

TEMA - 05

Enlace Iónico

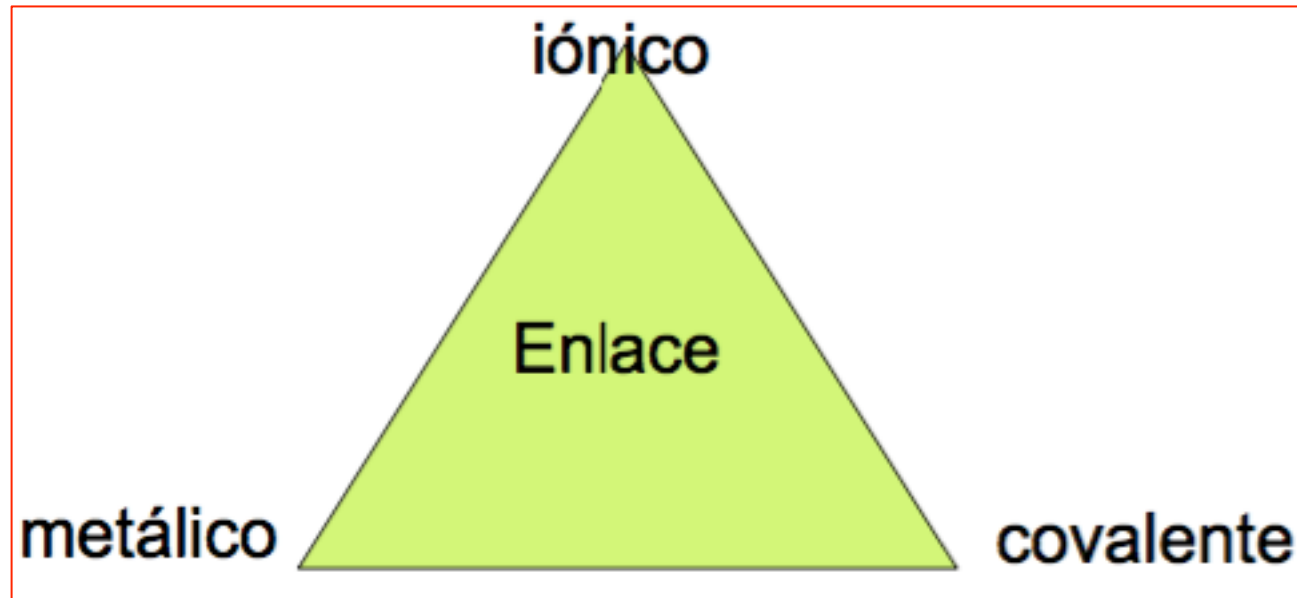
TEMA – 05:

Esquema del tema

- Modelo iónico.
- Corrigiendo el modelo iónico: Polarización y Covalencia.
- Propiedades de los compuestos iónicos. Tendencias puntos de fusión.
- Energía Reticular, U_0 :
 - Determinación de la energía reticular. Ciclo de Born-Haber.
 - Estimación teórica de U_0 .

Modelo iónico

La formación de **enlaces iónicos** ocurre por **transferencia de electrones** y la **consecuente atracción electrostática entre los 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 químicos como un continuo entre ambos extremos.



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. **ELECTRONEUTRALIDAD**.
- Los enlaces iónicos son **fuertes** (naturaleza electrostática).
- Un sólido iónico **se disuelve en disolventes polares** dando lugar a la **cationes y aniones solvatados**.

¿Qué elementos forman un enlace iónico?

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

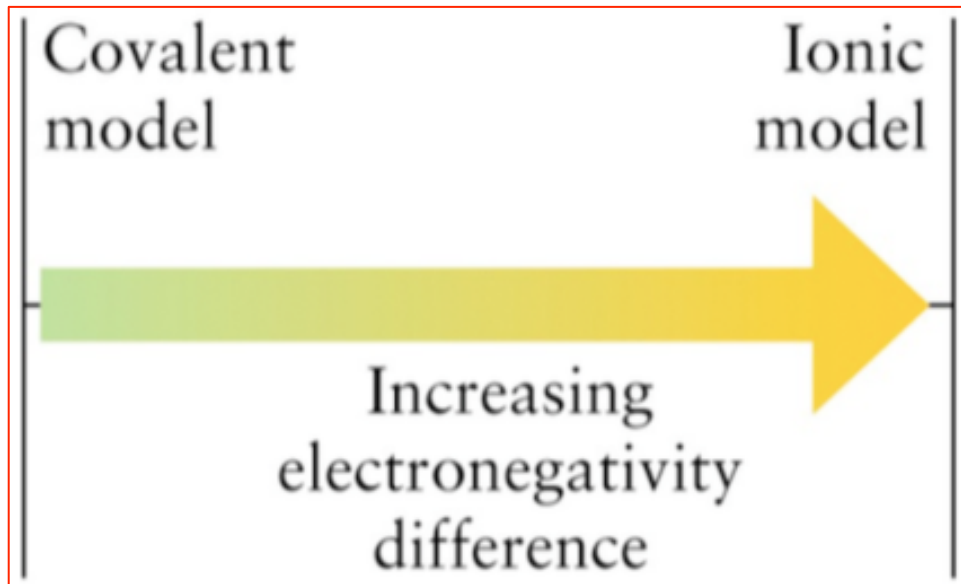
Transición gradual desde compuesto iónico a molecular al variar χ				
LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄	NCl ₃
NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₃
iónicos		intermedios	moleculares	

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

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.**

Propiedades solidos 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 (H₂O)**
y cuando lo hacen, la disolución es conductora de la electricidad.

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

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.

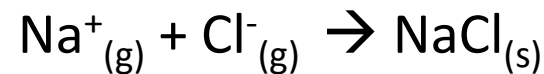
ion	radio	Punto de fusión (KX, °C)
F ⁻	167	857
Cl ⁻	167	772
Br ⁻	182	735
I ⁻	206	685

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

Energía Reticular, U_0

ENERGÍA RETICULAR (U_0)

Es la **energía implicada en la formación de un mol de sólido iónico a partir de los iones gaseosos que lo constituyen a separación infinita, a presión atmosférica y 0 K.**



- No es posible medir experimentalmente las energías reticulares.
- Se determinan indirectamente mediante un ciclo de Born-Haber. Basados en la ley de Hess.
- ¿Factores que tienen mayor influencia en U_0 ? → Carga y tamaño de los iones.

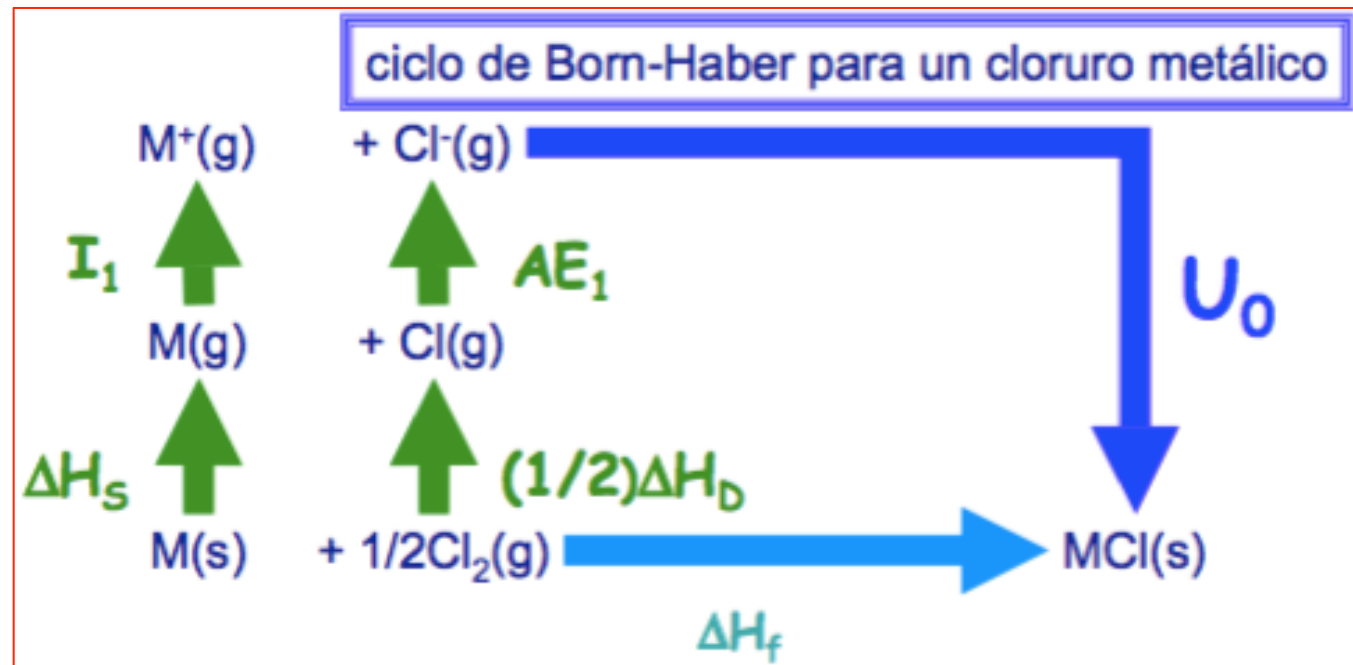
Valores de U_0 (kJ mol⁻¹) determinados con un ciclo B-H

NaF	NaCl	NaBr	CaF ₂	CaO	MgCO ₃	CaCO ₃
-920	-787	-747	-2627	-3519	-3925	-2987

Ciclo de Born-Haber

La **ley de Hess** establece que la **entalpía de una reacción** es la misma si la reacción se lleva a cabo **en un solo paso o si lo hace en varios**.

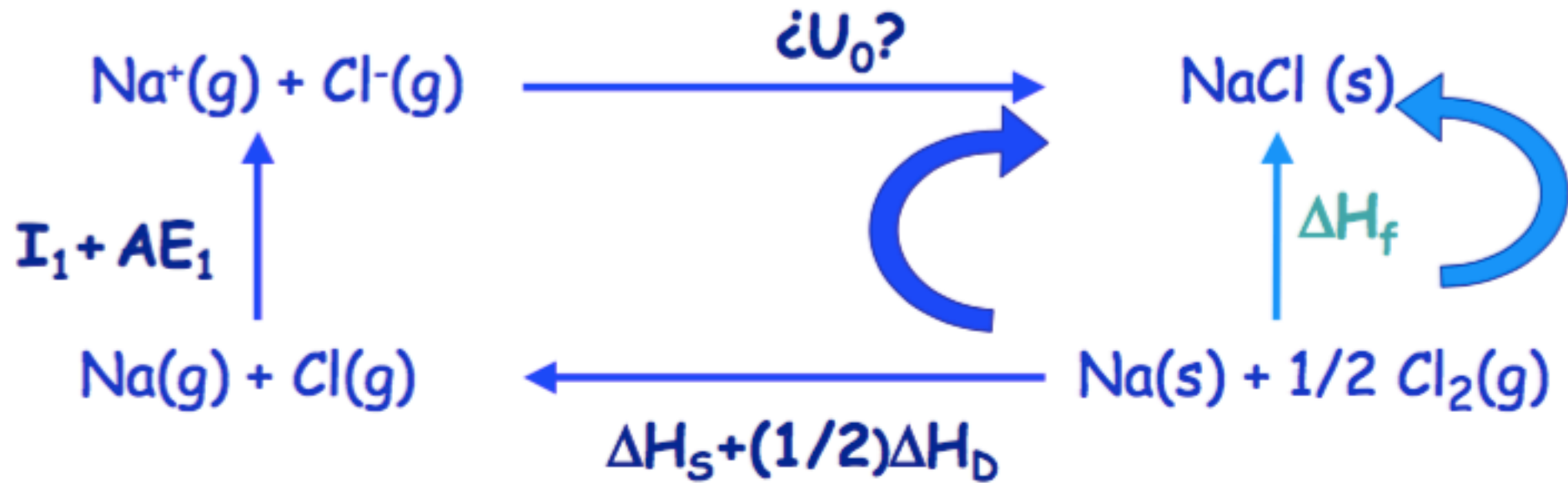
El ciclo de Born-Haber no es más que un **ciclo termodinámico** útil para **visualizar las etapas formalmente involucradas** en la formación de un compuesto químico. **Se basa en la ley de Hess.**



Términos del Ciclo de Born-Haber

Término	Definición	NaCl (kJ·mol ⁻¹)	AgCl (kJ·mol ⁻¹)
ΔH_s	Entalpía estándar de sublimación o de atomización	108	285
I_1	Primera energía de ionización	496	732
$(1/2)\Delta H_D$	1/2 de la energía de disociación del Cl ₂	1/2(244)	1/2(244)
AE	Afinidad electrónica del cloro	-350	-350
U_0	Energía reticular del MCl(s)	¿?	¿?
ΔH_f	Entalpía de formación estándar del MCl(s)	-411	-127

Determinación de la energía reticular. Ciclo de Born-Haber.

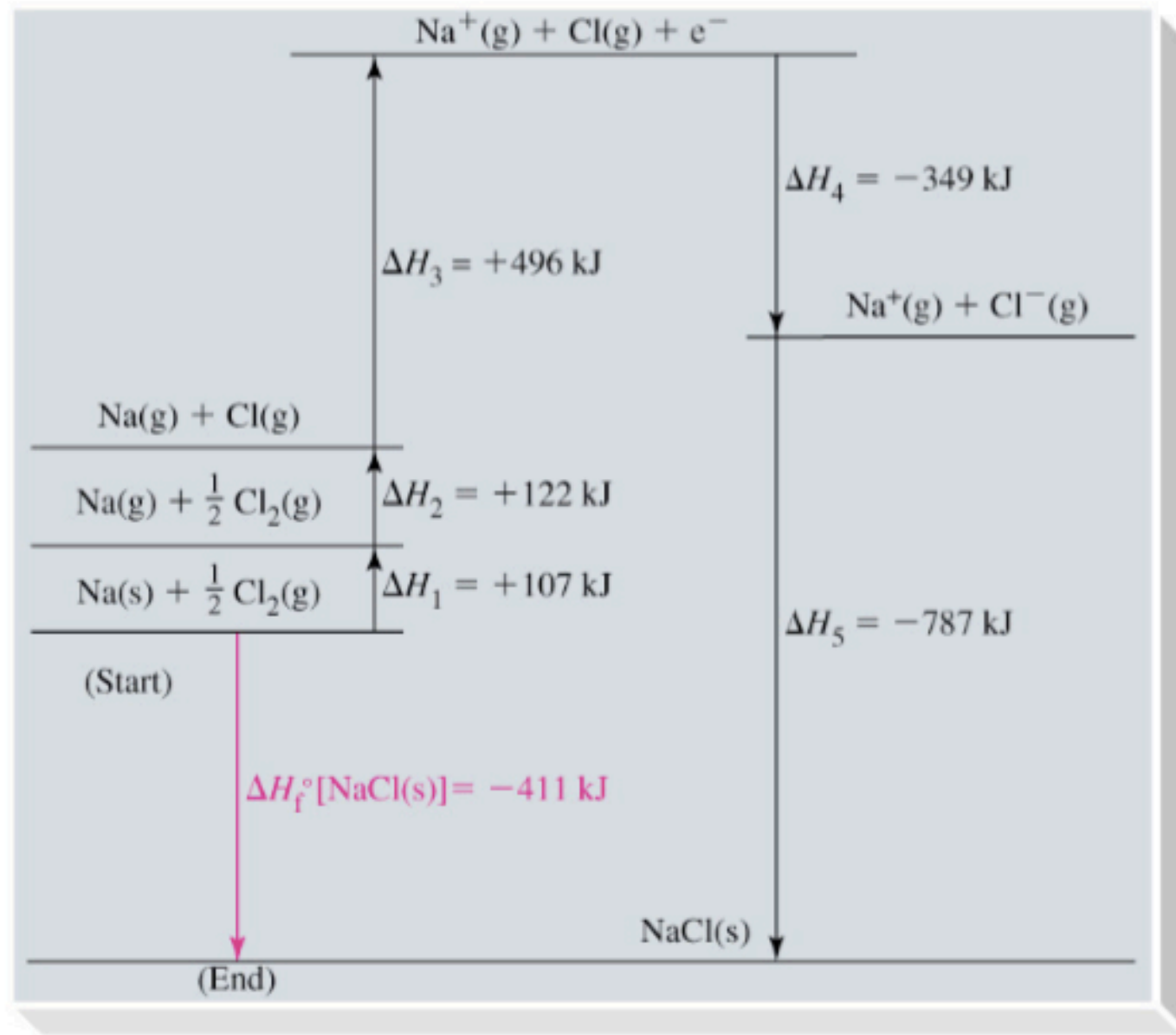


$$\Delta H_f = \Delta H_s + (\frac{1}{2}) \Delta H_d + I_1 + AE_1 + U_0$$

Datos (kJmol⁻¹) $\Delta H_f = -411$; $\Delta H_s = 108$; $\Delta H_d = 244$;
 $I_1 = 496$; $AE_1 = -350$

$$U_0 = \Delta H_f - \Delta H_s - (\frac{1}{2}) \Delta H_d - I_1 - AE_1 = -787 \text{ kJ/mol}$$

Formación de un cristal iónico: Energía Reticular.



Ejercicio

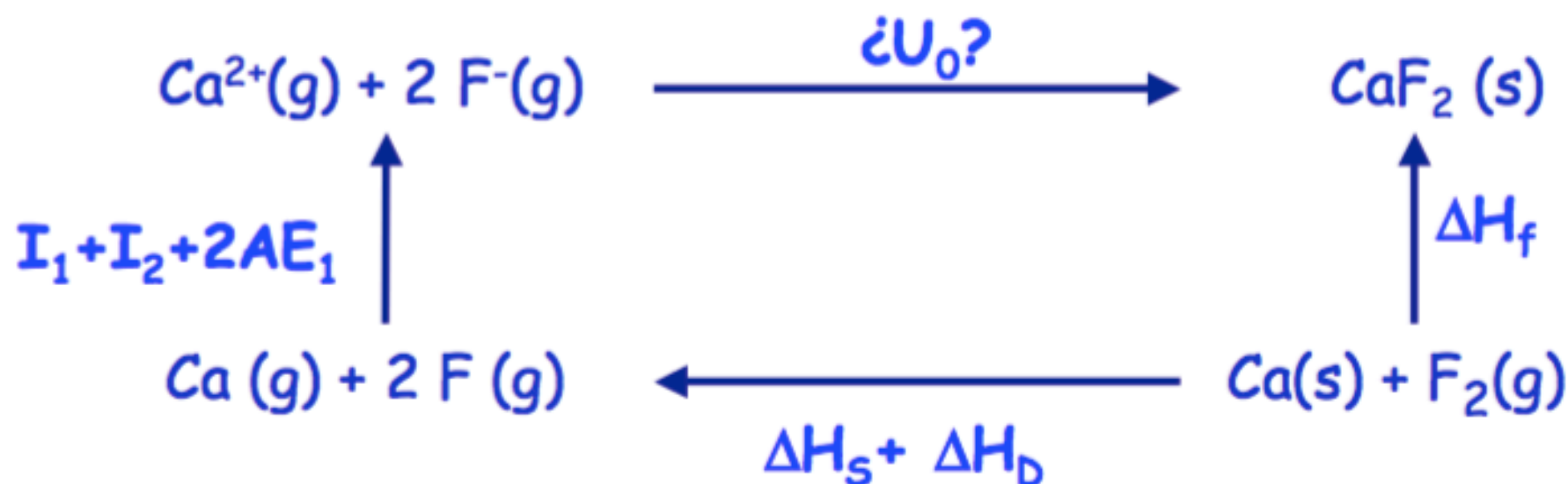
Determinar U_0 del $\text{CaF}_2(\text{s})$.

Datos (kJmol^{-1}): $\Delta H_f = -1215$; $\Delta H_S = 178$; $\Delta H_D = 154$; $I_1 = 590$;
 $I_2 = 1146$; $AE_1 = -328$

Ejercicio

Determinar U_0 del $\text{CaF}_2(\text{s})$.

Datos (kJ mol^{-1}): $\Delta H_f = -1215$; $\Delta H_s = 178$; $\Delta H_D = 154$; $I_1 = 590$; $I_2 = 1146$; $AE_1 = -328$



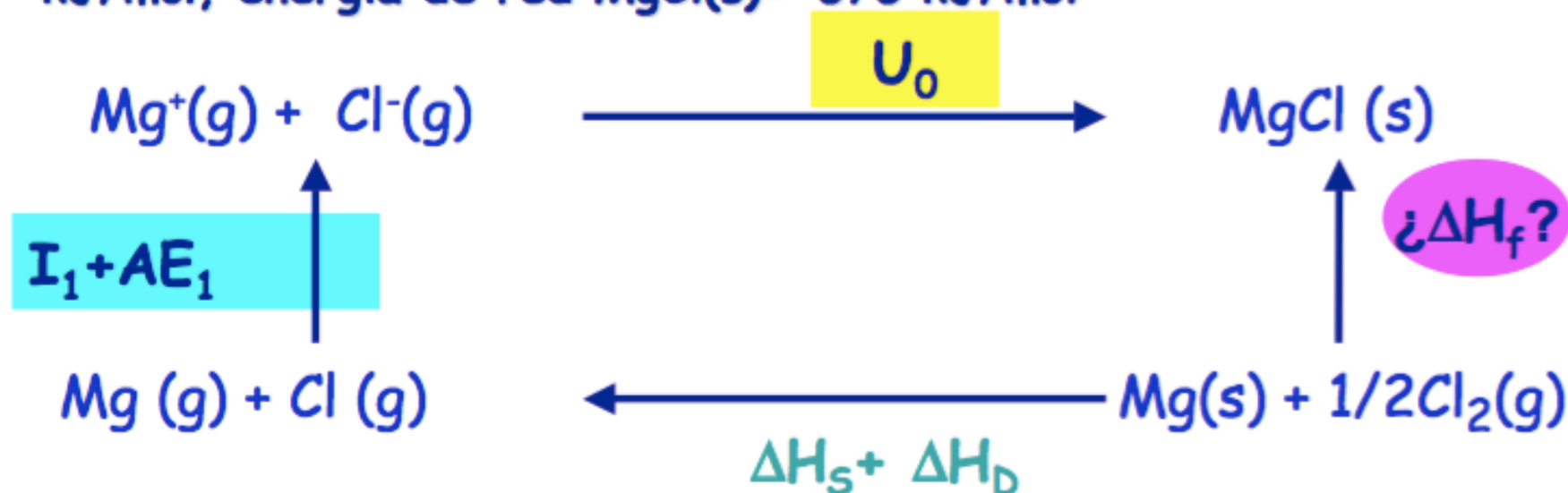
$$\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_D + I_1 + I_2 + 2 AE_1 + U_0$$

$$U_0 = -1215 - 178 - 154 - 590 - 1146 + 2 \cdot 328 = -2627 \text{ kJ/mol}$$

$$U_0 = -2627 \text{ kJ/mol}$$

Ejercicio

Con los siguientes datos, calcular la ΔH_f° por mol de MgCl(s) :
entalpía de sublimación de $\text{Mg(s)} = +146 \text{ kJ/mol}$, entalpía de
disociación de $1/2 \text{ mol de Cl}_2(\text{g}) = 122 \text{ kJ}$, primera energía de
ionización de $\text{Mg(g)} = 738 \text{ kJ/mol}$, afinidad electrónica de $\text{Cl(g)} = -349$
 kJ/mol , energía de red $\text{MgCl(s)} = -676 \text{ kJ/mol}$



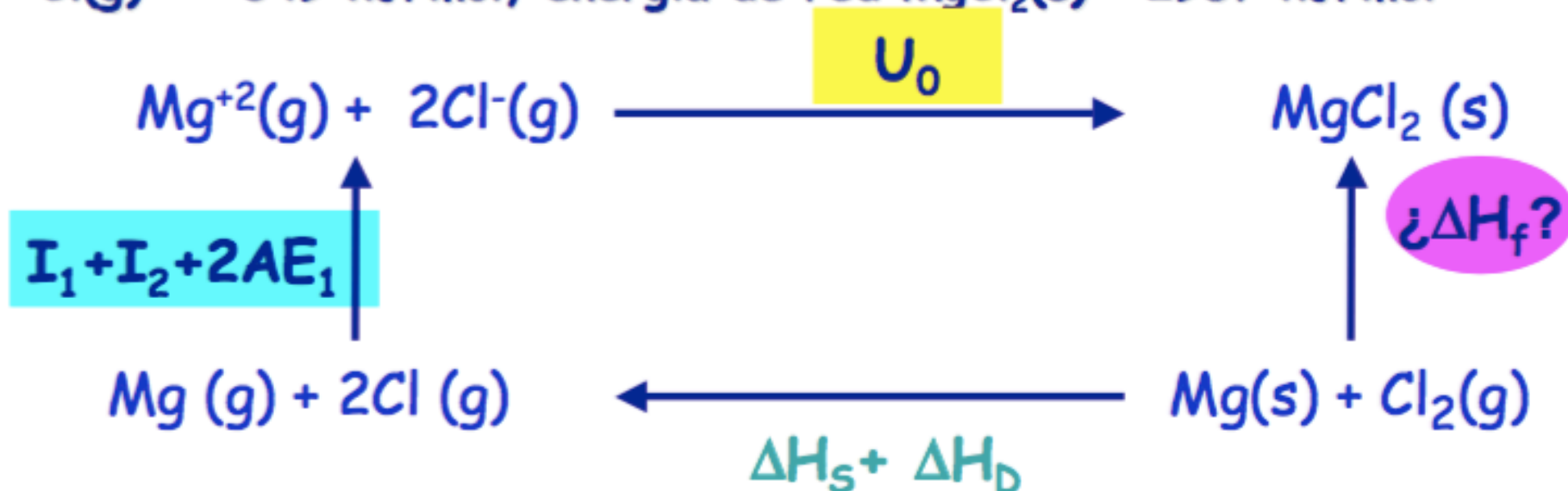
$$\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_d + I_1 + AE_1 + U_0$$

$$\Delta H_f = 146 + 122 + 738 - 349 - 676 = -19 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f = -19 \text{ kJ/mol}$$

Ejercicio

Con los siguientes datos, calcular la ΔH_f° por mol de $\text{MgCl}_2(\text{s})$:
entalpía de sublimación de $\text{Mg}(\text{s})=+146$ kJ/mol, entalpía de
disociación del $\text{Cl}_2(\text{g})=244$ kJ, primera energía de ionización de
 $\text{Mg}(\text{g})=738$ kJ/mol, segunda EI=1451 kJ/mol, afinidad electrónica de
 $\text{Cl}(\text{g}) = -349$ kJ/mol, energía de red $\text{MgCl}_2(\text{s})=-2957$ kJ/mol



$$\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_d + I_1 + I_2 + 2\text{AE}_1 + U_0$$

$$\Delta H_f = 146 + 244 + 738 + 1451 - 2 \cdot 349 - 2957 = -1076 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f = -1076 \text{ kJ/mol}$$

Comparemos los valores

ΔH_f° por mol de MgCl(s)	-19 kJ/mol
ΔH_f° por mol de $\text{MgCl}_2\text{(s)}$	-1076 kJ/mol

¿Qué conclusión se puede deducir?

La formación del compuesto teórico MgCl está **termodinámicamente desfavorecida** respecto del compuesto que, en realidad, se forma MgCl_2 .

Estimación teórica de U_0

Ecuaciones que permiten el cálculo de la energía reticular:

Si se conoce el tipo de red:

- Ecuación de Born-Landé (1)
- Ecuación de Born-Mayer (2)

Si no se conoce el tipo de red:

- Ecuación de Kaputinskii (3)

carga elemental

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$e_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

permitividad del vacío

$$(1) \quad U_0 = -A \cdot N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[\left(1 - \left(1/n \right) \right) \right]$$

$$(2) \quad U_0 = -A \cdot N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[\left(1 - \left(\rho/d_0 \right) \right) \right]$$

$$(3) \quad U_0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1,202 \cdot 10^5 \cdot \gamma \cdot N_A \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[\left(1 - \left(34,5/d_0 \right) \right) \right]$$

A: constante de Madelung

n: exponente de Born

ρ : coeficiente de compresibilidad
(0,35 para haluros alcalinos)

γ : número de iones por fórmula
unidad: 2: NaCl; 3: CaF₂

(para la ecuación de Kaputinskii d_0 se debe incluir en pm).

Constante de Madelung

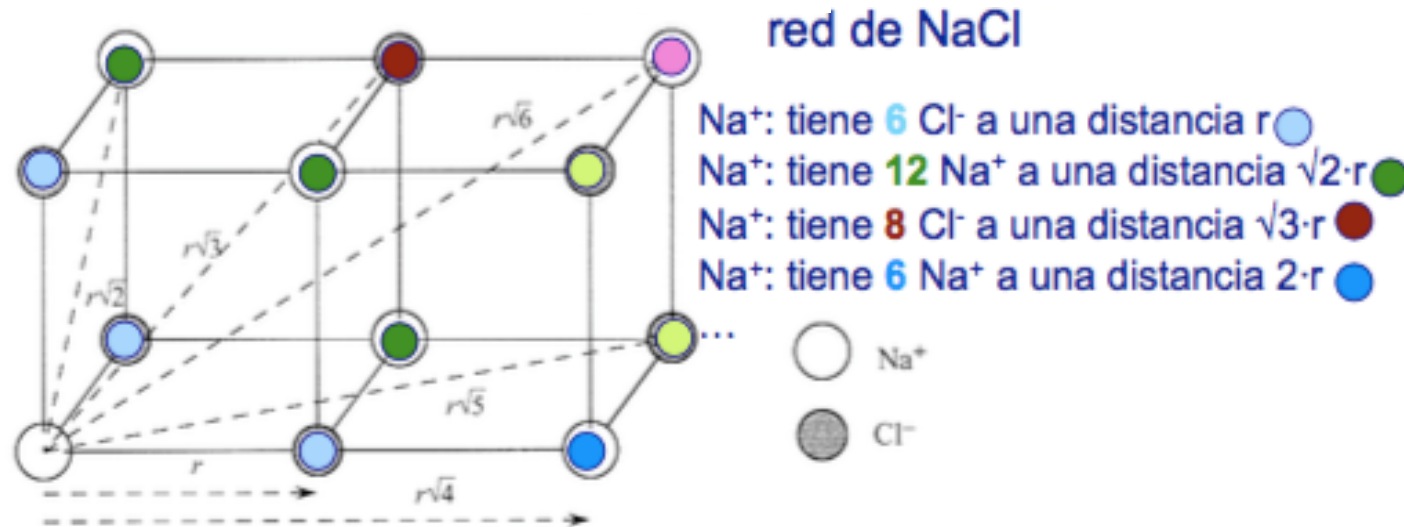


Figure 4.18 Internuclear distances in a crystal of NaCl.

$$E = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\overset{\text{blue}}{\frac{6}{\sqrt{1}}} - \overset{\text{green}}{\frac{12}{\sqrt{2}}} + \overset{\text{red}}{\frac{8}{\sqrt{3}}} - \overset{\text{blue}}{\frac{6}{\sqrt{4}}} + \overset{\text{yellow}}{\frac{24}{\sqrt{5}}} - \dots \right).$$

Constante de Madelung = 1,748 (NaCl)

Ejercicio

Utilizar la ecuación de Born-Mayer para calcular la energía reticular del NaCl

$$(1) \quad U_o = -A \cdot N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_o} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_o} \left[\left(1 - \left(\frac{1}{n} \right) \right) \right]$$

El coeficiente de Born a utilizar es la media entre los correspondientes al $\text{Na}^+(7)$ y $\text{Cl}^-(9) = 8$.

Otros valores: $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$Z_+ = +1$, $Z_- = -1$, $e_o = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$d_o = r(\text{Na}^+) + r(\text{Cl}^-) = 116 + 167 \text{ pm} = 283 \text{ pm}$

$$U_o = -1,748 \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{4 \cdot 3,142 \cdot (8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})} \cdot \frac{(1) \cdot (1) \cdot \left(1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \right)^2}{\left(2,83 \cdot 10^{-10} \text{ m} \right)} \left[\left(1 - \left(\frac{1}{8} \right) \right) \right]$$

$$U_o = -751 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Validez de las ecuaciones

La bondad de los cálculos de la U_0^{calc} vienen dados el grado de concordancia con los valores de U_0^{exp} estimados a partir de los ciclos termodinámicos.

Si los valores calculados se ajustan a los experimentales



el sólido será esencialmente iónico

Cuanta mayor sea la desviación entre $U_{0\text{ exp}}$ y $U_{0\text{ calc}}$



el enlace podrá tener mayor carácter covalente

Energías reticulares experimentales y calculadas

Compuesto	$(U_o)_{\text{exper}}$	$(U_o)_{\text{calculados}}$ (kJ/mol)		
		Born-L	Born-M	Kapustinskii
LiF	1004	995	<u>1000</u>	950
NaF	900	892	<u>896</u>	883
KF	800	788	<u>792</u>	788
RbF	767	754	<u>758</u>	<u>758</u>
CsF	712	<u>717</u>	725	<u>708</u>
LiI	729	708	<u>725</u>	713
NaI	687	667	<u>683</u>	670
KI	629	617	<u>629</u>	612
RbI	612	596	<u>604</u>	587
CsI	583	562	<u>583</u>	562

