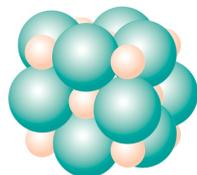


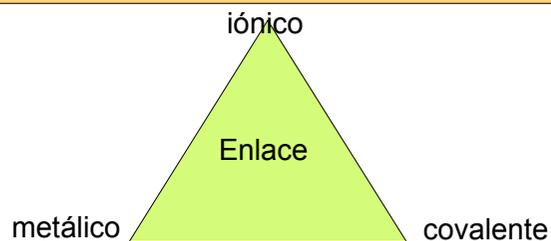
Tema 4: Enlace iónico



Esquema del tema

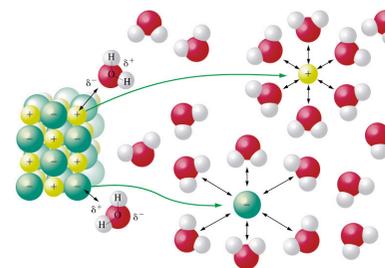
- Modelo iónico
- Características de los compuestos iónicos
- Corrigiendo el modelo iónico: Polarización y Covalencia. Reglas de Fajans
- Redes iónicas:
 - racionalización de las redes iónicas
 - ocupación de las celdas unidad
 - descripción de algunas estructura iónicas comunes
- Triángulo de enlace

La formación de enlaces iónicos ocurre por transferencia de electrones y la consecuente atracción electrostática entre las iones. A pesar de la diferencia formal establecida entre enlace covalente e iónico, son pocos los compuestos iónicos puros y es mejor considerar los enlaces iónicos como un continuo entre ambos extremos



Un poco de empirismo...

- Experimento: ¿por qué conduce la electricidad un vaso conteniendo NaCl?



Un poco de historia

- Arrhenius realizó estudios de la conductividad del agua cuando se disolvían las sales
- Para Arrhenius una sal es una compuesta por **iones** que se disocian unos de otros cuando el sólido se disuelve en agua
- La **teoría de la disociación electrólítica** fue propuesta por Arrhenius en 1884.
 - Rechazada por los atomistas y por los no atomistas
 - Premio Nobel de Química en 1903



El modelo iónico

- El **enlace iónico** es una consecuencia de las interacciones electrostáticas entre **iones**.
 - Los iones se forman mediante una transferencia de uno o más electrones desde un átomo poco electronegativo a otro muy electronegativo.
 - Generalmente los electrones se transfieren para lograr la configuración de gas noble.
- Cuando un elemento muy electronegativo reacciona con otro poco electronegativo, se forma un compuesto iónico (**sal**)
- Un **sólido iónico** es una distribución tridimensional ordenada de cationes M^{+n} y aniones X^{-n} que se mantienen unidos por la acción de fuerzas electrostáticas. El número de cargas positivas y negativas se debe compensar.
- Los enlaces iónicos son fuertes y **omnidireccionales** (debido a su naturaleza electrostática)
- Un sólido iónico se disuelve en disolventes polares dando lugar a la cationes y aniones solvatados

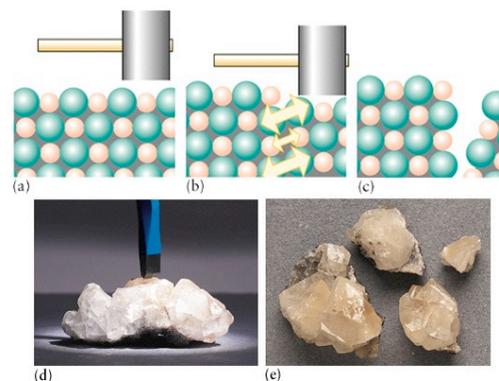
Características de los compuestos iónicos

- Todos los compuestos iónicos son sólidos a T. ambiente
- Los cristales de los compuestos iónicos son **duros** pero **frágiles**. **No son maleables**
- Suelen tener **altos puntos de fusión**
- Cuando se funden (si no se descomponen), **conducen la electricidad**
- Son insolubles en disolventes apolares
- Muchos de ellos son **solubles en disolventes polares** (H_2O) y cuando lo hacen, la disolución es conductora de la electricidad.

Escala Mohs	
Cristal	duresa
MgO	6,5
CaO	4,5
SrO	3,5
LiF	3,3
CaF ₂	6
SrF ₂	3,5
PbF ₂	3,2

Fragilidad de los compuestos iónicos

- Que sean frágiles significa que no pueden deformarse apreciablemente sin romperse



a diferencia de las estructuras de los metales, el desplazamiento provoca aparición de fuertes repulsiones entre cationes y aniones destruyendo la estructura ordenada

¿Qué elementos forman un enlace iónico?

El enlace iónico lo forman elementos de una gran diferencia de electronegatividad

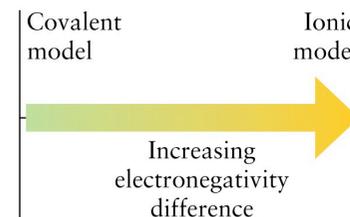
Transición gradual desde compuesto iónico a molecular al variar χ

LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄	NCl ₃
NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₃
iónicos		intermedios	moleculares	

Las fuerzas que mantienen la red cristalina son de naturaleza electrostática. **Adireccional**

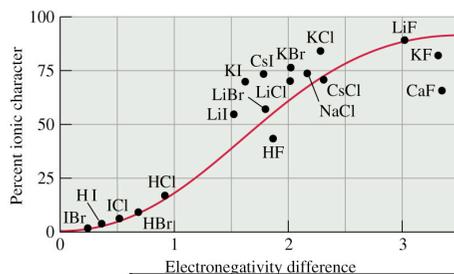
Carácter iónico vs covalente

- 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

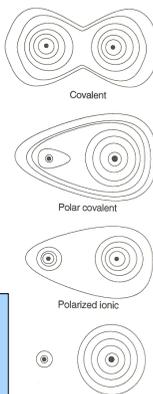


Carácter iónico vs covalente

- 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**



En un enlace iónico siempre hay un cierto grado de covalencia



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

Tendencias en los puntos de fusión

- El proceso de fusión implica vencer parcialmente las atracciones electrostáticas entre los iones y permitir su libre movimiento en fase líquida.
- Los compuestos iónicos tienen puntos de fusión altos lo que indica que el enlace iónico es bastante fuerte.
- Según un modelo puramente electrostático, cuanto más pequeño es un ion, mayor es su densidad de carga y más alto será el punto de fusión.

ion	radio	Punto de fusión (KX, °C)
F ⁻	167	857
Cl ⁻	167	772
Br ⁻	182	735
I ⁻	206	685

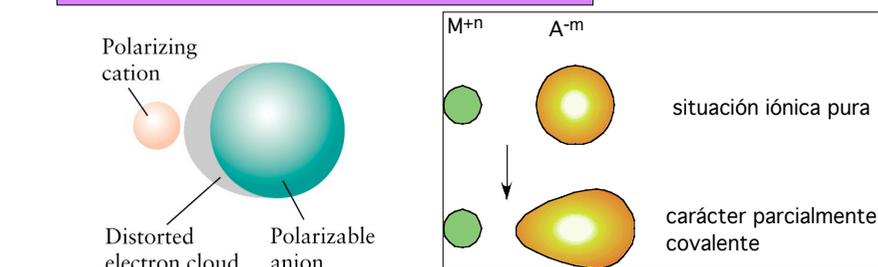
Compound	Melting point / °C
NaF	988
MgF ₂	1266
AlF ₃	1291 sublimes

Corrigiendo el modelo iónico. Polarización y covalencia

Uno de los defectos del modelo iónico es considerar a los iones como esferas indeformables

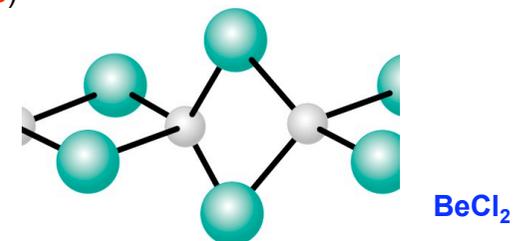
El catión siempre deforma en cierta medida la densidad electrónica del anión

POLARIZACIÓN: deformación respecto de la forma esférica del anión ideal



Corrigiendo el modelo iónico. Polarización y covalencia

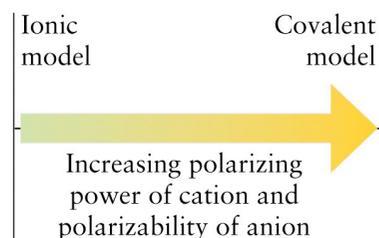
- Los compuestos formados por cationes altamente polarizantes y aniones altamente polarizables tienen un significativo carácter covalente en el enlace
- La estructura del BeCl_2 , lejos de ser típicamente iónica (como sugiere la diferencia de electronegatividades) es una estructura en cadenas (**típica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



44 Beryllium chloride

Corrigiendo el modelo iónico. Polarización y covalencia

- La polarización introduce un cierto grado de covalencia; esta será mayor conforme aumente el poder polarizante del catión y la polarizabilidad del anión
- Para racionalizar los factores que favorecen la polarización del enlace (y por tanto el grado de carácter covalente) se enuncian las **Reglas de Fajans**



Reglas de Fajans

Variación del carácter covalente en compuestos iónicos en términos de polarización

1. Un **catión** es más polarizante cuanto más pequeño sea su radio y mayor su carga, es decir, cuanto mayor sea su densidad de carga $\rho = Z_+/V_+$
2. Un **anión** se polariza con más facilidad cuanto mayor sea su radio y mayor su carga negativa
 - $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ (yoduro es el más polarizable)
 - O^{2-} es más polarizable que el F^-
3. Los cationes que no tienen un configuración de gas noble favorecen la polarización: Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , ...

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

Los puntos de fusión varían inversamente al grado de polarización del anión por efecto de la interacción con el catión

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

1ª Regla. Efecto de la densidad de carga

Los cationes pequeños con carga elevada son muy **polarizantes**

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

$$\rho(\text{Na}^+) = \frac{n \cdot e}{V} = \frac{1 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{\frac{4}{3} \pi (116 \cdot 10^{-9} \text{ mm})^3} = 24 \text{ C}\cdot\text{mm}^{-3}$$

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

El Al³⁺ es mucho más polarizante que el Na⁺

especie	catión	$\rho(\text{C}\cdot\text{mm}^{-3})$	P. F. (°C)	estructura
MnO ₂	Mn ⁺²	84	1785	red cristalina iónica
Mn ₂ O ₇	Mn ⁺⁷	1240	líquido a T. amb	moléculas con enlace covalente

2ª Regla. Efecto del tamaño del anión

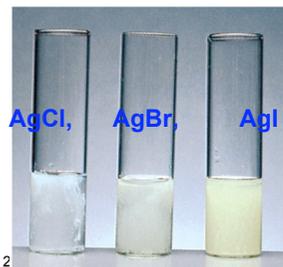
Los aniones grandes con carga elevada son muy **polarizables**

La polarización del anión aumenta las características covalentes de las sustancias iónicas

El Al³⁺ deforma de tal modo la nube del I⁻ que se forman moléculas de AlI₃ con uniones covalentes

	Radio anión (pm)	P.F. (°C)
AlF ₃	F-(117)	1290
AlI ₃	I-(206)	190

Los haluros de plata se vuelven progresivamente más insolubles conforme bajamos en el grupo



3ª Regla de Fajans

La polarización se ve favorecida en cationes que no presentan estructura electrónica de gas noble

Ag⁺: [Kr] 4d¹⁰

- Respecto de los Puntos de Fusión:
 - Los PF de KX son mayores (~300 °C) que los de AgX
 - Los PF de KX muestran una tendencia a la baja constante mientras que los de AgX están más dispersos
- Respecto de la solubilidad en agua
 - Los KX son solubles en agua mientras que los AgX son insolubles
 - El AgF es el único soluble en agua

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

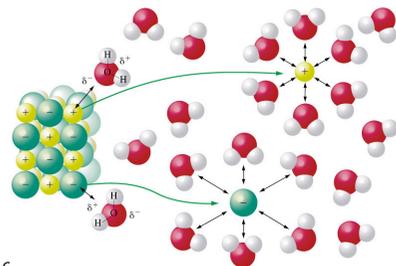
mayor grado de covalencia

Solubilidad de sustancias iónicas

¿Por qué se disuelven las sustancias iónicas si su interacción electrostática es tan fuerte?

- Las sustancias iónicas son solubles en disolventes polares debido a las interacciones ión-dipolo que se establecen entre el ion 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
- Si la interacción es fuerte puede llegar a formarse complejos de hidratación
 - $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{Cl}^-$

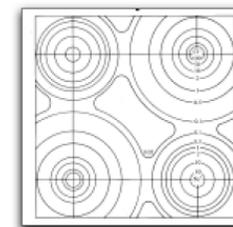
cation se enfrenta a la parte negativa del dipolo la fuerza de la interacción aumenta conforme el cation es más pequeño y aumenta la carga



Tamaño de los iones

- Los cationes siempre son más pequeños que los elementos neutros; los aniones siempre son más grandes.
 - en un cation, los electrones más externos sienten una mayor carga nuclear efectiva, Z_{ef}
 - en un anión, los electrones más externos sienten una menor carga nuclear efectiva.
- Medidas de densidad electrónica permiten hacer estimaciones del radio

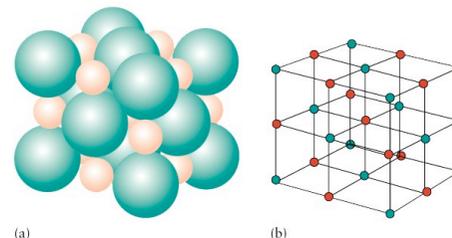
Catión	Radio (pm)	Anión	Radio (pm)
Na^+	116	N^{3-}	132
Mg^{+2}	86	O^{-2}	124
Al^{+3}	68	F^-	117
especies isoelectrónicas		especies isoelectrónicas	



Estructuras de sólidos iónicos

Redes iónicas

En general las redes iónicas son las mismas vistas para los empaquetamientos metálicos pero con los **cationes** (más pequeños) ocupando los huecos dejados por los **aniones** (más grandes)

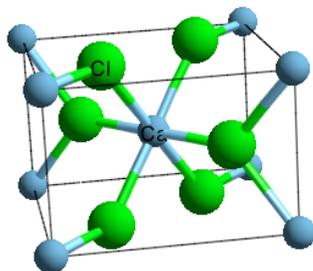


(a)

(b)

Redes iónicas. Ideas generales

- Los iones se suponen esferas cargadas, incompresibles y no polarizables.
 - A pesar del cierto grado de covalencia de todos los compuestos iónicos, este modelo de esferas duras funciona bastante bien para las sustancias iónicas
- Los iones se rodean del mayor número de contraiones (iones de carga contraria) posible y de la forma más compacta
- La ratio catión/anión debe reflejar la composición química del compuesto
 - CaCl₂:
 - Ca²⁺: $1 + 8(1/8) = 2$
 - Cl⁻: $4(1/2) + 2 = 4$



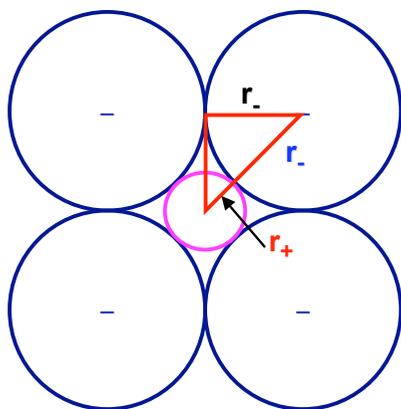
Racionalización de estructuras iónicas

- El tamaño relativo de los iones condiciona las posibles estructuras cristalinas
- Teóricamente, si se modelizan los iones como esferas rígidas se pueden calcular las relaciones óptimas que han de tener los radios del catión y del anión
- Predicción del número de coordinación del catión:
Regla de relación de radios ρ

$$\rho = r_+/r_- \quad (r_+ < r_- \rightarrow \rho < 1)$$

Relación de radios para una estructura octaédrica

corte transversal



$$r_+^2 + r_-^2 = (r_+ + r_-)^2;$$

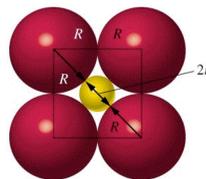
$$2 r_-^2 = (r_+ + r_-)^2;$$

$$r_+ + r_- = (r_-)\sqrt{2}$$

$$\rho + 1 = \sqrt{2};$$

$$\rho = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Para $\rho \geq 0,414$ se pueden situar 6 aniones alrededor del catión (4 en el plano del catión y dos axialmente)

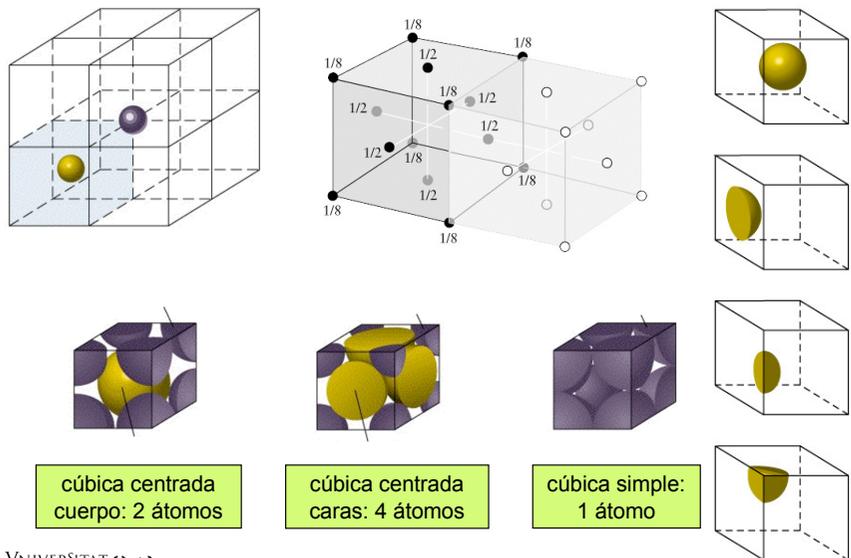


Tipos de redes según el valor de la relación de radios

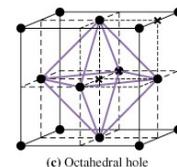
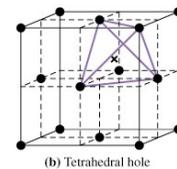
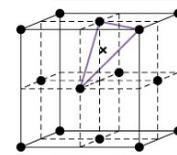
Las diferentes distribuciones de iones son posibles para determinados valores de la relación de radios:

$\rho = (r_+/r_-)$	n.c.	Distribución aniones entorno al catión	redes tipo
0,225-0,414	4	Tetraédrica	Blenda de Zn
0,414-0,732	6	Octaédrica	NaCl, TiO ₂
0,732-1	8	Cúbica centrada	CsCl, CaF ₂

Contando la ocupación de la red

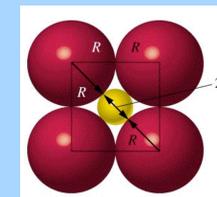
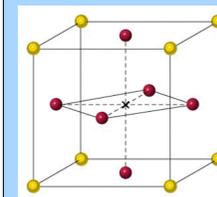


Huecos en las estructuras cristalinas



- En una estructura cúbica centrada en las caras:
 - hueco trigonal: formado por dos esferas centradas en las caras y una en el vértice
 - hueco tetraédrico: formado tres esferas centradas en las caras y una en el vértice
 - hueco octaédrico: formado por las seis esferas centradas en las caras del cubo

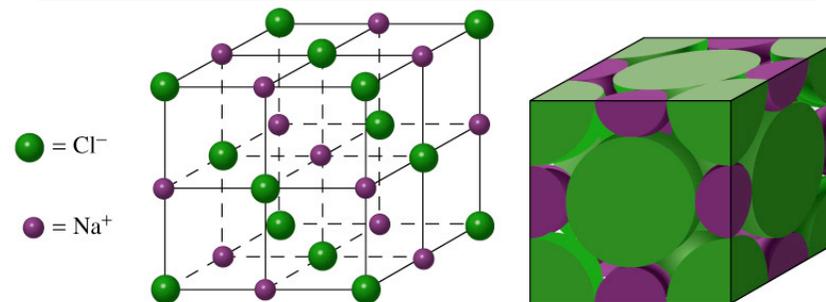
Corte de un hueco octaédrico



Algunas estructuras iónicas típicas

- Estructura NaCl
- Estructura CsCl
- Estructura CaF₂ (fluorita)
- Estructura ZnS (blenda)
- Estructura TiO₂ (rutilo)

Estructura del NaCl



n.c. del Na⁺ = 6; n.c. del Cl⁻ = 6

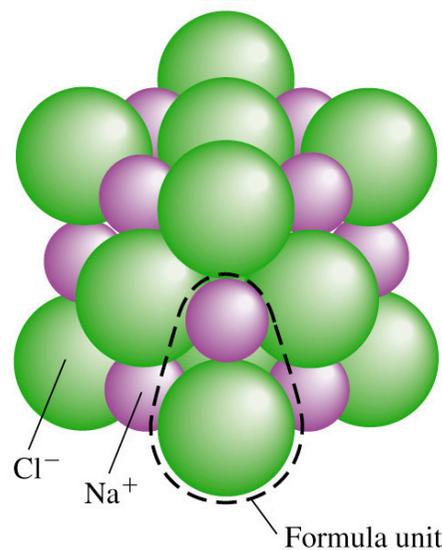
Na⁺ centro aristas y centro cubo
Cl⁻ vértices y centro caras del cubo

Celda unidad del NaCl.
 »Coordinación 6:6

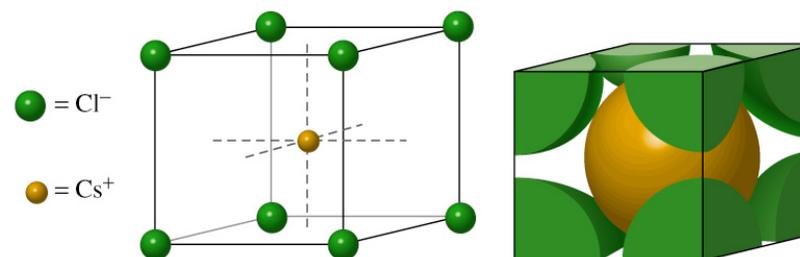
Estructura NaCl la presentan: LiCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO,(estequiometría 1:1)

Fórmula unidad

Por cada celda unidad
tenemos 1 Na⁺ y 1 Cl⁻



Estructura del CsCl



Cs⁺ centro del cubo
Cl⁻ vértices del cubo

n.c. del Cs⁺ = 8
n.c. del Cl⁻ = 8

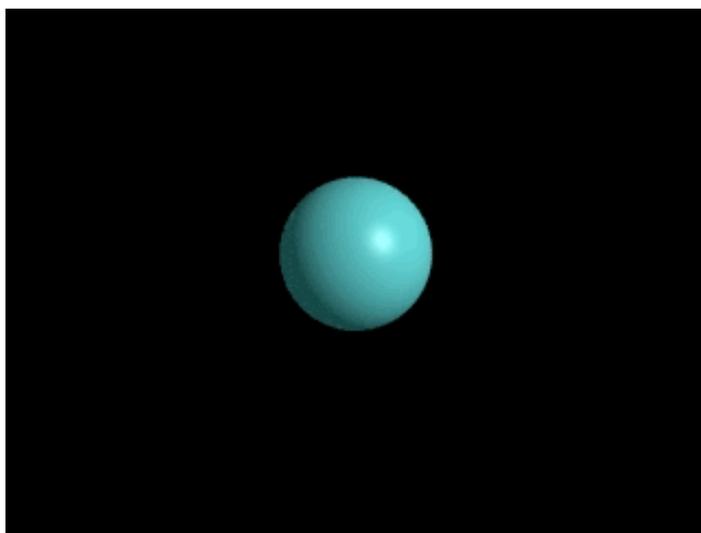
Celda unidad del CsCl.

»Coordinación 8:8

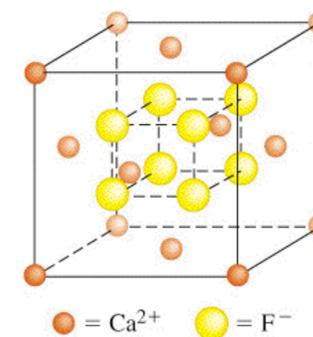
»GRAN tamaño del Cs⁺
impide contacto entre
aniones Cl⁻

Estructura CsCl la presentan: TlCl, Ca(m),...

Estructura del CsCl



Estructura del CaF₂ (fluorita)

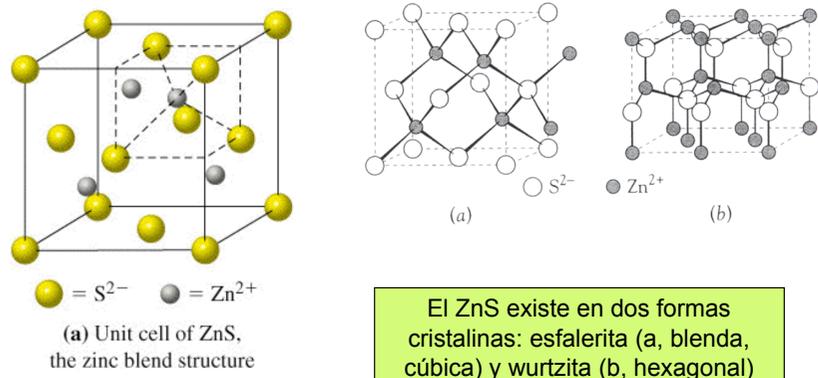


(b) Unit cell of CaF₂,
the fluorite structure

Ca²⁺ vértices y centro caras del cubo
F⁻ en los 8 vertides del cubito interior

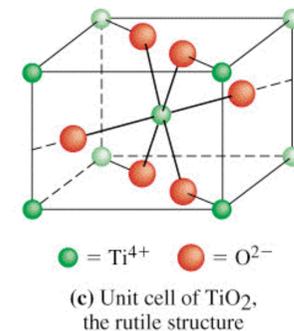
Estructura CaF₂ la presentan: CdF₂, HgF₂, PbF₂, CeO₂, PbO₂.

Estructura del ZnS (blenda de Zn)



Zn²⁺ en 4 de los centros de los 8 cubitos S²⁻ vértices y centro caras del cubo

Estructura del TiO₂ (rutilo)



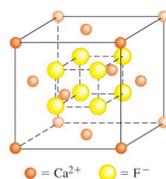
Ti⁴⁺ vértices y centro cubo

Cada ion titanio está rodeado por seis aniones O²⁻

CrO₂, MnO₂, SnO₂, MgF₂, NiF₂.

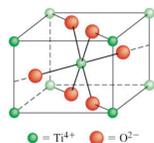
Ejercicio

Muestra que las celdas unidad para el CaF₂ y TiO₂ son consistentes con sus fórmulas



átomos de Ca²⁺: $8 \cdot (1/8) + 1 = 4$

átomos de F⁻: $12 \cdot (1/2) = 6$



átomos de Ti⁴⁺: $8 \cdot (1/8) + 1 = 4$

átomos de O²⁻: $4 \cdot (1/2) + 2 = 4$

Excepciones a la regla de empaquetamiento

Compuesto	ρ	empaquetamiento esperado	empaquetamiento real
HgS	0,78	NaCl	ZnS
Lil	0,35	ZnS	NaCl
RbCl	0,99	CsCl	NaCl

- La relación de radios es sólo una guía ya que **hay compuestos iónicos que no adoptan el empaquetamiento sugerido por la relación de radios**
- ¿Razones?
 - El grado de covalencia inherente a toda estructura iónica
 - La escasa diferencia energética existente entre los diversos empaquetamientos
 - Los radios iónicos varían según el tipo de empaquetamiento
 - $r(\text{Li}^+, \text{coordinación } 4) = 73 \text{ pm}$
 - $r(\text{Li}^+, \text{coordinación } 6) = 90 \text{ pm}$

Predicciones de la relación de radios

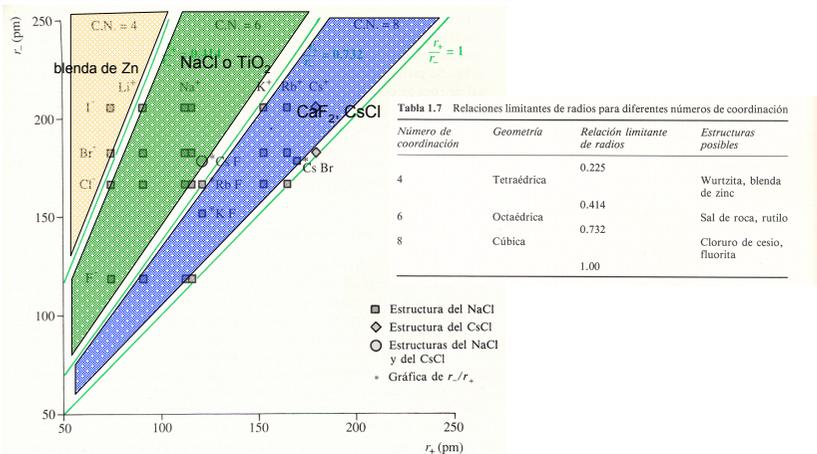


Figura 1.39 Estructuras cristalinas reales de los haluros alcalinos comparadas con las estructuras predichas por la regla de la relación de radios. (Como los radios del Li^+ y del Na^+ varían significativamente con la coordinación, se dan dos valores para estos iones utilizando valores de los radios para NC 4 y NC 6.)

Relación enlace, estructura y propiedades

Tipo de sólido	Unidad estructural	Enlace	Características	Ejemplos
Iónico	Cationes y aniones	Electrostático, no direccional	<ul style="list-style-type: none"> Cristales duros, quebradizos, de alto punto de fusión Aislantes moderados Fundidos son conductores 	Haluros de metales alcalinos, y un largo etcétera.
Red covalente extendida	Átomos	Principalmente covalente	<ul style="list-style-type: none"> Cristales muy duros, de alto p.f. y con elevado coeficiente de expansión Aislantes 	Diamante, sílice (SiO_2)
Molecular	Moléculas	Principalmente covalente entre los átomos de la molécula; enlaces de van der Waals o de hidrógeno entre moléculas	<ul style="list-style-type: none"> Cristales blandos, de bajo p.f. y elevado coeficiente de expansión térmico Aislantes 	Hielo, compuestos orgánicos

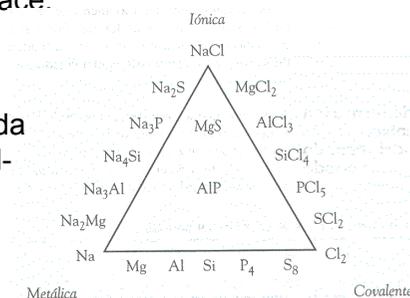
Relación enlace, estructura y propiedades

Tipo	Unidad estructural	Enlace	Características	Ejemplos
Metálico	Átomos metálicos	Modelo de bandas	<ul style="list-style-type: none"> Los monocristales son blandos La resistencia mecánica depende de los defectos estructurales y de grano Buenos conductores Los p.f. son variables pero tienden a ser elevados 	La mayoría de los elementos de la tabla periódica: Hierro, aluminio, sodio, etc.

El triángulo del enlace

- Hemos estudiado los tres tipos de enlace:
 - covalente:** necesita del solapamiento entre los orbitales atómicos de los átomos que forman el elemento o el compuesto
 - metálico:** donde el solapamiento orbital no es entre determinados átomos sino que se extiende a todo el cristal
 - iónico:** interacciones electrostáticas entre iones individuales.
- La situación de enlace real puede ser una combinación de dos o tres tipos de enlace.

Esta situación queda reflejada en el triángulo de van Arkel-Ketelaar





Fin del tema

