^- , el cual está separado por una distancia r . La estática de atracción se obtiene mediante la ley de Coulomb:⁷

$$\frac{Z^+ Z^- e^2}{r} \quad (4.3)$$

Las cargas son negativas, la energía (con respecto a la energía existente cuando la separación es infinita) es negativa y aumenta a medida que la distancia interiónica disminuye. La Figura 4.6 muestra la energía potencial de un par iónico (línea punteada). Dado que es común expresar Z^+ y Z^- en términos de la carga electrónica, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ coulombs, se puede escribir:

$$\frac{e^2}{r} \quad (4.4)$$

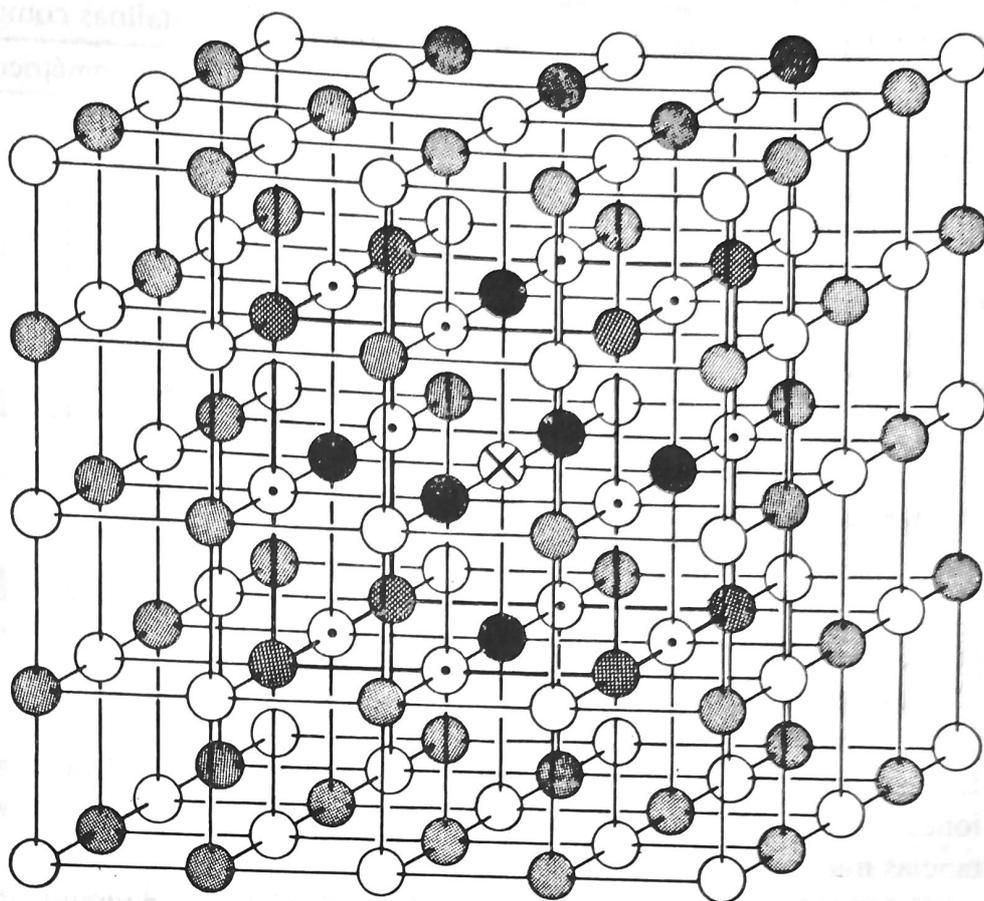
Hay más interacciones en la red cristalina que la del caso sencillo de un par iónico. En la red cristalina del cloruro de sodio, se presentan atracciones con respecto a los 6 iones más cercanos, repulsiones hacia los doce iones siguientes en cercanía y de igual manera con todas estas interacciones geométricas se conoce con el nombre de *constante de Madelung*. Por lo cual la energía de un par iónico en cristal es:

$$\frac{Z^+ Z^- e^2}{\epsilon_0 r} \quad (4.5)$$

La constante de Madelung respecto a una red cristalina particular es sencilla en un principio pero difícil de calcular. Considérese al ion sodio (\otimes) en el centro del cubo mostrado en la Figura 4.1. Los 6 vecinos más cercanos son los iones cloruro que se encuentran en los centros de las aristas del cubo, uno situado a una distancia característica que está determinada por el tamaño de los iones. Los siguientes vecinos más cercanos son los 12 iones sodio (\odot) que se encuentran en el centro de las aristas de la celda unitaria (compárese con la Figura 4.1a invertida). La

⁷ Como estas son *cargas iónicas* y no cargas nucleares, para las cuales también se emplea el símbolo Z .

FIGURA 4.7 Red cristalina amplificada del cloruro de sodio. Comenzando con el ion sodio marcado con (⊗), existen seis iones más cercanos (●), doce que le siguen (○), después ocho (sombreado oscuro), y así sucesivamente.



distancia desde estos iones que se repelen, se puede relacionar mediante simple geometría con la primera distancia. En la misma forma, la distancia de los ocho iones cloruro en la siguiente capa (que se encuentran en los vértices del cubo) se puede calcular geoméricamente. Si el proceso continúa hasta que se hayan incluido todos los iones en el cristal, la constante de Madelung se puede obtener a partir de la suma de todas las interacciones. Los primeros tres términos para las interacciones descritas con anterioridad son:

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} \dots \quad (4.6)$$

Por fortuna, la constante de Madelung se puede obtener de forma matemática mediante una serie convergente, aunque a menudo el cálculo resulta tedioso. Sin embargo, para nuestros fines, no es necesario profundizar en estos procedimientos, sino simplemente emplear los valores obtenidos por otras personas (Tabla 4.1). El valor de la constante de Madelung está determinada sólo por la geometría de la red cristalina, y es independiente del radio y de la carga iónicos. Desafortunadamente, otros investigadores han incorporado la carga iónica al valor que utilizan para la constante de Madelung. Esta práctica parece deberse al deseo de considerar la energía de una "molécula" MX_2 como:

$$E = \frac{-AZ_{\pm}^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.7)$$

donde $A = 2A$, y Z_{\pm}^2 es el máximo factor común de Z^+ y Z^- , 1 para NaCl , CaF_2 , Al_2O_3 , y 2 para MgO , TiO_2 , ReO_3 , etc. Podríamos pasar por alto esta práctica, la cual puede provocar cierta confusión, y utilizar sólo la constante geométrica de Madelung, A , excepto por el hecho de que los valores que se presentan en los textos de química, casi invariablemente están dados en términos de la

TABLA 4.1 Constantes de Madelung de algunas redes cristalinas comunes

Estructura	Número de coordinación	Factor geométrico, A	Factor convencional, ^a A
Cloruro de sodio	6:6	1.74756	1.74756
Cloruro de cesio	8:8	1.76267	1.76267
Blenda de cinc	4:4	1.63806	1.63806
Wurtzita	4:4	1.64132	1.64132
Fluorita	8:4	2.51939	5.03878
Rutilo	6:3	2.408 ^b	4.816 ^b
β -Cristobalita	4:2	2.298	4.597
Corindón	6:4	4.1719 ^b	25.0312 ^b

^a Utilizar Z_{\pm} = máximo factor común.

^b Los valores exactos dependen de los detalles de la estructura.

Ecuación (4.7). En la Tabla 4.1 se dan valores tanto de A como de A , y el estudiante fácilmente puede confirmar que el empleo de las Ecuaciones 4.5 o 4.7 produce resultados idénticos.⁸

Volviendo a la Ecuación 4.5 es notorio que, a menos de que exista una energía de repulsión para equilibrar la energía coulombica de atracción, no se puede producir una red cristalina estable. La energía de atracción se hace infinita a distancias infinitesimalmente pequeñas. Por supuesto, los iones no son cargas en un punto, sino que poseen nubes electrónicas que se repelen entre sí a distancias muy pequeñas. Tal repulsión se ilustra mediante la línea punteada en la Figura 4.6. Es despreciable a distancias grandes, pero aumenta rápidamente a medida que los iones *se acercan mucho entre sí*.

Born señaló que esta energía de repulsión se puede expresar mediante

$$E_R = \frac{B}{r^n} \quad (4.8)$$

donde B es una constante. Experimentalmente se puede obtener información sobre el exponente de Born, n , por medio de datos de compresibilidad, ya que lo que se mide es la resistencia que muestran los iones cuando se les obliga a acercarse estrechamente uno al otro. La energía total para una mol de red cristalina que contiene un número de Avogadro (N) de unidades es

$$U = E_C + E_R = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n} \quad (4.9)$$

La energía total de red cristalina se muestra mediante la línea continua en la Figura 4.6. El mínimo en la curva, que corresponde a la situación de equilibrio, puede obtenerse fácilmente:

$$\frac{dU}{dr} = 0 = -\frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{nNB}{r^{n+1}} \quad (4.10)$$

En términos físicos, esto corresponde a igualar la fuerza de la atracción electrostática con las fuerzas de repulsión entre los iones. Ahora es posible evaluar la constante B y despejarla en la Ecuación 4.9. Como se ha fijado la energía en el mínimo, se utilizará U_0 y r_0 para representar esta energía y la distancia en el equilibrio. A partir de la Ecuación 4.10:

⁸ Para un estudio más amplio del problema de la definición de las constantes de Madelung, véase D. Quane, *J. Chem. Educ.*, 47, 396 (1970).

$$B = \frac{-AZ^+Z^-e^2r^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n} \quad (4.11)$$

$$U_0 = \frac{AZ^+Z^-Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0 n} \quad (4.12)$$

$$U_0 = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (4.13)$$

Esta es la ecuación de Born-Landé para la energía de red cristalina de un compuesto iónico. Como se verá esta ecuación es bastante acertada en la predicción de valores exactos, aunque omite ciertos factores energéticos que serán estudiados más adelante. Requiere sólo del conocimiento de la estructura del cristal (con el fin de elegir el valor correcto de A) y de la distancia interiónica, r_0 , ambos valores son fáciles de obtener mediante estudios de difracción de rayos X.

El exponente de Born depende del tipo de ion en cuestión, los iones voluminosos poseen densidades electrónicas relativamente grandes y, por consiguiente, presentan valores mayores de n . En la mayoría de los cálculos, los valores generales señalados por Pauling (véase la Tabla 4.2) son suficientemente exactos en el caso de iones con las configuraciones electrónicas señaladas.

TABLA 4.2 Valores del exponente de Born, n

Configuración del ion	n
He	5
Ne	7
Ar, Cu ⁺	9
Kr, Ag ⁺	10
Xe, Au ⁺	12

La aplicación de la Ecuación 4.13 para predecir la energía de la red cristalina de un compuesto iónico se ilustra a continuación. Los diversos factores para cloruro de sodio son

$$A = 1.74756 \text{ (Tabla 4.1)}$$

$$N = 6.022 \times 10^{23} \text{ pares de iones mol}^{-1}, \text{ el número de Avogadro}$$

$$Z^+ = +1, \text{ la carga del ion Na}^+$$

$$Z^- = -1, \text{ la carga del ion Cl}^-$$

$$e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C, la carga del electrón (Apéndice B)}$$

$$\pi = 3.14159$$

$$\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ (Apéndice B)}$$

$$r_0 = 2.814 \times 10^{-10} \text{ m, el valor experimental. Si no se dispone de él, puede estimarse como}$$

$$2.83 \times 10^{-10} \text{ m, la suma de los radios de Na}^+ \text{ y Cl}^- \text{ (Tabla 4.4).}$$

$$n = 8, \text{ el promedio de los valores para Na}^+ \text{ y Cl}^- \text{ (Tabla 4.2).}$$

Después de llevar a cabo las operaciones aritméticas, se obtiene $U_0 = -755 \text{ kJ mol}^{-1}$, que es comparable con el valor experimental óptimo (Tabla 4.3) de -770 kJ mol^{-1} . De ahí se deriva la confianza para predecir los valores mediante la ecuación de Born-Landé, cuando se carece de valores experimentales.

Siempre y cuando no se pasen por alto todos los factores de la ecuación de Born-Landé (4.13),

es posible simplificar los cálculos. Es preciso darse cuenta de que las únicas variables de la ecuación de Born-Landé son las cargas de los iones, la distancia internuclear, la constante de Madelung y el valor de n . Por tanto, la Ecuación 4.13 puede simplificarse sin perder la precisión agrupando las constantes para obtener:

$$U_0 = 1.39 \times 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ pm} \left(\frac{Z^+ Z^- A}{r_0} \right) \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (4.14)$$

Obsérvese que la distancia internuclear debe estar en picómetros (pm) como se indica en la Tabla 4.4. Si se utilizan como unidades angstroms y kcal mol^{-1} , el valor de las constantes agrupadas es $332 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$.

La Ecuación 4.13 explica aproximadamente el 98% de la energía total de la red cristalina. En el caso de trabajos más precisos, se han señalado otras funciones para la energía de repulsión que remplazan a las dadas anteriormente. Además, existen otros tres términos energéticos que afectan los resultados en casi una docena de kJ mol^{-1} , los cuales son: las fuerzas de van der Waals o London (véase Capítulo 8), la energía de punto cero y la corrección debida a la capacidad calorífica. Esta última surge porque en general se desean aplicar los resultados para cálculos a temperaturas superiores al cero absoluto, en cuyo caso es preciso agregar una cantidad:

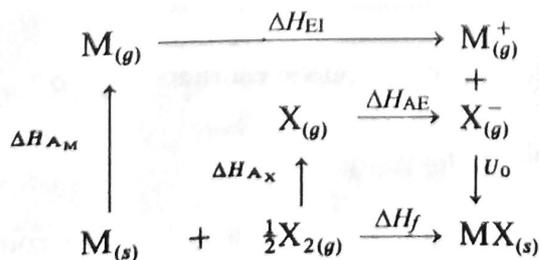
$$\Delta E = \int_0^T (C_{v(\text{MX})} - C_{v(\text{M}^+)} - C_{v(\text{X}^-)}) dT \quad (4.15)$$

donde los términos C_v son las capacidades caloríficas de los iones en cuestión.⁹

Los valores óptimos calculados, teniendo en cuenta estos factores, incrementan la precisión general: $U_0 = -778$, sobreestimando el valor experimental por algo menos del 1%. A menos que se desee una precisión exacta, la Ecuación 4.13 resulta bastante adecuada.

Ciclo de Born-Haber

La ley de Hess establece que la entalpía de una reacción es la misma independientemente de si la reacción sucede en uno o en varios pasos. Ésta es una consecuencia necesaria de la primera ley de la termodinámica que concierne a la conservación de la energía. Si esto no fuera cierto, sería posible "fabricar" energía mediante un proceso cíclico adecuado. Born y Haber¹⁰ aplicaron la ley de Hess a la entalpía de formación de un sólido iónico. En el caso de la formación de un cristal iónico a partir de sus elementos, el ciclo de Born-Haber puede simplemente plantearse como:



⁹ Comúnmente se supone que los cationes y aniones independientes se comportarán como gases monoatómicos ideales con capacidades caloríficas (a volumen constante) de $\frac{3}{2}R$.

¹⁰ M. Born, *Verhandl. Deut. Physik. Ges.*, 21, 13 (1919); F. Haber, *Verhandl. Deut. Physik. Ges.*, 21, 750 (1919).