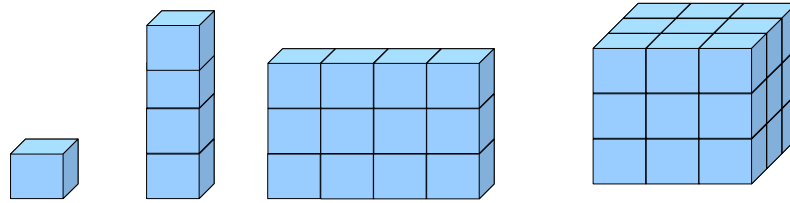
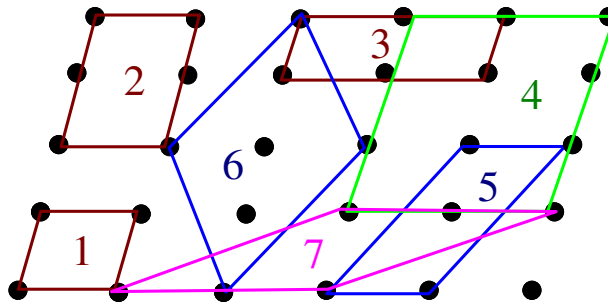


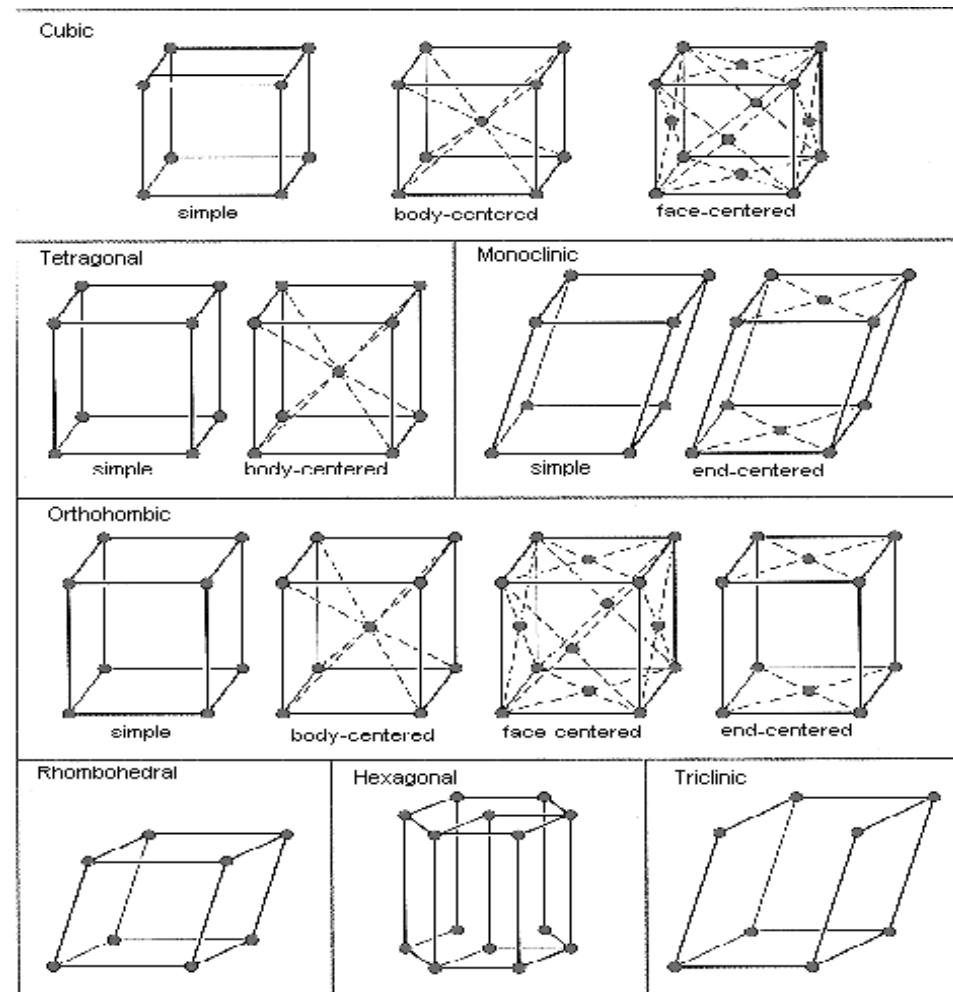
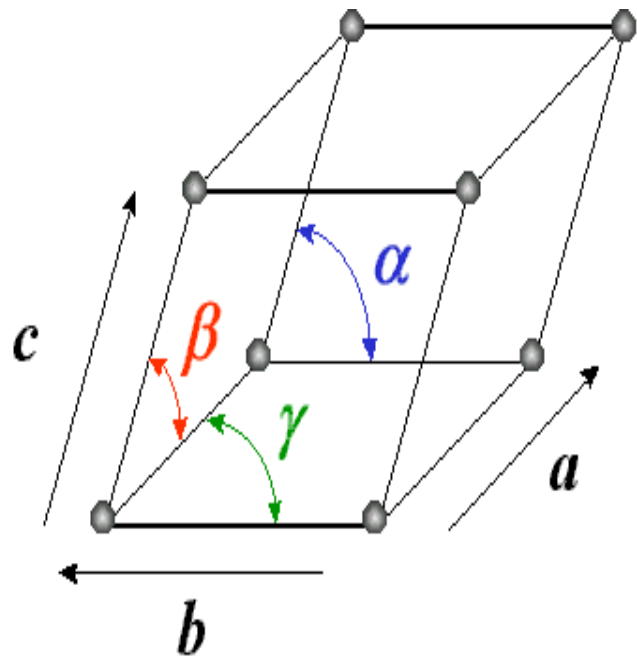
Redes iónicas cristalinas



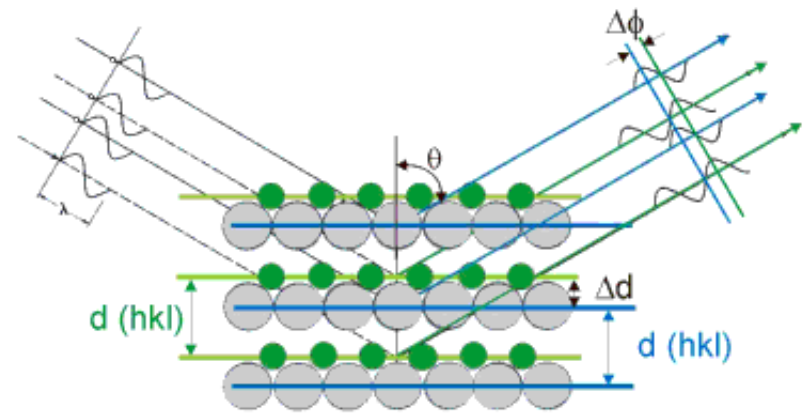
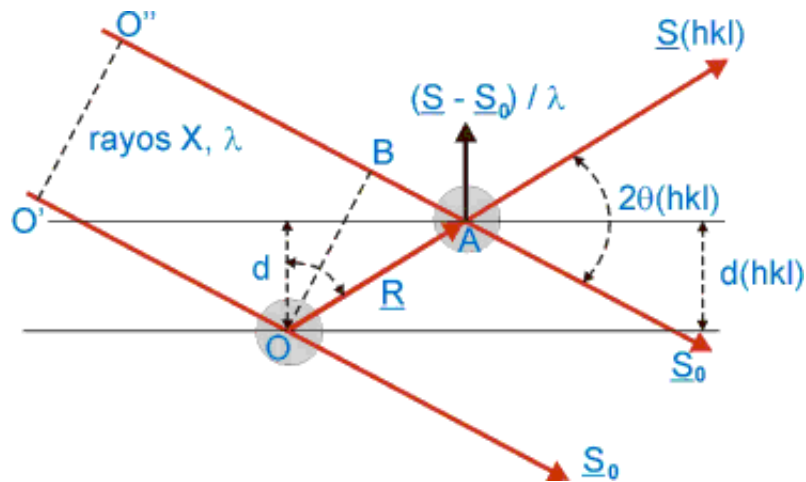
Celda unidad



Tipos de celda unidad



Difracción rayos-X: ley de Bragg

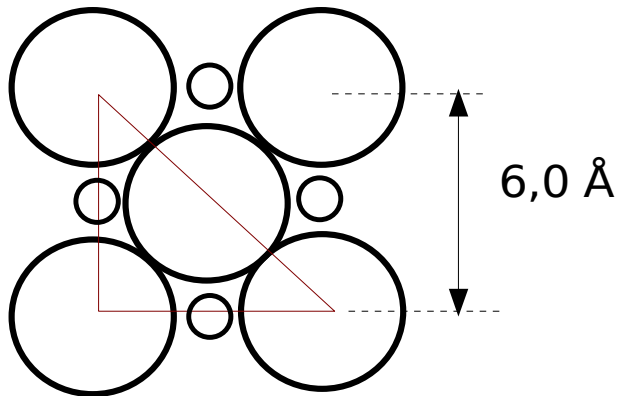


$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Estructura de los cristales

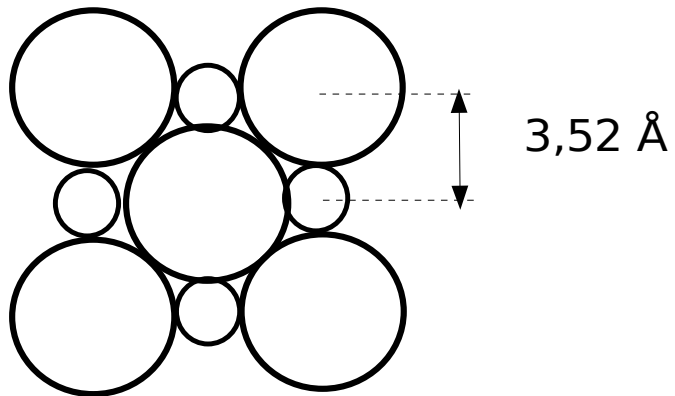
- La estructura de los cristales representa la disposición más estable de los iones, los factores que la determinan:
 - Tamaño de los iones
 - Condición de neutralidad

Cálculo de radios iónicos



$$6^2 + 6^2 = (4r_A)^2$$

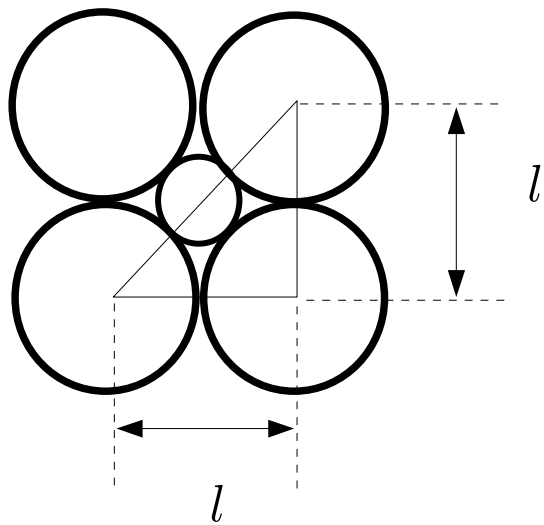
$$r_A = \frac{1}{4} \sqrt{(36 + 36)} = 2,12$$



$$r_C + r_A = 3,52$$

$$r_C = 3,52 - r_A = 3,52 - 2,12 = 1,40$$

Predicción del número de coordinación



$$r_A = \frac{l}{2}$$

$$h^2 = l^2 + l^2 = 2l^2$$

$$h = 2(r_A + r_C)$$

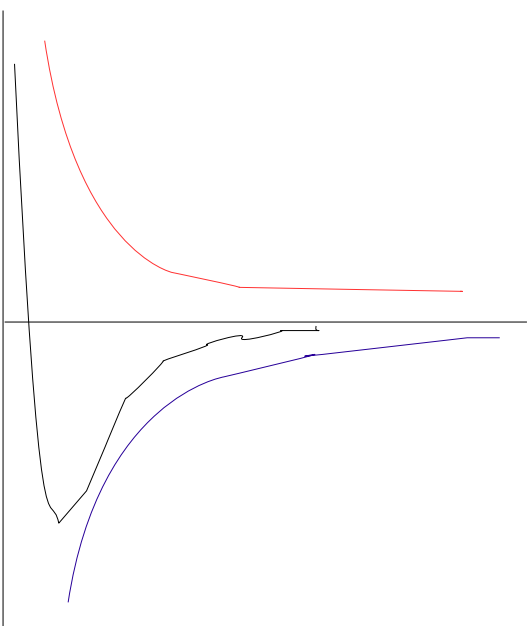
$$h^2 = 4(r_A + r_C)^2$$

$$(r_A + r_C) = \frac{1}{\sqrt{2}}l$$

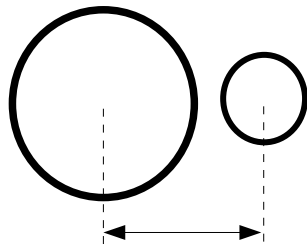
$$\frac{r_C}{r_A} = \frac{(\sqrt{2}-1)\frac{l}{2}}{\frac{l}{2}} = \frac{\sqrt{2}-1}{1} = 0,414$$

Número de coordinación según r_C/r_A

0,225	→	0,414	→	0,732	→	1,00	→
	↓		↓		↓		↓
Tetraédrica		Octaédrica		Cúbica		Dodecaédrica	
n=4		n=6		n=8		n=12	
Wurtzita		NaCl		CsCl		---	



Teoría energía reticular

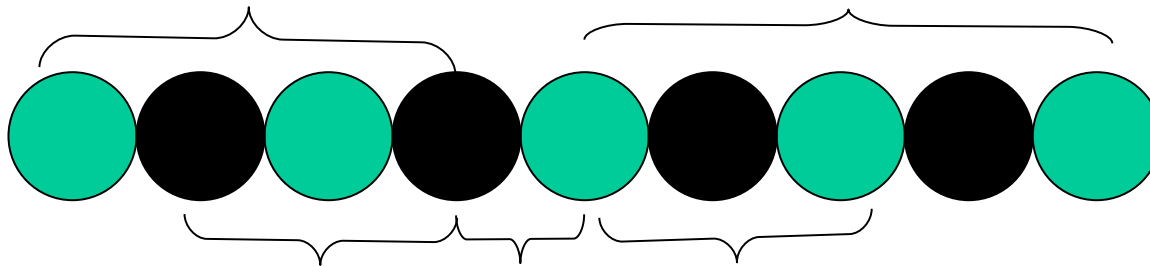


$$V = \frac{q_1 q_2}{r}$$

$$V = \frac{(-e)(-e)}{r} = -\frac{e^2}{r}$$

$$V_C = N_A V = -\frac{N_A e^2}{r}$$

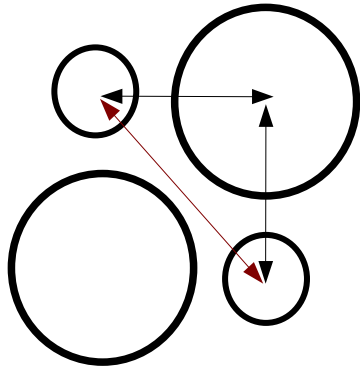
$$V_C = -\frac{6,023 \times 10^{23} (1,9 \times 10^{-19})^2}{r} = -\frac{332,2}{r}$$



$$V = -\frac{ZZe^2}{r} + \frac{ZZe^2}{2r} - \frac{ZZe^2}{3r} + \frac{ZZe^2}{4r} \dots$$

$$V = -\frac{ZZe^2}{r} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \dots \right)$$

Teoría energía reticular



$$V = -\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{r\sqrt{2}}$$

$$V = -\frac{e^2}{r} \left(2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

$$V = -1,2928 \frac{e^2}{r}$$

- El valor 1,2928 explica la mayor estabilidad de 4 iones que de 2

Teoría energía reticular

- A ordenación más compacta → más desprendimiento de energía
- Para cristal tipo NaCl, por ejemplo, el factor vale 1,7476
- Resumiendo,

<i>Ordenación</i>	<i>factor</i>
Par de iones	1,000
Agrupación de cuatro	1,2928
Cristal tipo NaCl	1,74756
Cristal tipo CsCl	1,76267
Cristal tipo CaF ₂ (fluorita)	2,51939

Teoría energía reticular

- Al factor geométrico que aparece en la ecuación se le conoce como constante de Madelung y suele denotarse por $\mathcal{M}$ o A
- Este factor puramente geométrico tiene en cuenta que en una red cada ion tiene cerca más de un ion.
- En general, nos queda para la energía reticular,

$$V = - \frac{M N_A e^2}{r}$$

- Comparando con el experimental todavía no coincide aunque estamos cerca. Por ejemplo para NaCl, exp = -186 kcal/mol y teórico = -206 kcal/mol
- No hemos tenido en cuenta el término de repulsiones. Con él la fórmula queda,

$$V = - \frac{M N_A e^2 Z Z}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

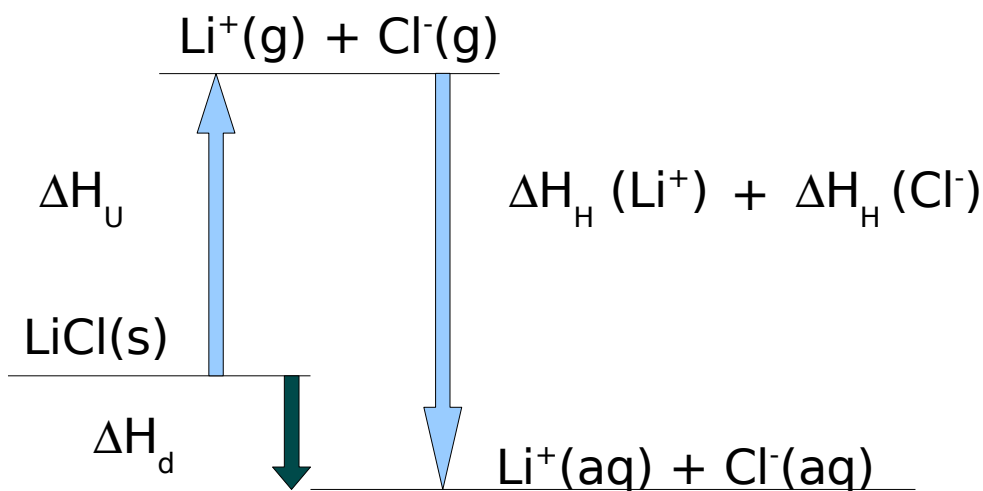
Teoría frente a experimento

<i>Comp</i>	<i>r, Å</i>	<i>S</i>	<i>PI</i>	<i>1/2D</i>	<i>-AE</i>	<i>-ΔH_f</i>	<i>-U_{exp}</i>	<i>-U_{teo}</i>
LiF	2,01	36,5	126,4	18,3	83,6	146,3	244	244
NaF	2,31	26,0	120,0	18,3	83,6	136,0	217	218
NaF	2,66	21,5	101,6	18,3	83,6	134,5	192	193
NaCl	2,81	26,0	120,0	29,0	87,3	98,2	186	184
BeO	1,64	76,6	637,8	59,2	-170	146,0	1090	1078
MgO	2,10	35,9	525,9	59,2	-170	143,8	935	941
CaO	2,40	46,0	417,6	59,2	-170	141,1	798	793
BaO	2,76	42,0	353,7	59,2	-170	133,4	758	746

Influencia de la entalpía de red

- Solubilidad:

- La *entalpía de disolución* (ΔH_d) es la entalpía del proceso de disolución de un sólido iónico.
- Se llama *hidratación* (para el agua) o *solvatación* (en general) al proceso por el cual un ion se rodea de moléculas de disolvente de forma que se produce una atracción mutua.
- Se llama entalpía de hidratación (ΔH_H) de un ion a la entalpía de este proceso que para el catión litio es $\text{Li}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Li}^+(\text{aq})$



Conclusiones – enlace iónico

$$V = -\frac{M N_A e^2 Z Z}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

- Un **aumento** de la carga iónica influye en un notable aumento de U. Así cuando se dobla la carga de los iones se cuadruplica U
- Para iones de carga dada en un cristal de un tipo dado, U aumenta al disminuir el tamaño de ambos iones

- Condiciones que favorecen la formación de enlace iónico:

- Un valor grande de U conduce a un valor fuertemente negativo de ΔH_f
- Bajo potencial de ionización (alto PI es desfavorable para la estabilidad del compuesto)

$$\Delta H_f = S + \frac{1}{2} D + I + A + U$$

- Podemos esperar enlace **covalente** mejor que iónico cuando el potencial de ionización (PI) es excesivamente alto para ser compensado por la energía reticular (U). Dicho de otra manera:
 - 1) Cuando uno de los elementos exhibe alto estado de oxidación (positivo), es decir cuando se necesita arrancar varios electrones para formar el catión
 - 2) Cuando ambos elementos son de baja electropositividad, ambos no metales
 - 3) Cuando ambos elementos tienen, aproximadamente, la misma electronegatividad

Polarizabilidad

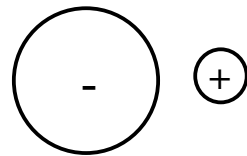
- Existe cierto número de compuestos con discrepancias entre valores teóricos y experimentales, p. ej.

<i>Comp</i>	<i>U_{exp}</i>	<i>U_{teo}</i>	<i>Δ</i>
MnI ₂	563	481	82
FeI ₂	589	493	96
CoI ₂	605	502	103
PbI ₂	510	460	50
Ag ₂ O	714	585	129
Cu ₂ O	673	612	61
HgS	854	774	80

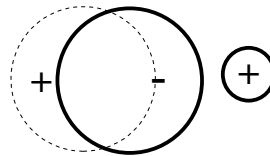
- Podemos afirmar que en este tipo de compuestos el enlace, aún siendo predominantemente iónico, tiene un sustancial carácter ***covalente***

Polarizabilidad

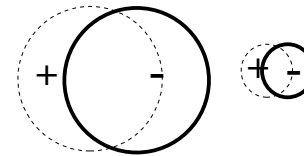
- Los iones no son esferas rígidas
- Las capas electrónicas externas de uno o ambos iones se desplazan del centro de carga de forma que la carga + no coincide con la -
 - *Polarización de los iones* = separación de cargas
- El desplazamiento de la nube de electrones lo produce la carga del otro ion



No polarización



Anión polarizable



Catión y anión polarizables

- La *polarización* da lugar a un enlace adicional entre los iones que hace aumentar U. La polarización depende de:
 - *Polarizabilidad* del ion
 - Intensidad del campo creado por el otro ion

Polarizabilidad

- La *polarizabilidad* es proporcional al volumen de los iones y por ello
 - Los aniones son más polarizables al ser más grandes que los cationes
 - El I^- y especialmente aquellos con nubes difusas, como el $S^{=}$ o N^{3-}
 - De los cationes son más polarizables aquellos que tengan electrones “d”.
- La intensidad del campo creado por el otro ion depende de:
 - Carga del ion
 - Distancia a la que puede acercarse
- Así pues:
 - Cationes altamente cargados y de pequeño tamaño son altamente polarizantes (ej Be^{2+} fuerte polarizante de los haluros)

Propiedades de los compuestos iónicos

- Baja conductividad en estado sólido pero buenos conductores en estado fundido debida a la presencia de iones que pueden moverse bajo la acción de un campo eléctrico. En el sólido los iones ocupan posiciones rígidas en la red y no son libres para moverse y transportar carga
- Presentan altos puntos de fusión y ebullición. Los enlaces iónicos son “no direccionales” y bastante fuertes en general (No quiere decir que sean más fuertes que el covalente, pensad en el diamante por ejemplo)
- Muy duros pero también muy frágiles. Ambas se explican en función de las atracciones electrostáticas en el cristal (dureza = separación mecánica, fusión = separación térmica). La fragilidad es debida a la naturaleza del enlace iónico: si conseguimos desplazar mínimamente los iones de sus posiciones lo que eran atracciones se convierten en repulsiones
- Son, a menudo, solubles en disolventes polares con altas constantes dieléctricas. Se debe a la energía de interacción entre dos partículas cargadas

$$E = \frac{q q}{4 \pi \epsilon r}$$

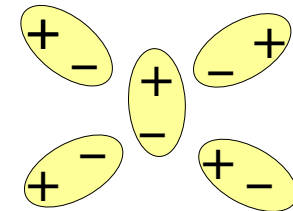
Fuerzas intermoleculares

- Después de ver como se enlazan los átomos para formar molécula ahora veremos las fuerzas que actúan entre las moléculas, las *fuerzas intermoleculares*
- Son las responsables de la formación de la mayoría de las *fases condensadas* (líquidos, sólidos)
- Especialmente importantes desde el punto de vista biológico ya que son las responsables de la estructura tridimensional de proteínas, ADN, RNA.
- Debido a que las moléculas se atraen es posible licuar un gas mediante la disminución de T y/o aumento de P
- El origen de las fuerzas intermoleculares se encuentra en la naturaleza eléctrica de la materia: fuerzas de atracción entre cargas de signo opuesto y de repulsión entre cargas del mismo signo

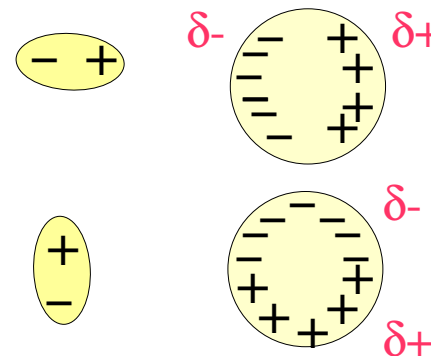
Interacciones posibles

- Fuerza coulombiana entre iones con cargas netas distintas (ya vistas) conducen a la formación de sólidos cristalinos, su $E \sim r^{-1}$ se dice que son de ***largo alcance***
- Fuerzas entre un ion y un dipolo inducido por él en otra molécula. La $E \sim r^{-6}$. Corto alcance. Forma poco frecuente de interacción

- Fuerzas entre moléculas con dipolo permanente, $E \sim r^{-6}$ y son función de la **orientación** relativa de los dipolos. A mayor μ mayor E de interacción



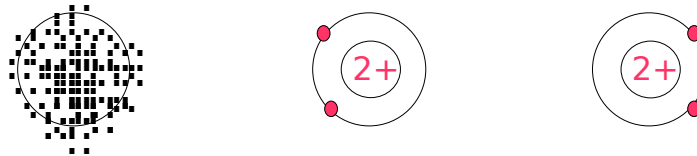
- Fuerzas entre un dipolo permanente y un dipolo inducido por él en otra molécula (efecto de **inducción**). Depende de la polarizabilidad de la molécula y es una contribución débil



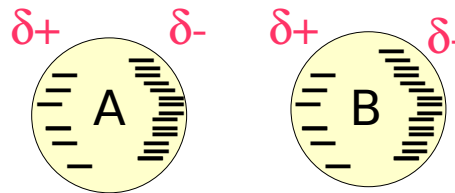
- Fuerzas existentes entre átomos o moléculas neutras. $E \sim r^{-6}$ de corto alcance y se llaman fuerzas de **dispersión** o de London

Fuerzas de dispersión de London

- Debido a que los electrones están en constante movimiento en determinados instantes un átomo de He por ejemplo puede ser “polar”



- Unos instantes los electrones están a un lado y en otro al otro lado por lo que la polaridad es distinta. Obviamente, la suma de todos los momentos dipolares extendida a un tiempo “t” grande es cero.
- Cuando un segundo átomo se aproxima a a otro con μ instantáneo, la repulsión de las nubes da lugar a una polarización o distorsión momentánea de la nube electrónica del segundo átomo de forma que estén lo más alejadas posibles



- Un μ fluctuante en un átomo induce un μ temporal en un átomo vecino de tal forma que aparece una atracción neta entre los dipolos. El μ inducido en el segundo átomo es transitorio y la coordinación en el movimiento de las nubes desaparece cuando los átomos se alejan.

Algunos datos experimentales

- La magnitud de las fuerzas de dispersión depende de la facilidad para distorsionar o polarizar las nubes electrónicas
- Cuanto más alejados del núcleo más fácil polarizarlos por ello:
 - Las moléculas grandes con elevado número de electrones son más polarizables que las pequeñas.
 - Se encuentra, en general, que las fuerzas de dispersión aumentan al aumentar el número de electrones

Gas (Z)	T eb.
He (2)	-268,9
Ne (10)	-246,0
Ar (18)	-185,7
Kr (36)	-152,3
Xe (54)	-107,0
Rn (86)	-61,8

Compuesto	P. mol.	T. eb
Metano	16	-164
etano	30	-88,6
propano	44	-42,1
butano	58	-0,5
pentano	72	36

Fuerzas intermoleculares: conclusiones

- La forma de las moléculas afecta mucho a la polarizabilidad y por tanto es difícil comparar moléculas que no sean muy similares
- Al conjunto de fuerzas (orientación, inducción, dispersión) se le conoce como **fuerzas de van der Waals**.
- Las fuerzas de van der Waals son, por tanto, las fuerzas atractivas entre átomos o moléculas neutras. Aparecen por la atracción de los núcleos de una molécula por los electrones de una molécula diferente y viceversa.
- Las fuerzas de van der Waals son de **corto alcance**, es decir, son sólo significativas cuando las moléculas están cercanas.
- Comparación de contribuciones:
 - Aunque a priori parece que las fuerzas de orientación (entre dipolos permanentes) son las más predominantes y las de dispersión las menos, un análisis detallado conduce a conclusiones distintas:
 - Dispersión mayores que orientación e inducción

Conclusiones

<i>T. eb.</i>	<i>Comp</i>	<i>μ (D)</i>	<i>E_{ORIENT}</i>	<i>E_{INDUC}</i>	<i>E_{DISP}</i>
-35,5	HI	0,38	0,35	1,68	382
-66,4	HBr	0,78	6,2	4,05	176
-85	HCl	1,03	18,6	5,4	105
19,4	HF	Caso	Especial	puentes	de hidrógeno
-33	NH ₃	1,5	84	10	93
--	CO	0,12	0,0034	0,057	67,5
100	H ₂ O	1,84	190	10	47

- Como puede apreciarse la E_{DISP} tiene un elevado valor. Mayor que E_{ORIENT} y E_{INDUC}
- Las fuerzas intermoleculares son capaces, por sí solas, de producir interacciones moleculares considerables y sólo en moléculas con elevado μ el efecto de orientación es considerable
- Normalmente las moléculas polares poseen puntos de fusión y ebullición superiores a los no polares de naturaleza y peso molecular similares ya que además de las fuerzas de London intervienen las atracciones dipolo-dipolo.
- En general $\mu > \mu_c$, $T_{ebullición} > T_{fusión}$

Conclusiones

<i>Comp</i>	<i>P.mol.</i>	<i>μ (D)</i>	<i>T. eb.</i>	<i>T. fus.</i>
C ₂ H ₆	30,1	0	-183,3	-88,6
CH ₃ F	34,0	1,85	-141,8	-78,4
CF ₄	88,0	0	-184	-129
CHClF ₂	86,5	1,42	-146	-40,8
CH ₂ Cl ₂	84,9	1,60	-95	40
SiH ₄	32,1	0	-185	-111,8
PH ₃	34,0	0,58	-133	-87,7
H ₂ S	34,1	0,97	-85,5	-60,7

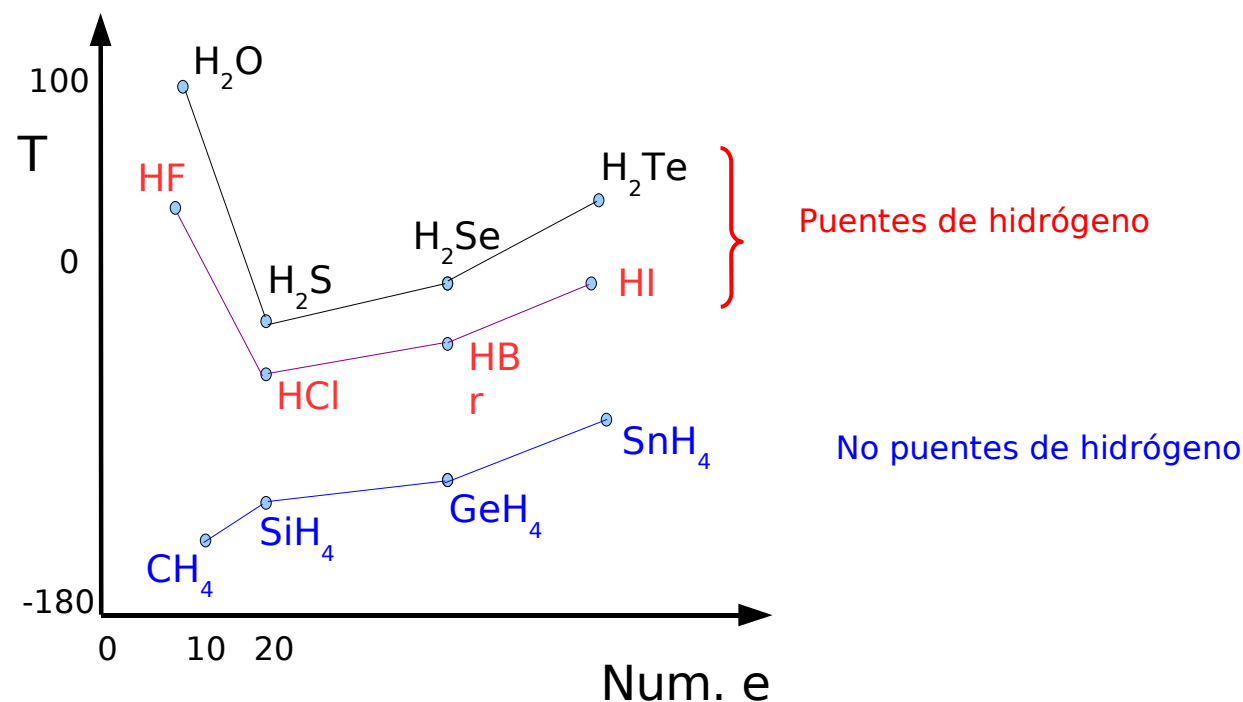
Puentes de hidrógeno

- Un enlace por puente de hidrógeno se forma cuando un átomo de hidrógeno se encuentra enlazado en una molécula y situado entre dos átomos fuertemente electronegativos
- Se puede contemplar como un caso especial de interacción dipolo-dipolo
- Moléculas con enlaces polares como O-H, F-H y N-H forman puentes de hidrógeno
- Las moléculas se orientan de forma que el átomo de hidrógeno quede entre los átomos electronegativos
- La interacción se representa como O-H....O, F-H....F, O-H....N, etc.
- Los enlaces por puente de hidrógeno dan lugar a puntos de fusión y ebullición anormalmente altos

<i>Compuesto</i>	<i>T. fus.</i>	<i>T. eb.</i>
HF	-83	19,4
HCl	-111	-85
HBr	-86	-66,4
HI	-50,8	-35,5

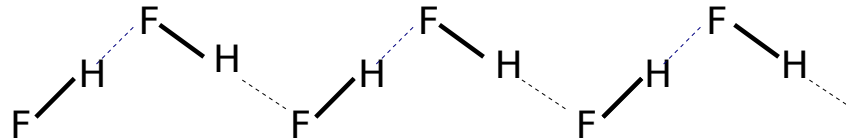
Puentes de hidrógeno

- De la tabla se deduce:
 - Las fuerzas de dispersión que aumentan de Cl a I hacen que la T. fus. Y T. eb aumenten de Cl a I
 - Los valores anormales de HF que no siguen la conducta general son debidos a los enlaces por puente de hidrógeno

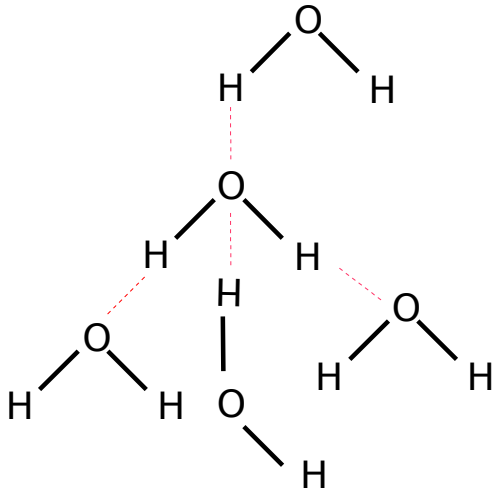


Comentarios

- En HF existen poquísimas moléculas como unidades separadas o individuales. Lo típico son largas cadenas en zigzag debido a la unión por puentes de hidrógeno



- Los puentes de hidrógeno son más fuertes cuando los tres átomos unidos caen en línea recta como en el caso del HF
- Todos los enlaces O-H...O en el agua son también lineales, lo que tiene un notable efecto sobre la estructura del hielo



Cada molécula de agua se une a cuatro moléculas de agua en una disposición tridimensional. La estructura del hielo es, por ello, muy abierta y esto hace que el hielo tenga una densidad inusualmente baja. Cuando el hielo funde parte de los puentes de hidrógeno se rompen y algunas moléculas de agua penetran en los espacios vacíos de la estructura del hielo.

El agua se contrae (en vez de dilatar) al aumentar la temperatura y esto ocurre

