

Capítulo 9 Estado sólido.

En esta lección se revisan los distintos tipos de sólidos cristalinos y sus propiedades. Las propiedades macroscópicas de los sólidos dependen del tipo de partículas que constituyen el retículo cristalino y son, a su vez, una consecuencia del tipo de fuerzas de unión entre las partículas.

9.1 Estructura y propiedades de los sólidos cristalinos

Ejercicio 9.1. ¿Cuál de las siguientes propiedades no es típicamente característica de un sólido cristalino?

- a. Anisotropía b. Periodicidad c. Isotropía d. Punto de fusión definido

Ejercicio 9.2. Relaciona las clases de sólidos con el tipo de unidades que se repiten en el retículo cristalino:

- | | |
|------------------------|--------------------------------|
| 1. Sólidos moleculares | a. Átomos |
| 2. Sólidos atómicos | b. Iones positivos y negativos |
| 3. Sólidos iónicos | c. Moléculas |
| 4. Sólidos metálicos | d. Iones positivos |

Ejercicio 9.3. Relaciona las clases de sólidos cristalinos con el tipo de enlace que une las partículas en el retículo:

- | | |
|------------------------|----------------------------------|
| 1. Sólidos moleculares | a. Enlace covalente |
| 2. Sólidos atómicos | b. Enlace iónico |
| 3. Sólidos iónicos | c. Enlace metálico |
| 4. Sólidos metálicos | d. Fuerzas de Van der Waals y |
| | e. Enlace de puente de hidrógeno |

Ejercicio 9.4. Indica si es cierto o falso: Las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de un sólido cristalino están determinadas por la geometría de su red cristalina, y son independientes del tipo e intensidad de las fuerzas que mantienen unidas las partículas que lo constituyen.

Ejercicio 9.5. Clasifica los siguientes sólidos en moleculares, atómicos e iónicos:

- | | |
|-------------------------|---------------------|
| 1. Yodo (I_2) | |
| 2. Hielo (H_2O) | a. Sólido molecular |
| 3. Sal común ($NaCl$) | b. Sólido atómico |
| 4. Diamante (C) | c. Sólido iónico |
| 5. Cuarzo (SiO_2) | |

Ejercicio 9.6. Indica si es verdadero o falso: Los sólidos atómicos son los que poseen una dureza más elevada porque todos los átomos en la red cristalina están unidos entre sí por fuertes enlaces covalentes dirigidos en direcciones determinadas, formando una molécula gigante.

Ejercicio 9.7. ¿Cuál de los siguientes sólidos es molecular?

- a. CaF_2 b. SiC c. CO_2 (sólido) d. Cu

Ejercicio 9.8. ¿Cuál de los siguientes sólidos no es atómico?

- a. SiO_2 b. SiC c. BN d. CH_4 (sólido)

Ejercicio 9.9. ¿Cuál de los siguientes sólidos no es molecular?

- a. P_4 b. S_8 c. I_2 d. C (diamante)

Ejercicio 9.10. ¿Cuál de los siguientes sólidos no es iónico?

- a. K_2SO_4 b. $CaCO_3$ c. MgO d. CCl_4

Ejercicio 9.11. Relaciona cada clase de sólido con las propiedades que se indican:

- | | |
|------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1. Sólidos moleculares | a. Conducen la corriente eléctrica |
| 2. Sólidos atómicos | b. No conducen la corriente eléctrica |
| 3. Sólidos iónicos | c. Conducen la corriente eléctrica fundidos o en disolución |
| 4. Sólidos metálicos | |

Ejercicio 9.12. ¿Cuál de los siguientes sólidos es mejor conductor térmico?

- a. I_2 b. C (diamante) c. Fe d. NaCl

Ejercicio 9.13. Relaciona cada sustancia con su punto de fusión:

- | | |
|---------------------------------|--------------------------|
| 1. C (diamante) | a. 0°C |
| 2. MgO | b. 3600°C |
| 3. H_2O (hielo) | c. 2800°C |
| 4. I_2 | d. 113.5°C |

Ejercicio 9.14. Relaciona los sólidos iónicos de la siguiente serie con su punto de fusión.

- | | |
|---------|------------------------|
| 1. NaF | a. 755°C |
| 2. NaCl | b. 651°C |
| 3. NaBr | c. 995°C |
| 4. NaI | d. 801°C |

Ejercicio 9.15. Empareja cada sólido con el líquido en el que es soluble:

- | | |
|----------|-------------------------|
| 1. I_2 | a. H_2O |
| 2. NaCl | b. CCl_4 |
| 3. Au | c. Hg |

Ejercicio 9.16. Indica si es verdadero o falso: La estabilidad de las redes iónicas se debe a la energía que se desprende, cuando el número adecuado de iones gaseosos de carga opuesta se une para formar un mol del compuesto iónico en estado sólido.

Ejercicio 9.17. Indica si es verdadero o falso: En los cristales iónicos de estequiometría 1:1, el índice o número de coordinación (número de iones de un signo que rodean a los de signo contrario) es independiente de los radios iónicos de los elementos que forman el cristal.

Ejercicio 9.18. Los siguientes compuestos se utilizan como modelo para clasificar los sólidos iónicos de estequiometría 1:1. Relaciona cada sólido con su estructura.

- | | |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|
| 1. Sal gema (NaCl) | a. Cúbica centrada en el cuerpo con número de coordinación 8 |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|

- | | |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 2. Blenda (ZnS) | b. Cúbica centrada en las caras con número de coordinación 6. |
| 3. Cloruro de cesio (CsCl) | c. Cúbica centrada en las caras con número de coordinación 4 |

Ejercicio 9.19. ¿Qué estructura cabe esperar que adopten los cristales de bromuro de potasio, bromuro de cesio y sulfuro de berilio? Datos radios iónicos: $r(\text{Br}^-)=0.195 \text{ nm}$, $r(\text{S}^{2-})=0.185 \text{ nm}$, $r_+(\text{K}^+)=0.138 \text{ nm}$, $r_+(\text{Cs}^+)=0.170 \text{ nm}$ y $(r_+(\text{Be}^{2+})=0.73 \text{ nm}$.

Ejercicio 9.20. Relaciona cada una de las siguientes estructuras con el tipo de sólido que las presenta:

- | | |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Sólido iónico | a. Empaquetamiento hexagonal y cúbico compacto con números de coordinación 8 ó 12 |
| 2. Sólido covalente | b. Empaquetamiento cúbico compacto con coordina 8 ó inferior |
| 3. Sólido metálico | c. Estructura determinada por la geometría de los orbitales moleculares. |

Ejercicio 9.21. ¿Cómo explica la teoría de las bandas que un sólido sea conductor, semiconductor o aislante de la corriente eléctrica?

- | | |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 1. Conductor | a. Banda de valencia totalmente llena muy separada de la de conducción |
| 2. Semiconductor | b. Banda de valencia totalmente llena superpuesta a la de conducción |
| 3. Aislante | c. Banda de valencia totalmente llena poco separada de la de conducción. |

9.2 Respuestas a los ejercicios.

9.1. c.

Las propiedades macroscópicas de los sólidos cristalinos (cloruro de sodio, azúcar, azufre elemental) son la consecuencia de la existencia en ellos de una red atómica ordenada, que se repite de forma periódica. Los sólidos cristalinos son anisotrópicos; las propiedades macroscópicas (eléctricas, mecánicas, ópticas) dependen de la dirección en que se midan. A diferencia de ellos, los sólidos amorfos (el vidrio, el caucho o los materiales plásticos en general) carecen en su estructura de la periodicidad de las redes cristalinas y son isotrópicos; sus propiedades macroscópicas son iguales en todas las direcciones. La otra propiedad que diferencia claramente los sólidos cristalinos de los amorfos es que los primeros poseen puntos de fusión definidos: existe una temperatura definida a la cual el sólido funde y se convierte en líquido. Los sólidos amorfos no poseen punto de fusión definido. El vidrio, por ejemplo, se ablanda a medida que aumenta la temperatura hasta que comienza a fluir. Es por ello que los sólidos amorfos se consideran muchas veces como líquidos subenfriados.

9.2. 1->c; 2->a; 3->b; 4->d.

La clasificación de los sólidos cristalinos en moleculares, atómicos (o covalentes), iónicos y metálicos, se hace atendiendo al tipo de partículas existentes y al tipo de fuerzas que mantienen unidas, las partículas en el retículo cristalino, ya que de ellas se derivan las propiedades que éstos presentan.

9.3. 1->d; 2->a; 3->b; 4->c.

El tipo de enlace que presentan los sólidos cristalinos es consecuencia del tipo de unidad estructural que se repite en el retículo cristalino.

9.4. Falso.

La geometría de la red determina la anisotropía de las propiedades físicas de los sólidos cristalinos, pero el tipo de propiedades que éstos presentan están directamente relacionadas con el tipo e intensidad de las fuerzas que mantienen unidas las partículas en la red cristalina.

9.5. 1->a; 2->a; 3->c; 4->b; 5->b.

El I_2 y el H_2O son sustancias formadas por moléculas y forman un sólido molecular. Todas las sustancias formadas por moléculas dan lugar a sólidos moleculares, como, por ejemplo, las sustancias orgánicas y los gases cuando solidifican. La sal común es una sustancia iónica, ya que es la unión entre un metal y un no metal da lugar a la formación de un sólido iónico. El diamante (C) y el cuarzo (SiO_2) son dos ejemplos de sólidos covalentes o atómicos. Otros ejemplos son: carburo de silicio, SiC; nitruro de boro, BN; nitruro de aluminio, AlN. En los sólidos atómicos no se unen moléculas sino que en el cristal existen átomos unidos entre sí por enlace covalente formando una red tridimensional.

9.6. Verdadero.

Los sólidos moleculares son muy blandos, puesto que la unión entre las moléculas se debe a las fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno, que son débiles. La dureza de los metálicos es variable, puesto que la fuerza del enlace metálico también lo es. Los sólidos iónicos son duros, pero menos en general que los sólidos atómicos.

9.7. c.

Según se ha explicado en el ejercicio 9.5, el CaF_2 es iónico y el SiC es atómico. Los elementos metálicos como el Cu forman los sólidos metálicos.

9.8. d.

Ver respuesta ejercicio 9.5.

9.9. d.

Ver respuesta ejercicio 9.5.

9.10. d.

Ver respuesta ejercicio 9.5.

9.11. 1->c; 2->c; 3->b; 4->a.

Para que la corriente eléctrica pueda conducirse, es necesario que existan electrones, o bien iones con posibilidad de movimiento. En los sólidos moleculares, los electrones están localizados en los orbitales moleculares de cada molécula. En los sólidos atómicos, los electrones están, a su vez, localizados en los enlaces covalentes que se

forman entre los átomos de la red. En los sólidos iónicos, los iones positivos y negativos ocupan posiciones fijas de la red cristalina y no tienen movilidad. Ahora bien, cuando el sólido está fundido o en disolución los iones quedan libres y pueden conducir la corriente eléctrica. Los sólidos metálicos son buenos conductores en estado sólido porque la estructura de los metales puede considerarse como un conjunto de iones positivos, fuertemente empaquetados y rodeados de un cierto número de electrones libres (los electrones de valencia), que forman una nube o fluido eléctrico. Estos electrones pueden moverse fácilmente, lo que explica la conductividad eléctrica (también térmica) de los metales.

9.12. Fe.

La transferencia de energía calorífica es el resultado de las colisiones de las partículas que se mueven más rápidamente de la parte más caliente de un material con las partículas más lentas de la parte más fría. En los metales, los electrones libres se pueden desplazar rápidamente de una parte a otra del metal y esto hace que sean buenos conductores del calor.

9.13. 1->b; 2->c; 3->a; 4->d.

A mayor fuerza de unión entre las partículas que constituyen el sólido, mayor punto de fusión. El diamante es un sólido atómico (enlace covalente) y el MgO es un sólido iónico; ambos tendrán puntos de fusión mayores que el agua y el yodo, que son sólidos moleculares. Los sólidos covalentes suelen tener puntos de fusión muy elevados. En los sólidos iónicos el punto de fusión depende de la fuerza de atracción electrostática entre los iones que forman el cristal, la cual, según la ley de Coulomb, aumenta al aumentar la carga de los iones y al disminuir la distancia entre ellos (al disminuir los radios iónicos). En los sólidos moleculares, la intensidad de las fuerzas de Van der Waals aumenta al aumentar el peso molecular de las moléculas, es decir, al aumentar la polarizabilidad de las mismas. También hay que considerar que la formación de enlaces de puente de hidrógeno hace aumentar las fuerzas intermoleculares. En el ejemplo anterior, el I_2 es una molécula muy polarizable (molécula grande, $M=254$) y presenta un punto de fusión superior al del agua ($M=18$), aunque ésta forma enlace de puente de hidrógeno. La influencia del enlace de puente de hidrógeno puede verse comparando el agua con el cloro ($M=70$), siendo el punto de fusión del agua superior al del cloro.

9.14. 1->c; 2->d; 3->a; 4->b.

De manera general, en una serie de compuestos iónicos del mismo catión, el punto

de fusión aumentará al disminuir el tamaño del anión.

9.15. 1->b; 2->a; 3->c.

Los sólidos moleculares suelen ser solubles en disolventes moleculares. La solubilidad de los compuestos iónicos depende de la intensidad de las fuerzas que mantienen unidos los iones en el cristal; así, mientras que la mayoría de los óxidos metálicos son insolubles, las sales suelen ser solubles en agua y disolventes polares. Los sólidos covalentes son insolubles en todos los disolventes. Los metales se disuelven, sin embargo, en mercurio y otros metales formando amalgamas y aleaciones.

9.16. Cierto.

El enunciado del ejercicio corresponde a la definición de *energía reticular*, que es la que explica la formación de los cristales iónicos.

9.17. Falso.

La relación entre los radios del ión positivo, r_+ , y el ión negativo, r_- , es la que determina la coordinación en el cristal, es decir, el número de iones de un signo que rodean a los de signo contrario, cumpliéndose la siguiente relación:

Número de coordinación	Relación de radios, r_+/r_-
4	0.225-0.414
6	0.414-0.732
8	0.732-1.00

9.18. 1->b; 2->c; 3->a.

9.19. KBr-> estructura tipo NaCl; CsBr-> estructura tipo CsCl; BeS->estructura tipo ZnS.

Si se calcula la relación de radios para cada uno de los sólidos se obtiene: $r_+/r_-(\text{KBr})=0.71$, $r_+/r_-(\text{CsBr})=0.87$ y $r_+/r_-(\text{BeS})=0.19$. Comparando estos valores con los rangos que se muestran en el cuadro del ejercicio 9.17, sabemos qué número de coordinación presenta el catión en cada uno de estos sólidos y a cada número de coordinación le corresponde una estructura, tal como se ha indicado en el ejercicio 9.19, podemos

indicar el tipo de estructura que presentan estos sólidos.

9.20. 1->b; 2->c; 3->a.

La estructura que adoptan las redes de los cristales metálicos se denominan compactas debido al elevado número de coordinación que presentan los iones metálicos en la red (un ion metálico se encuentra rodeado por 8 ó 12 iones metálicos vecinos). En el caso de los cristales iónicos, la forma habitual de clasificarlos es según el número de coordinación que el catión presenta en la celda unidad que se repite en la red cristalina. Los tipos de coordinaciones y estructuras son, para el caso de un cristal de estequiometría AB, las que se han indicado en el ejercicio 9.18. Los cristales iónicos, también pueden describirse como un empaquetamiento compacto de aniones en el que los cationes (más pequeños) ocupan los huecos del empaquetamiento, tal como se indica en este ejercicio. En el caso de los cristales covalentes, el empaquetamiento no es compacto sino que viene regido por la orientación que adoptan los orbitales moleculares.

9.21. 1->b; 2->c; 3->a.