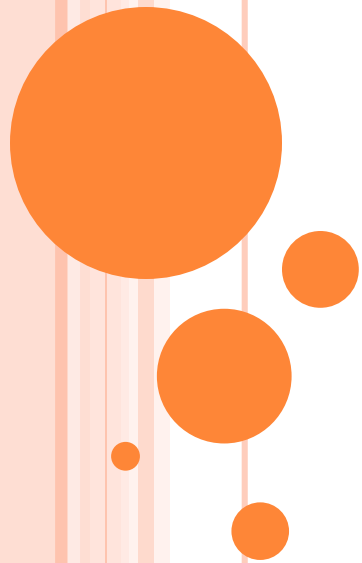
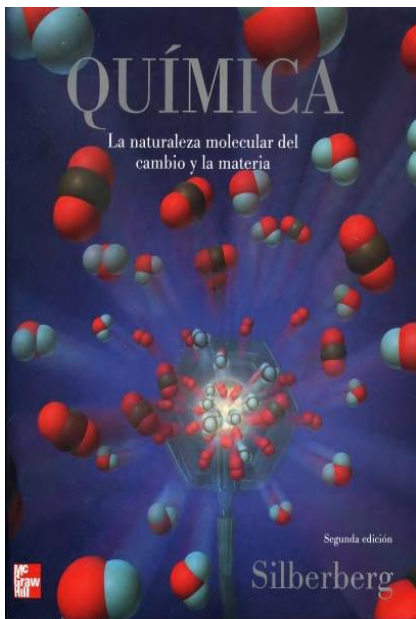


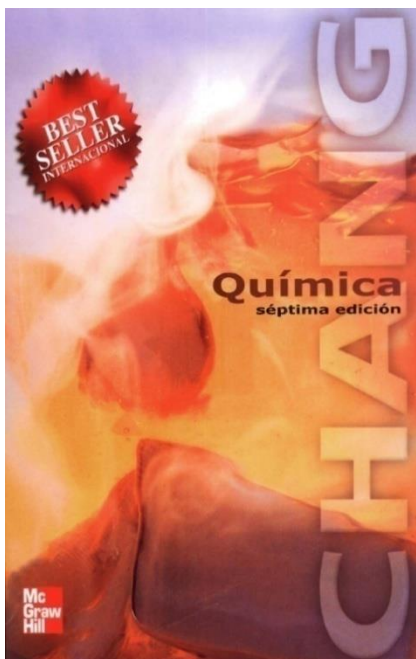
ENLACE IÓNICO





9 Modelos del enlace químico

337



CAPÍTULO 9

Enlace químico I: conceptos básicos 329



TEMARIO

- *Propiedades periódicas de los elementos*

Energía de ionización

Radios atómicos e iónicos

Afinidad electrónica

- *Sólidos Iónicos*

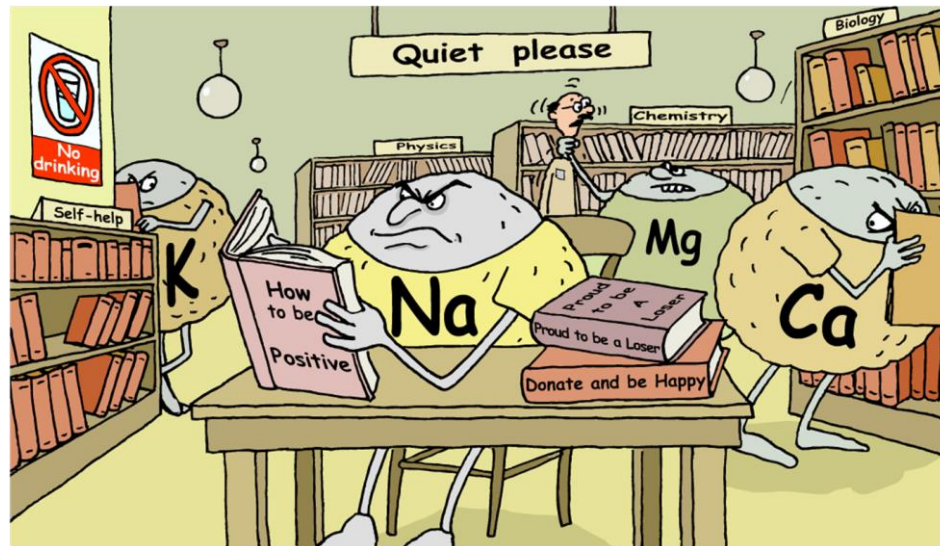
Un sólido iónico se considera formado por cationes y aniones que se mantienen unidos por la acción de fuerzas electrostáticas.



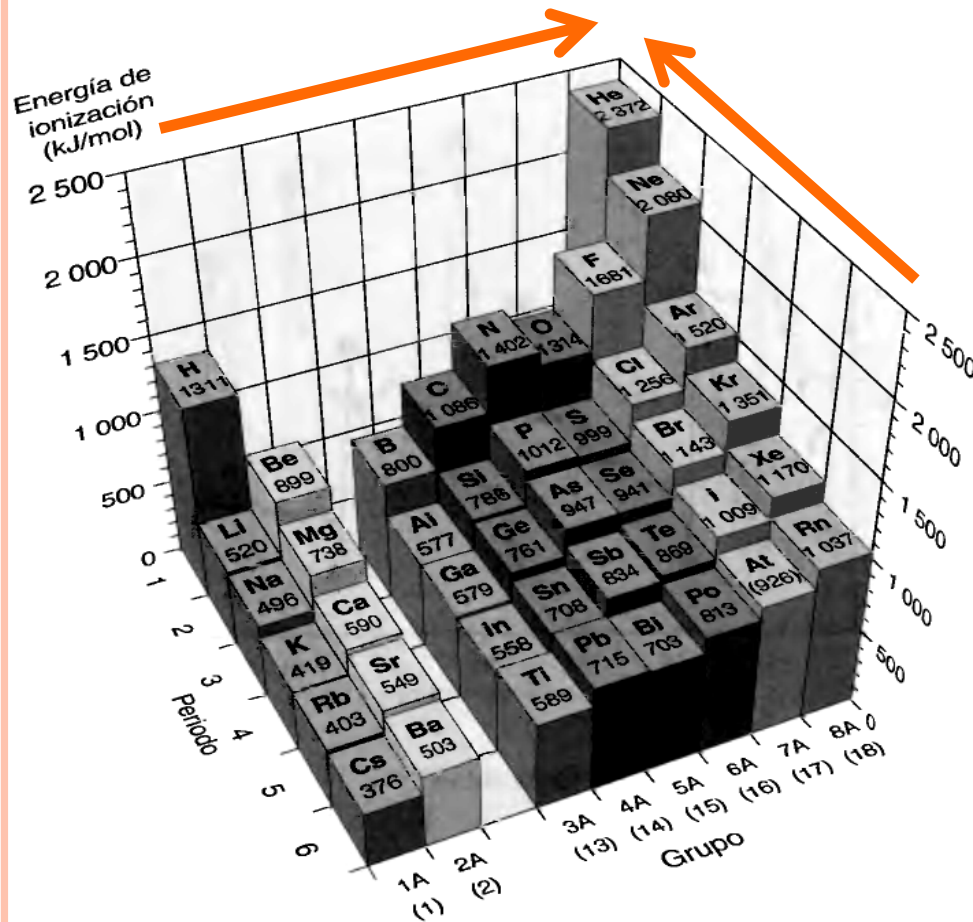
PARA LA FORMACIÓN DEL CATION DEBE DARSE EL PROCESO SIGUIENTE:

- $M(g) \longrightarrow M^{+}(g) + 1e^{-} \quad \Delta E = EI$
- La energía necesaria para disociar completamente 1 mol de electrones de 1 mol de iones gaseosos se define como energía de Ionización (EI).

¿Cómo pueden los átomos metálicos reactivos convertirse en iones positivos estables?



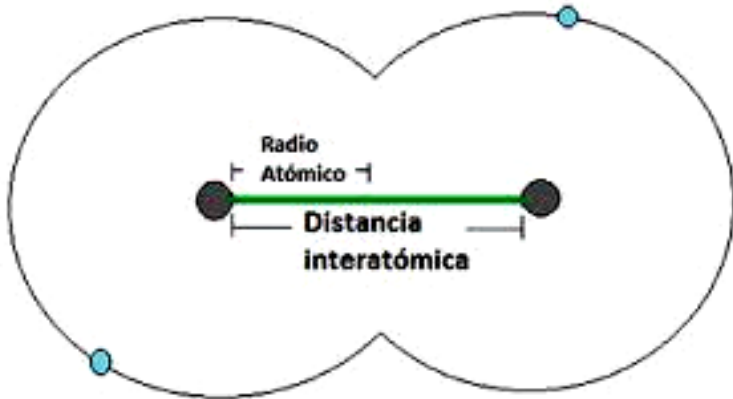
POTENCIAL DE IONIZACIÓN



- Ahora bien, ¿cuáles son los átomos con menor energía de ionización?
- En un grupo influye el tamaño atómico.
- En un período influye el Z_{ef} .



RADIO ATÓMICO EN EL SISTEMA PERIÓDICO



Cuando **crece el Z_{ef}** los electrones están más atraídos por el núcleo, de modo que **los átomos son más pequeños.**

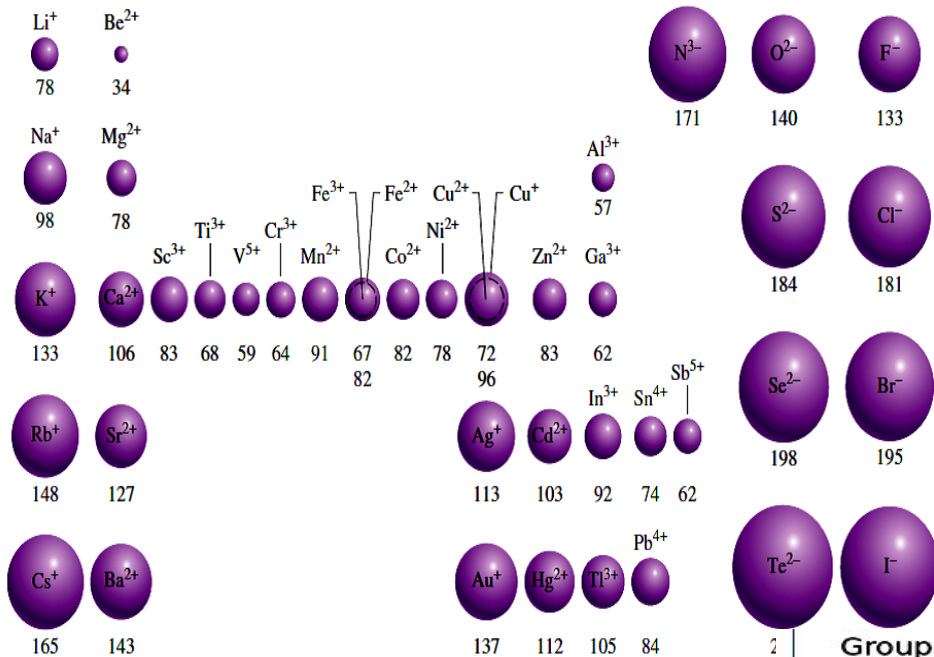
Cuando el **n** se incrementa, los electrones externos se encuentran más lejos del núcleo, de modo que **los átomos son más grandes.**

RADIO ATÓMICO DECRECIENTE →

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

↓ RADIO ATÓMICO CRECIENTE

RADIO IÓNICO EN EL SISTEMA PERIÓDICO



Aniones: son más grandes porque las repulsiones entre electrones hacen que los mismos ocupen más espacio.

Cationes: son más pequeños que el átomo original, ya que hay menos repulsiones entre electrones y por tanto mayor atracción nuclear.

Group 1		Group 2		Group 13		Group 16		Group 17	
Li ⁺ 90	Li 134	Be ²⁺ 59	Be 90	B ³⁺ 41	B 82	O 73	O ²⁻ 126	F 71	F ⁻ 119
Na ⁺ 116	Na 154	Mg ²⁺ 86	Mg 130	Al ³⁺ 68	Al 118	S 102	S ²⁻ 170	Cl 99	Cl ⁻ 167
K ⁺ 152	K 196	Ca ²⁺ 114	Ca 174	Ga ³⁺ 76	Ga 126	Se 116	Se ²⁻ 184	Br 114	Br ⁻ 182
Rb ⁺ 166	Rb 211	Sr ²⁺ 132	Sr 192	In ³⁺ 94	In 144	Te 135	Te ²⁻ 207	I 133	I ⁻ 206

AFINIDAD ELECTRÓNICA

- Para la formación del anión debe darse el proceso siguiente:



*AE= es el cambio de energía que acompaña **la adición** de 1 mol de electrones, a 1 mol de átomos o iones gaseosos.

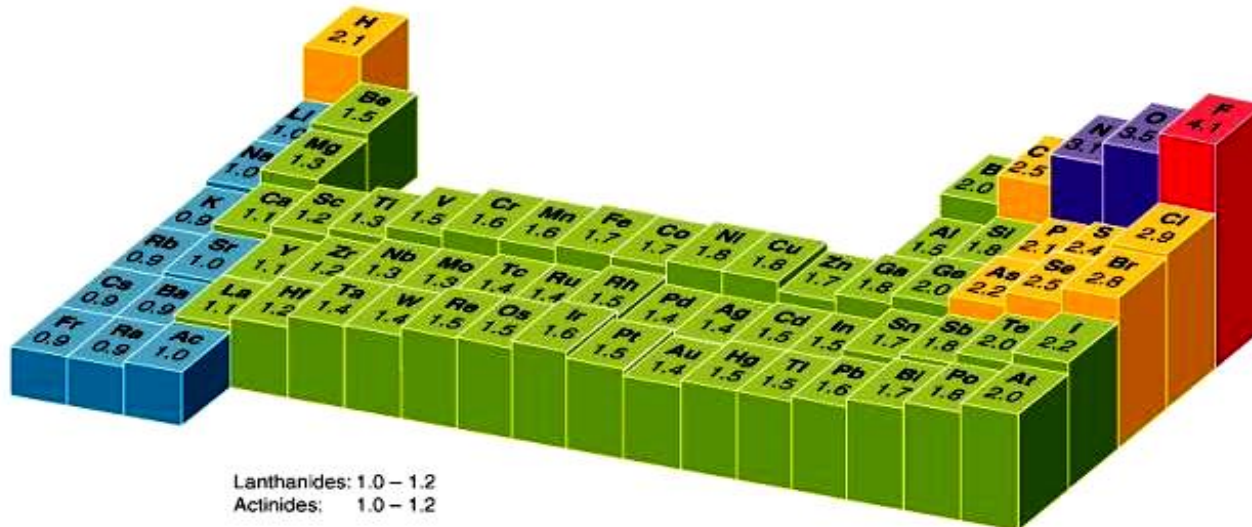
Su tendencia es más difícil de predecir, pero en general se cumple que:

- Elementos del grupo 6A y 7A tienen valores altos, tienden a formar aniones.
- Los elementos del grupo 2A poseen valores positivos (así como los gases nobles), no tienden a formar aniones.

H -73						He >0	
Li -60	Be >0	B -27	C -122	N >0	O -141	F -328	Ne >0
Na -53	Mg >0	Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar >0
K -48	Ca -2	Ga -30	Ge -119	As -78	Se -195	Br -325	Kr >0
Rb -47	Sr -5	In -30	Sn -107	Sb -103	Te -190	I -295	Xe >0
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A

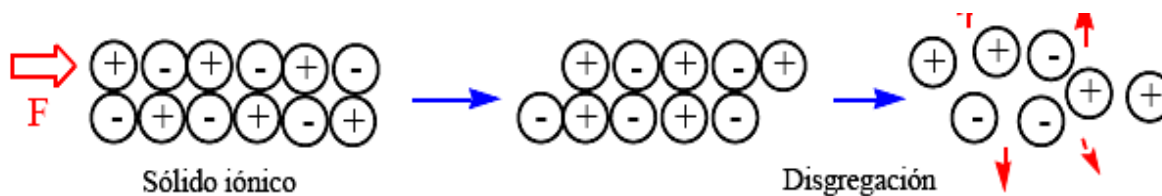
ELECTRONEGATIVIDAD (χ)

- La electronegatividad de un elemento mide su tendencia a atraer electrones hacia sí mismo, cuando está químicamente combinado con otro átomo. A mayor electronegatividad, mayor será su capacidad para atraerlos.
- Pauling la definió como la capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia sí mismo. Sus valores, basados en datos termoquímicos, han sido determinados en una escala arbitraria, denominada escala de Pauling.



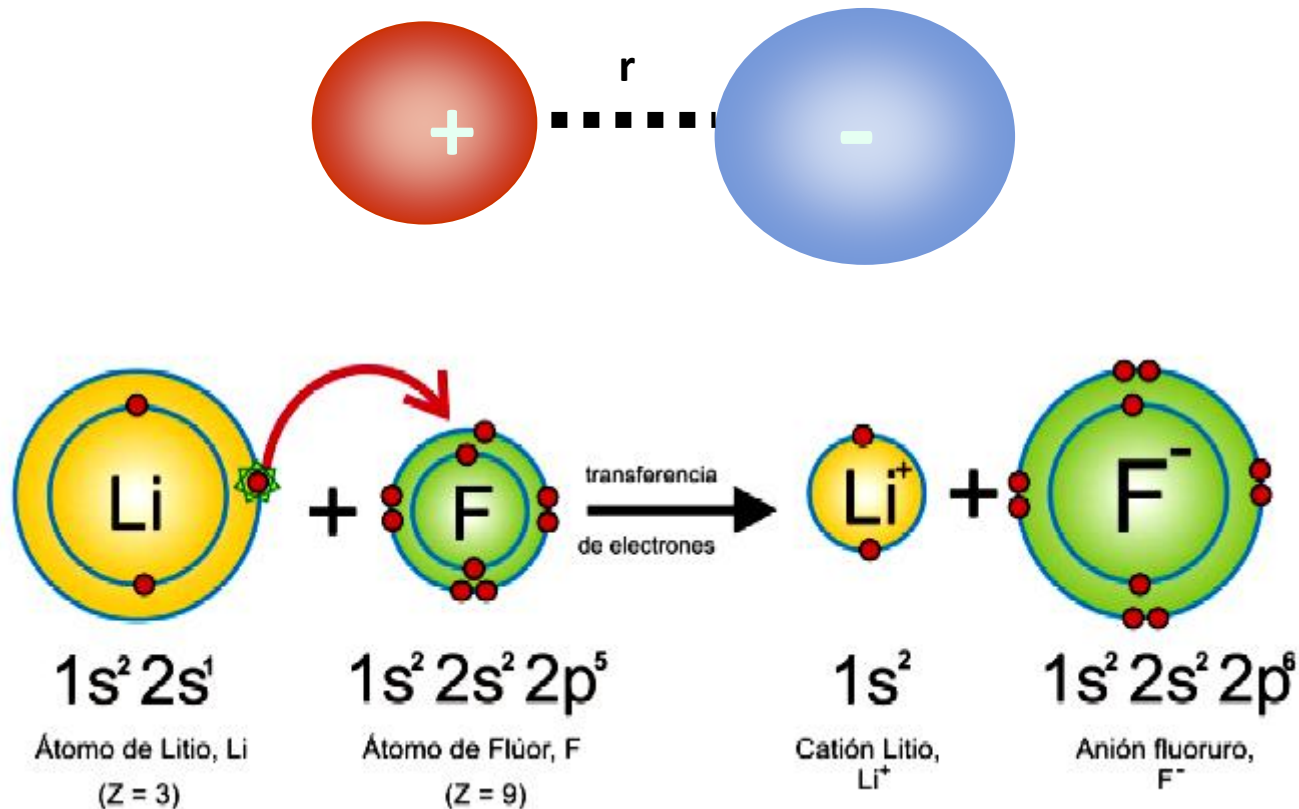
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LOS COMPUESTOS IÓNICOS

- Los iones se ordenan en redes cristalinas iónicas
- Baja conductividad térmica y eléctrica en estado sólido, pero conducen en estado fundido y en disolución acuosa
- Puntos de fusión y ebullición elevados
- Duros y quebradizos



MODELO IÓNICO

- Los iones son esencialmente **esferas con carga**, **incompresibles**, **indeformables** que interactúan por fuerzas coulómbicas **electrostáticas** en el **crystal**.



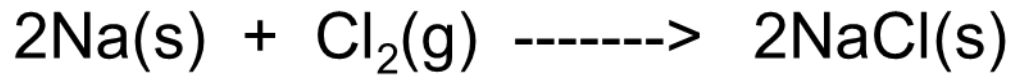


TABLE 7.2 Successive Ionization Potentials

Element	I_1
Na	495
Mg	738
Al	578
Si	786
P	1012
S	1000
Cl	1251
Ar	> 0
K	419
Ca	590
Sc	631
Ti	658
V	673
Cr	686
Mn	717
Fe	746
Co	760
Ni	737
Cu	746
Zn	900
Ga	578
Ge	762
As	944
Se	1199
Br	1141
Kr	> 0
Rb	403
Sr	549
Y	578
Zr	602
Nb	613
Mo	626
Tc	631
Ru	641
Rh	652
Pd	663
Ag	673
Cd	845
In	578
Sn	709
Sb	845
Te	1170
I	1008
Xe	> 0
Ba	503
La	538
Ce	542
Pr	549
Nd	553
Pm	559
Sm	563
Eu	569
Gd	573
Tm	581
Yb	583
Lu	589
Hf	658
Ta	670
W	683
Re	691
Os	702
Ir	710
Pt	720
Au	737
Hg	898
Tl	578
Pb	715
Bi	801
Po	812
At	820
Rn	> 0
Fr	380
Ra	509
Ac	578
Th	589
Pa	590
U	590
Np	590
Pu	590
Am	590
Cm	590
Bk	590
Cf	590
Es	590
Fm	590
Mendelevium	590
Nobelium	590
Lanthanum	590
Cerium	590
Praseodymium	590
Neodymium	590
Europium	590
Gadolinium	590
Terbium	590
Dysprosium	590
Ytterbium	590
Lutetium	590

Se necesitan 495 kJ/mol para eliminar 1 electrón del sodio

Obtenemos 349 kJ/mol de Cl al dar 1 electrón a cada 1 mol de Cl₂.

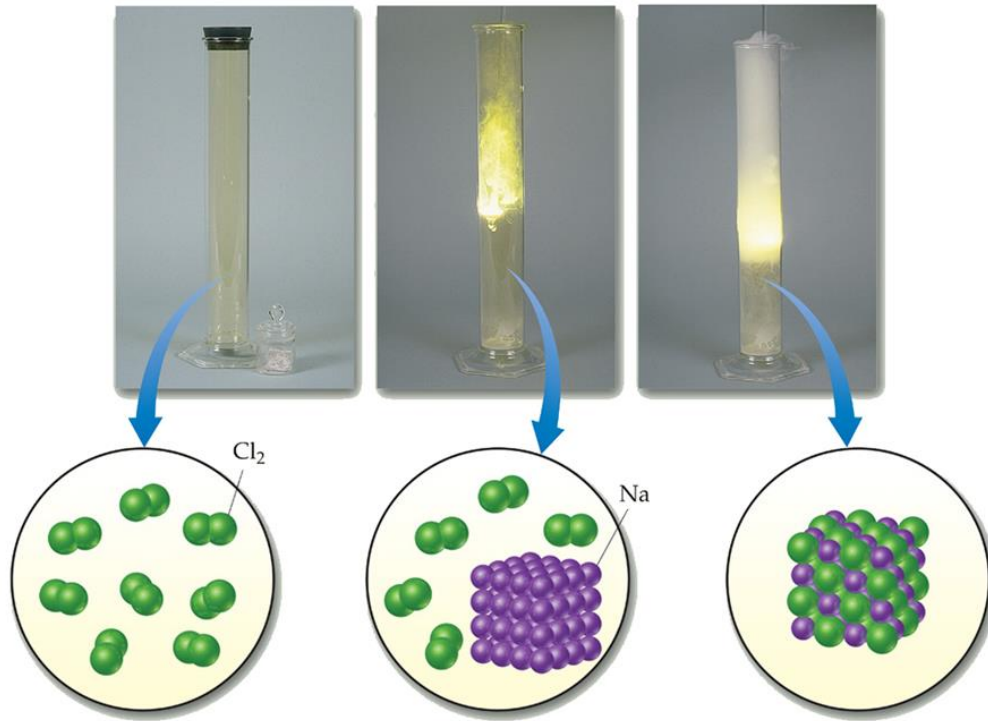
$$-349 \times 2 = -700 \text{ kJ/mol Cl}_2$$

$$990 \text{ kJ}/2\text{Na} - 700 \text{ kJ}/\text{Mol Cl}_2 = 290 \text{ kJ}$$



ENERGÍA DEL ENLACE IÓNICO

$$990 \text{ kJ}/2\text{Na} - 700 \text{ kJ}/\text{Mol Cl}_2 = 290 \text{ kJ}$$



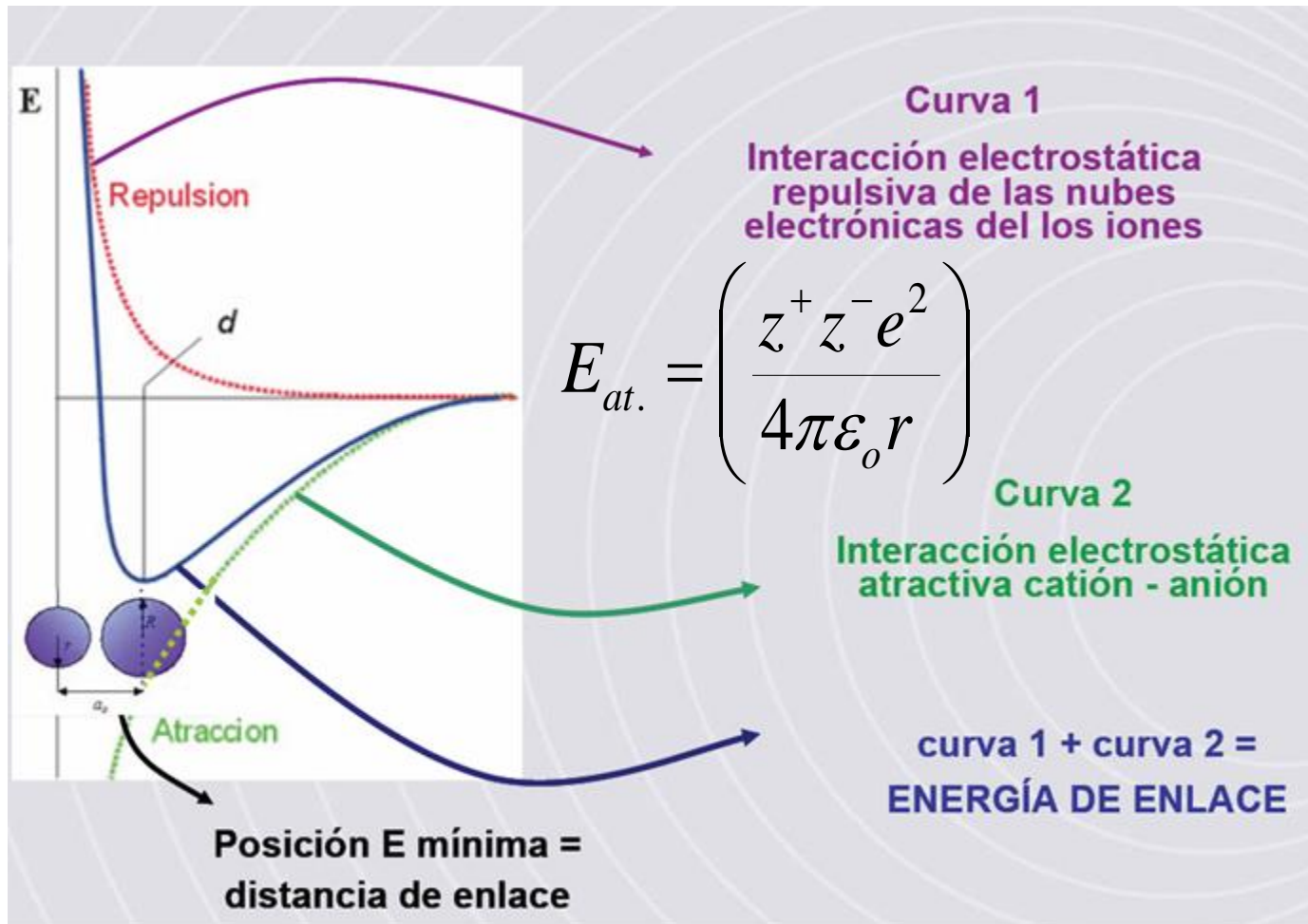
Pero estos números no explican por qué la reacción del metal sodio y el gas cloro para formar cloruro de sodio es tan energética!!!

Debe haber una tercera pieza en el rompecabezas....
La atracción electrostática entre el Na^+ y el Cl^- .

El enlace iónico!!



TIPO DE INTERACCIÓN ENTE DOS CARGAS OPUESTAS



La energía potencial electrostática es la energía existente entre un par de iones, y tiene signo negativo por tratarse de una interacción entre partículas de signos opuestos. Como las partículas tienen signos opuestos, la interacción es atractiva y la energía potencial electrostática es negativa.



ECUACIÓN DE BORN-LANDÉ

Número de Avogadro
(6.02×10^{23})

Constante
de Madelung

$$U = - \left(\frac{NAz^+z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \right) \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Carga del catión y
del anión

Distancia
interiónica

Coefficiente
de Born

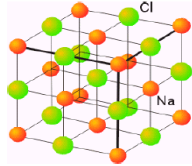
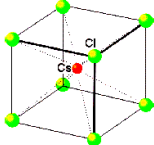
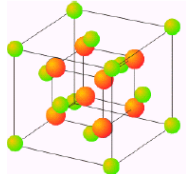
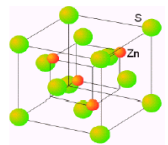
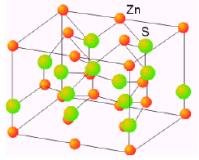
$$4\pi\epsilon_0 = 1.112 \times 10^{-10} \text{ C}^2/(\text{J m})$$

e = carga del electrón en **coulombs**, $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

n : es el coeficiente de Born que está relacionado con la compresibilidad del cristal



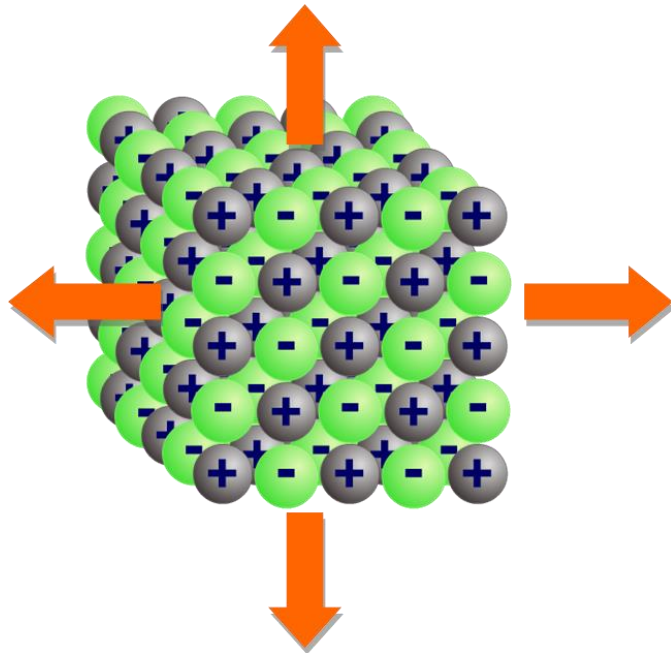
CONSTANTE DE MADELUNG

Tipo de Estructura	Celda Unidad	Madelung, A
NaCl		1.74756
CsCl		1.76267
CaF ₂		5.03878
Blenda de Zinc (ZnS)		1.63805
Wurtzita (ZnS)		1.64132



QUE ES UNA RED IÓNICA?

- En un compuesto iónico, millones y millones de iones se agrupan en una disposición cúbica regular, unidos por enlaces iónicos
- La estructura de la red iónica afecta a las propiedades del compuesto iónico



REDES IÓNICAS. IDEAS GENERALES

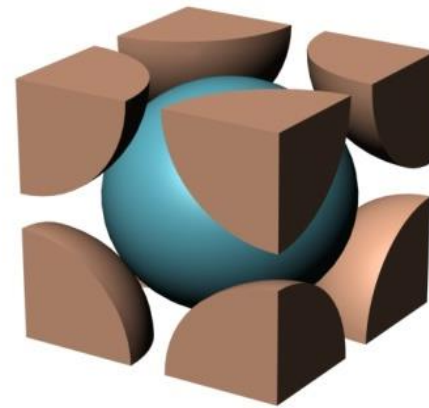
- Los iones se suponen esferas cargadas, incompresibles y no polarizables.
- Los iones se rodean del mayor número de contraiones (iones de carga contraria) posible y de la forma más compacta.
- El tamaño relativo de los iones condiciona las posibles estructuras cristalinas.
- Teóricamente, si se modelan los iones como esferas rígidas, se pueden calcular las relaciones óptimas que han de tener los radios del catión y del anión.



EJEMPLOS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Cúbica centrada en el interior

En la estructura cúbica centrada en el interior, los átomos están situados en los vértices de la celda cúbica y en su centro



○ Átomos por celda unidad

La celda unidad contiene sólo 2 átomos: 1 átomo (en el centro) y $\frac{1}{8} \times 8$ átomos (en los vértices).

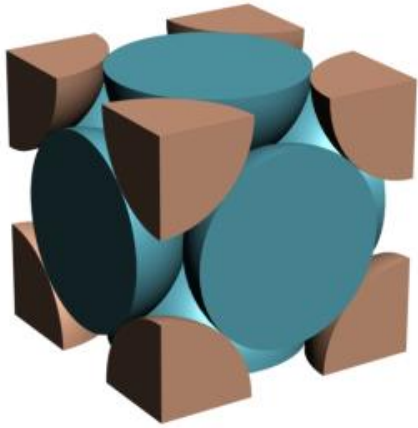
○ Número de Coordinación

Cada átomo está rodeado por 8 átomos primeros vecinos, esto es, el número de coordinación es 8 para esta estructura.



EJEMPLOS DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Cúbica Centrada en las Caras (CCC)



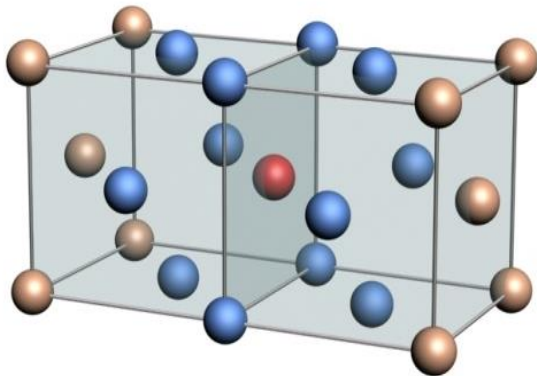
En la estructura cúbica centrada en las caras, los átomos están situados en los vértices del cubo y en el centro de sus caras.

El número de átomos que contiene la celda unidad es de 4:

$$\frac{1}{2} \times 6 \text{ átomos (en el centro de las caras)}$$

$$\frac{1}{8} \times 8 \text{ átomos (en los vértices).}$$

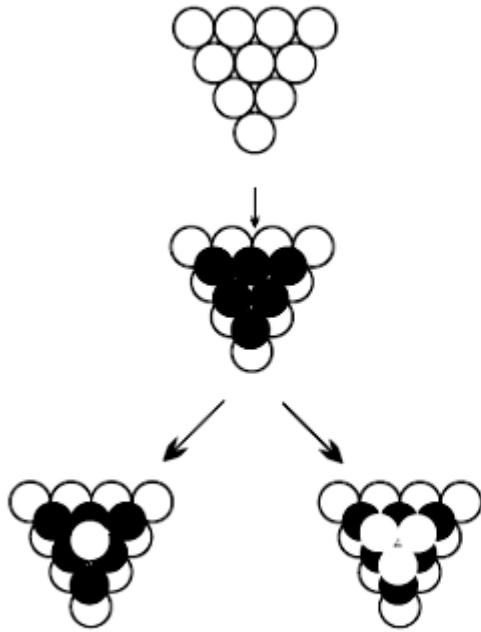
o Número de Coordinación



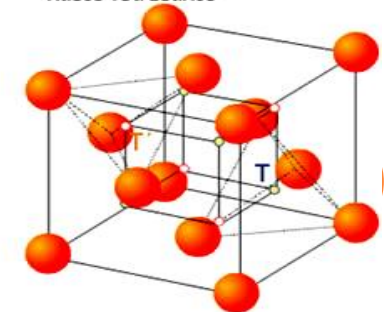
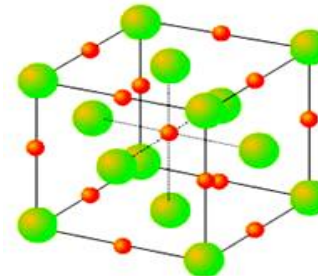
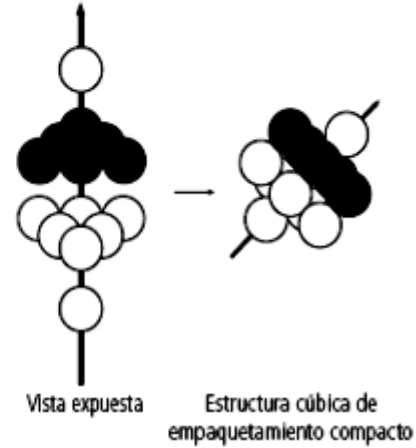
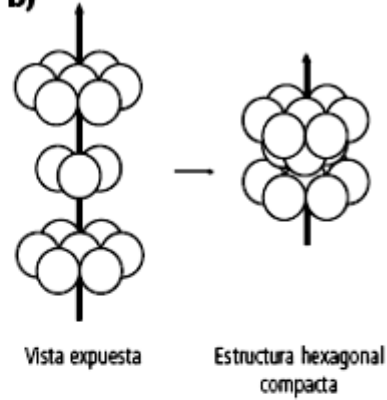
El número de coordinación de la estructura CCC es 12. La forma más sencilla de efectuar este recuento es situándose mentalmente en el átomo del centro de una de las caras (de color rojo en la figura), y contar todos los átomos en contacto con él (de color azul en la figura).

HUECOS EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA

a)



b)



ECUACIÓN DE KAPUSTINSKII

- El químico ruso A. F. Kapustinskii propuso una expresión para el cálculo de la entalpía reticular sin necesidad de conocer la estructura del cristal iónico, esto es, sin conocer A.

$$U = \left(\frac{1070 z^+ z^- v}{r_+ + r_-} \right)$$

Carga del catión y del anión

número de iones en la fórmula empírica

radio del catión y el anión

Estructura	N° de iones (v)	Madelung, A	A/v
NaCl	2	1.74756	0.88
CsCl	2	1.76267	0.87
Zinc Blende	2	1.638	0.82
Wurtzita	2	1.64132	0.82
Fluorita	3	2.51939	0.84
Rutilo	3	2.408	0.80

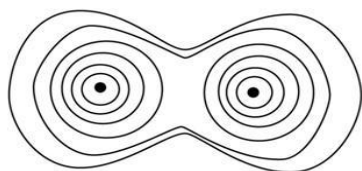
Compuesto	U experimental	U Born-Landé	Apartamiento (%)
NaF	910	904	0,6
NaCl	772	757	2
NaBr	736	720	2
NaI	701	674	3,5
CsF	741	724	3,5
CsCl	652	623	4
CsI	611	569	7
MgF ₂	2922	2883	1,5



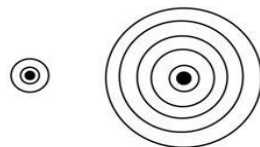
Compuesto	U experimental	U Born-Landé	Apartamiento (%)
AgF	231	208	11
AgCl	219	187	17
AgBr	217	181	20
AgI	214	176	22



CARÁCTER IÓNICO VS COVALENTE



Covalente



Iónico

- Los términos covalente e iónico se utilizan para describir dos situaciones extremas del enlace químico.
- El modelo covalente es un buen modelo cuando escribimos el enlace entre elementos no metálicos de parecida electronegatividad.
- El iónico es un buen modelo cuando tenemos un metal y un no metal (de muy diferente electronegatividad).
- **En sentido estricto no hay ninguna sustancia 100% iónica**



CARÁCTER IÓNICO VS COVALENTE

- A partir de la diferencia de electronegatividad entre los elementos que conforman un enlace se puede definir el grado de carácter iónico.
- Si la diferencia de electronegatividad es grande: **enlace esencialmente iónico.**
- Si es pequeña: **enlace esencialmente covalente.**

Diferencia de electronegatividad (χ)

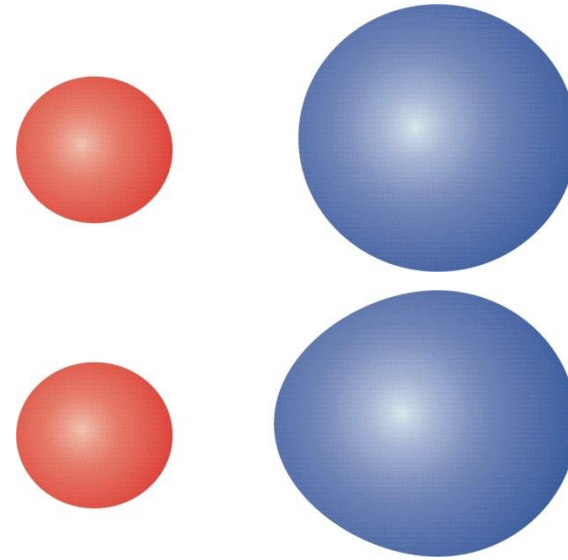
	H-H	H-C	H-O	H-F	Cs-F
$\chi_A - \chi_B$	0	0,3	1,3	1,9	3,24
% caracter ionico	0				~100



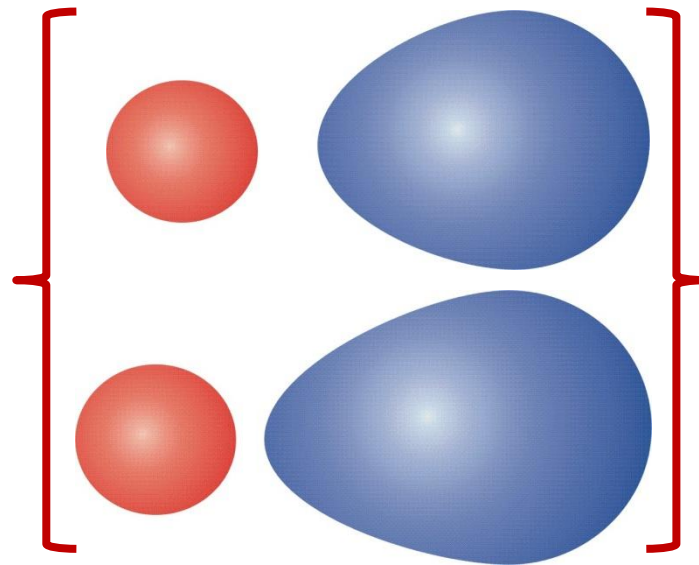
CARACTER COVALENTE DEL ENLACE IÓNICO

Uno de los defectos del modelo iónico es considerar a los iones como esferas indeformables. El catión siempre deforma en cierta medida la densidad electrónica del anión.

POLARIZACIÓN: deformación respecto de la forma esférica del anión ideal.



**ÁTOMO
POLARIZANTE**

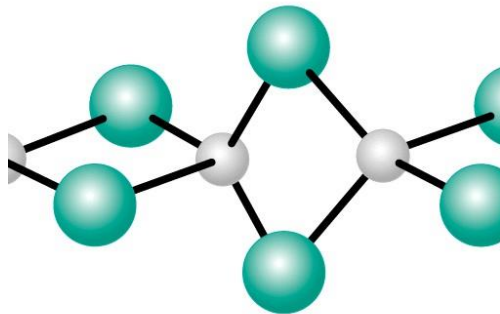


**ÁTOMO
POLARIZADO**



POLARIZACIÓN Y COVALENCIA

- Los compuestos formados por cationes altamente polarizantes y aniones altamente polarizables tienen un significativo carácter covalente en el enlace.
- La estructura del BeCl_2 lejos de ser típicamente iónica (como sugiere la diferencia de electronegatividades) es una estructura en cadenas (**típica de sustancias covalentes**).



REGLAS DE FAJANS

- Existen reglas cuantitativas que nos permiten indicar el carácter covalente o iónico de un enlace las cuales se denominan reglas de Fajans.
 - Carga alta y tamaño pequeño del catión.
 - Carga alta y tamaño grande del anión.
 - Configuración electrónica del catión.



CARGA ALTA Y TAMAÑO PEQUEÑO DEL CATION

- Cuando se tiene un catión pequeño y con alta carga (ej. Al^{3+} , Be^{2+}) deforma fácilmente a los aniones. En cambio, cuando el catión es grande y presenta una baja carga (ej. Ba^{2+} , Cs^+), la deformación del anión es mucho menor.
- Es decir, cuanto mayor sea su densidad de carga (ρ) = Z^+/V .

$$\begin{array}{l} \text{Na}^+: n=+1 \\ r=116 \text{ pm} \\ \rho=24 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3} \end{array}$$

$$\rho(\text{Na}^+) = \frac{n \cdot e}{V} = \frac{1 \times 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{\frac{4}{3} \pi (116 \cdot 10^{-9} \text{ mm})^3} = 24 \text{ C} \cdot \text{mm}^{-3}$$

$$\begin{array}{l} \text{Al}^{3+}: n=+3 \\ \rho=364 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3} \end{array}$$

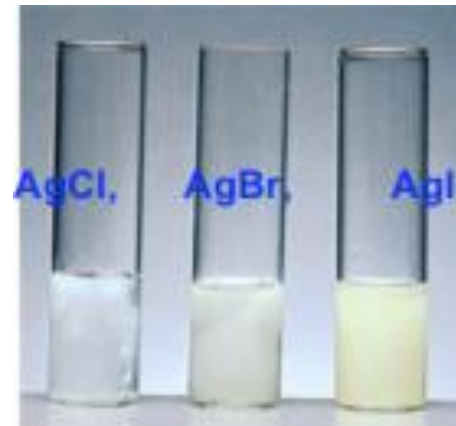
El Al^{3+} es mucho más polarizante que el Na^+



CARGA ALTA Y TAMAÑO GRANDE DEL ANIÓN

- La polarizabilidad de un anión está relacionada con su blandura.
- Esto significa que entre más grande y denso se encuentre el anión, será más fácil deformarlo.

	Radio anión (pm)	P.F. (°C)
AlF_3	F-(117)	1290
AlI_3	I-(206)	190

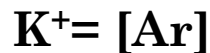


El Al^{3+} deforma de tal forma la nube electrónica del I^- que se forman moléculas de AlI_3 con uniones prácticamente covalentes.



CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA DEL CATIÓN.

- En iones del mismo tamaño y carga, aquel que presente una configuración electrónica típica de los elementos de transición, será más polarizante que un catión con una configuración de gas noble.



ion	Punto de fusión (°C)	
	KX	AgX
F ⁻	857	435
Cl ⁻	772	455
Br ⁻	735	430
I ⁻	685	558



REGLAS DE FAJANS

Para discutir el grado de covalencia podemos recurrir a los puntos de fusión:

- Los P.F. de los compuestos iónicos (y covalentes reticulares) son altos.
- Los P.F. de compuestos moleculares son bajos.

Compuesto	Punto fusión (°C)	Radio del catión (pm)	Radio del anión (pm)
BeCl ₂	405	31	181
MgCl ₂	712	65	181
CaCl ₂	772	99	181
SrCl ₂	872	113	181
BaCl ₂	960	135	181
CaF ₂	1392	99	136
CaCl ₂	772	99	181
CaBr ₂	730	99	195
CaI ₂	575	99	216



SOLUBILIDAD

¿Por qué se disuelven las sustancias iónicas si la interacción electrostática entre iones es tan fuerte?

- Las sustancias iónicas son solubles en disolventes polares debido a las interacciones ión-dipolo que se establecen entre el ión y el disolvente.
- Sólo se produce la disolución si la magnitud de la interacción ión-dipolo compensa la energía reticular y las fuerzas intermoleculares en el disolvente.

