

BIBLIOGRAFÍA:

- * “Química. Curso Universitario” B.M. Mahan y R.J. Myers
- * “Temas básicos de Química” J. Morcillo
- * “Fundamentos de Química General” J.L. Lozano y J.L. Vigata
- * “Introducción al Enlace Químico” S. Tolosa
- * “Química. La Ciencia Básica” M.D. Reboiras

CONTENIDOS DEL TEMA:

- 5.1. Introducción del enlace químico
- 5.2. Aspectos energéticos del enlace iónico
- 5.3. Momento dipolar del enlace y polarización
- 5.4. Sólidos iónicos
- 5.5. Características de las sustancias que presentan enlace iónico

Repaso: Covalencia y electrovalencia; formulación.

5.1.- INTRODUCCIÓN DEL ENLACE QUÍMICO

El estudio del átomo es sólo un punto de partida que sirve de base para el estudio de unidades estructurales de rango superior, por ejemplo las moléculas. A diferencia de los átomos, que son sistemas *monocéntricos*, todas las unidades estructurales de rango superior al átomo son sistemas *policéntricos*. Estas entidades de rango superior son, en general, las entidades verdaderamente representativas de la realidad observable, ya que en condiciones no muy extremas los átomos no existen como átomos aislados; el único caso son las moléculas de gases nobles, donde las moléculas son los propios átomos aislados.

Las entidades de rango superior están formadas por combinación de átomos; así podemos distinguir:

- **Elementos:** Entidades formadas por combinación de átomos de la misma especie; ejemplos: H₂, C, Na, Fe, ...
- **Compuestos:** Entidades formadas por combinación de átomos de dos o más especies distintas; ejemplos: H₂O, C₆H₆, CO₂, HCN, ...

Estas entidades representativas de las sustancias químicas (a excepción de los gases nobles) son sistemas policéntricos polielectrónicos de grado de complejidad variable. Estas unidades estructurales pueden constituir:

- Unidades estructurales discretas, dando lugar a lo que se conoce como **moléculas**. La molécula se define como “la partícula neutra más pequeña de una sustancia dada que posee sus propiedades químicas y es capaz de existir independientemente”. Son las entidades representativas de todas las sustancias químicas en estado gaseoso (H₂, H₂O, C₆H₆, CH₄, ClNa, ...), de la gran mayoría de las sustancias en estado líquido (H₂, H₂O, C₆H₆, CH₄, ...), y de ciertas sustancias inorgánicas en estado sólido (H₂, H₂O, ...) y de muchas orgánicas en estado sólido (C₆H₆, CH₄, ...).

- Unidades estructurales de extensión ilimitada, dando lugar a lo que se conoce como **redes cristalinas**. Éstas son las entidades representativas de las sustancias que, en condiciones ordinarias, existen como sólidos de elevado punto de fusión. Se tratan de redes cristalinas de sólidos de tipo *metálico* (Na, Fe, ...), *atómico* (diamante C, cuarzo SiO₂, ...) e *iónico* (ClNa, CaO, ...).

Enlace químico es la unión que aparece entre átomos para formar unidades de rango superior, tales como moléculas o redes cristalinas. Desde mediados del siglo XIX han ido surgiendo diversas teorías para explicar el enlace químico, que han intentado responder a diversas preguntas imprescindibles para comprenderlo en su totalidad:

- ¿Por qué se forma un enlace?
- ¿Por qué los diferentes elementos presentan distinto número de enlace?
- ¿Por qué los valores de los parámetros moleculares? Aspectos geométricos y energéticos.

Las teorías más sencillas para explicar el enlace químico se basan en la tendencia a adquirir la configuración de capa de valencia de los gases nobles (He{1s²}, resto{ns²p⁶}), debido a la estabilidad que presentan éstos, que en condiciones normales no reaccionan presentándose como gases monoatómicos. La pasividad de los gases nobles a reaccionar sugiere que sus configuraciones electrónicas deben ser más estables que las de otros elementos.

* Kossel (1916) propuso la “Regla del Octeto”: Los átomos al unirse tienden a adquirir las configuraciones de capa de valencia de los gases nobles mediante *transferencia de electrones*.

* Lewis (1923) propone que “dos átomos también pueden cumplir con la regla del octeto por *compartición de pares de electrones*”. Lewis propuso que la compartición de un par electrónico constituía un enlace químico.

* La tendencia a la adquisición de la configuración de capa de valencia de gas noble, según Kossel, se satisface de diferente modo según los distintos elementos:

- Mediante pérdida de electrones: Son elementos cuyos átomos presentan carácter metálico y bajos valores de energía de ionización; (ej.: alcalinos y alcalinotérreos). Tienden a formar **cationes**.
- Mediante adquisición de electrones: Son elementos cuyos átomos presentan carácter no metálico y elevados valores de afinidad electrónica; (ej.: familia del oxígeno y halógenos). Tienden a formar **aniones**.

Entre estos iones de diferente carga (de átomos con electronegatividades muy diferentes) surge el **enlace iónico**.

* Otros átomos (de electronegatividades similares) enlazan entre sí compartiendo pares de electrones, dando lugar al **enlace covalente**.

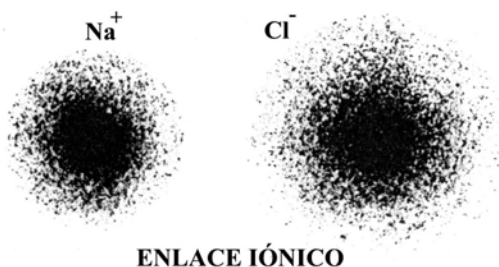
Posibles valencias de los elementos de los grupos principales del Sistema Periódico								
	Gr. 1	Gr. 2	Gr. 13	Gr. 14	Gr. 15	Gr. 16	Gr. 17	Gr. 18
1 ^{er} Periodo	H							He
Enlace iónico	1+?, 1-?							no
Enlace covalente	1							no
2 ^o Periodo	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Enlace iónico	1+	2+?	no	no	3-?	2-	1-	no
Enlace covalente	1?	2	3	4	3	2	1	no
Resto Periodos	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	Ra	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Enlace iónico	1+	2+	3+?	no	no	2-	1-	no
Enlace covalente	1?	2?	1+	2+	3+?			
			3	4	3, 5	2, 4, 6	1, 3, 5, 7	2, 4, 6, 8

* La mayor parte de todo este desarrollo teórico para explicar el enlace químico tuvo lugar antes del desarrollo de la mecánica cuántica, cuando el único modelo disponible para comprender el comportamiento de los electrones en los átomos era el del átomo de Bohr. Este modelo representaba una imagen del movimiento electrónico demasiado rudimentaria para poder explicar convenientemente la formación de un enlace covalente. Sólo la mecánica cuántica puede explicar adecuadamente el comportamiento de los electrones en los átomos y en las moléculas. Así, la **Teoría del enlace químico** se basa en la *Mecánica Cuántica*.

* Para comprender el enlace químico es imprescindible explicar el porqué surge una atracción neta entre los núcleos. Uno de los principios que hay que aplicar a las moléculas es el de la atracción culómbica entre los electrones negativos y los núcleos positivos; esta atracción estará compensada por la repulsión entre los núcleos y entre los propios electrones de los distintos átomos que forman la molécula. Por lo tanto, para comprender el enlace químico es necesario determinar cómo todas esas *interacciones culómbicas* (de atracción y de repulsión) dan lugar a una atracción neta entre núcleos. La tarea de los electrones es apantallar recíprocamente los núcleos de los átomos enlazados para que resulte una atracción neta.

* En una primera aproximación a los tipos de enlace aparecen claras diferencias, pudiéndose distinguir dos tipos límite de enlace químico:

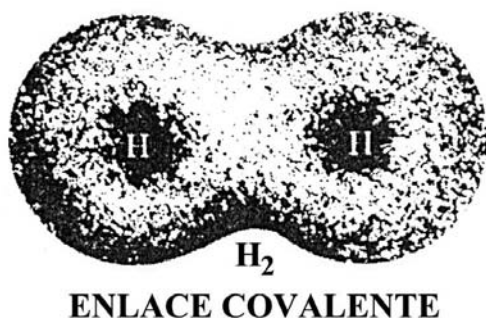
- **Enlace iónico**: Uno o más electrones se transfieren de un átomo electropositivo a otro



electronegativo. La distancia entre los iones es suficientemente grande como para que las funciones de onda electrónicas de cada ión no solapen con las del otro; resultando una distribución esférica de carga alrededor de cada núcleo. La interacción coulombica neta

entre todos los electrones y el núcleo del catión (Na^+) con todos los electrones y el núcleo del anión (Cl^-) viene dada por la *ley de Coulomb usando sólo las cargas netas de los dos iones formados*. Como ambos iones tienen cargas netas de signo opuesto, la interacción neta es una atracción. Como resultado, los dos iones tienen menor energía cuando están juntos (interaccionando) que cuando están separados, por lo que se produce el enlace químico.

- **Enlace covalente**: En este tipo de enlace las *funciones de onda electrónicas de los dos átomos deben superponerse*, para que se forme



enlace químico. Así habrá electrones que pueden describirse como “compartidos” por ambos átomos y que apantallan de forma recíproca las cargas de los dos núcleos; a estos electrones se les denomina **electrones de enlace**. Para describir estos electrones de enlace

habrá que conocer las posibles **funciones de onda electrónicas de las moléculas**.

Estos dos tipos límite de enlace (iónico y covalente) participan a la vez, en mayor o menor grado, en casi todos los enlaces químicos reales, dando lugar a una gradación de propiedades en los enlaces desde el enlace puro iónico hasta el puro covalente.

* Además de estos dos tipos límite de enlace, existen otros tipos de enlaces más específicos y más o menos relacionados con los anteriores, como son:

- + Enlace metálico.
- + Enlace de hidrógeno.
- + Enlace (fuerzas) de van der Waals.

Estos se verán en el Tema 7.

5.2.- ASPECTOS ENERGÉTICOS DEL ENLACE IÓNICO

Se ha comentado que el enlace iónico se produce entre un elemento no metálico (electronegativo) que da lugar a un anión, y un elemento metálico (electropositivo) que da lugar a un catión; entonces, entre el anión y el catión se produce una atracción electrostática, dando lugar al enlace iónico.

* Cationes: (Metales)

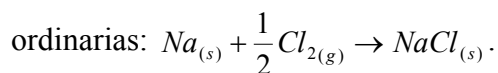
- + Los alcalinos (M^+)
- + Los alcalinotérreos menos el Be (M^{2+})
- + A veces los del grupo 13 menos B (M^+)
- + En algunos casos Sn y Pb (Gr. 14) (M^{2+})

* Aniones: (No metales)

- + Los halógenos (X^-)
- + Los del grupo 16 (X^{2-})
- + En algunos casos N (Gr. 15) (X^{3-})

El comportamiento de los electrones se puede describir, de forma aproximada, por las funciones de onda que describen esos mismos electrones cuando los iones no interactúan entre ellos. Lo fundamental para explicar el enlace iónico es comprender el porqué se produce un balance energético favorable para su formación.

* Así, vamos a analizar los aspectos energéticos del enlace iónico, examinando la energía puesta en juego en la formación de un sólido iónico modelo, como es el cloruro sódico (NaCl), a partir de sus elementos constituyentes en sus formas más estables en condiciones ordinarias:



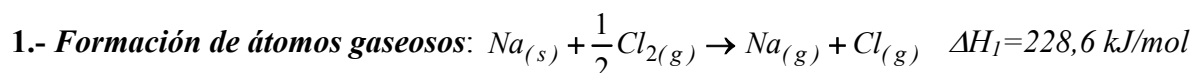
Este análisis energético se puede plantear por dos posibles caminos:

- (A) Transformación directa: $Na_{(s)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightarrow NaCl_{(s)} \quad \Delta H_f = -390,4 \text{ kJ/mol}$

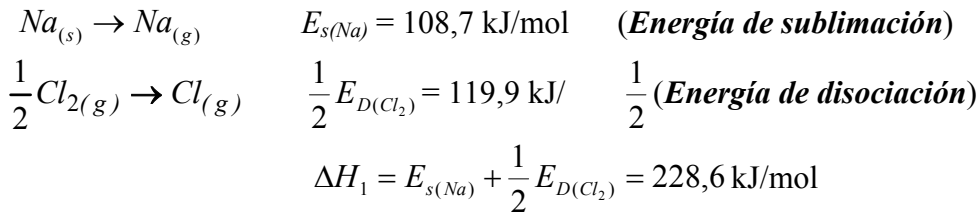
El calor puesto en juego en la reacción anterior se denomina **calor de formación**, que puede definirse como “Energía que se desprende, o se absorbe, al formarse un mol de un compuesto químico a partir de sus elementos constituyentes, estando todos ellos (el compuesto inclusive) en el estado ordinario en que se encuentran a temperatura y presión ambientes”.

Mediante el análisis de esta transformación directa se observa que el proceso es exotérmico (calor de formación negativo) indicando que el producto resultante es de menor energía que las sustancias iniciales, lo cual indica que la formación del enlace iónico está favorecida energéticamente, pero no se puede obtener ninguna información adicional. Por lo que es más interesante el análisis energético por el camino de transformación por etapas.

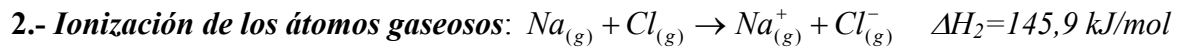
- (B) Transformación por etapas: La transformación directa se desglosa en una serie de etapas o transformaciones intermedias, para un análisis más detallado:



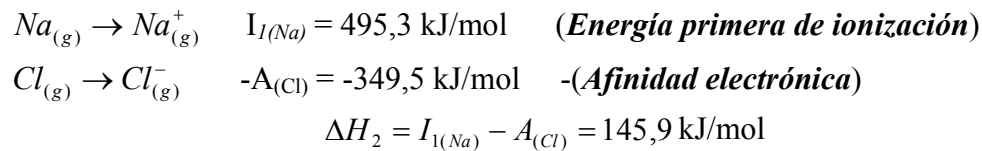
Obtención de los átomos en estado gaseoso y monoatómico a partir de los estados ordinarios de los elementos:



Se observa que es una etapa endotérmica, por lo que no está favorecida energéticamente.

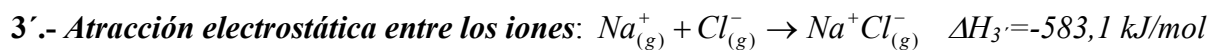


Obtención de los iones correspondientes en estado gaseoso a partir de los átomos neutros en estado gaseoso:



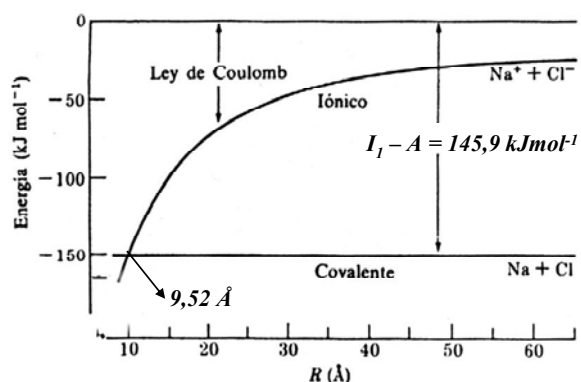
Se observa que también es una etapa endotérmica, como la etapa 1. La suma de ambas etapas, etapa 1+2: $Na_{(s)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \quad \Delta H_{12} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 374,5 \text{ kJ/mol}$

Este resultado nos indica que *el simple hecho de que los átomos adquieran una configuración electrónica externa de gas noble no justifica la formación del enlace iónico*. De hecho, no existe ninguna pareja de átomos formadores de enlace iónico, para los que la energía liberada en el proceso de captación electrónica pueda compensar la energía utilizada en el proceso de formación del catión ($A \ll I$). Esto indica que debe existir algún proceso adicional para que el enlace esté energéticamente favorecido.



El acercamiento del par iónico desde el infinito hasta la distancia de enlace da lugar a una disminución de la energía del sistema (proceso exotérmico) debido a que se produce una interacción electrostática de tipo culombico; esta disminución energética no se produce cuando se acercan átomos neutros (ver figura).

La energía para el par iónico cae rápidamente al acercarse los iones incluso a distancias mucho mayores que las de enlace,



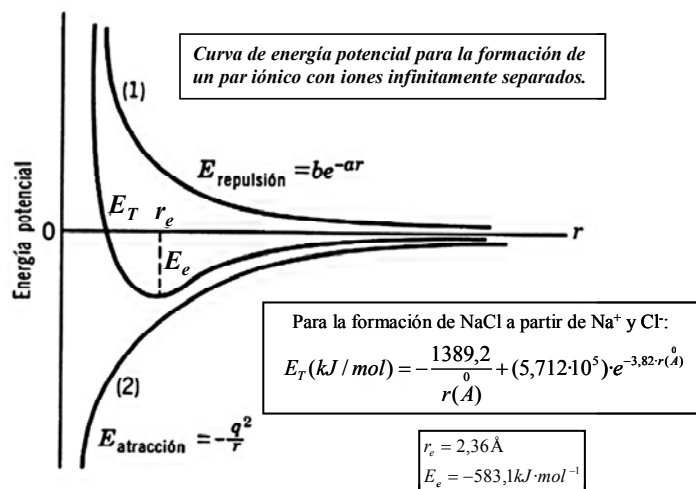
Efecto de la atracción culombica sobre el sistema $Na^+ + Cl^-$. Se supone que la interacción entre los átomos de Na y Cl es despreciable a estas grandes distancias.

debido a la atracción culómbica entre ellos; esta disminución de energía sigue la ley de Coulomb: $E = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1389,2 \cdot Z_1 \cdot Z_2}{r(\text{Å})} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. A partir de esta expresión se puede calcular

que la diferencia de energía inicial en la figura ($E = 145,9 \text{ kJ/mol}$) se anula cuando el par iónico (Na^+ , Cl^-) se acercan entre sí hasta una distancia de $9,52 \text{ Å}$. Esto significa que a cualquier distancia inferior a $9,52 \text{ Å}$ el par iónico se hace más estable (menos energético) que el par atómico neutro. Se puede interpretar el modo de formación de la siguiente manera: Si un átomo $\text{Na}_{(g)}$ y otro $\text{Cl}_{(g)}$ se aproximan entre sí hasta una distancia de $9,52 \text{ Å}$, se puede producir un salto del electrón del orbital 3s del Na al Cl para completar su orbital 3p y formarse el par iónico. En principio a esa distancia el par iónico y el par atómico son iguales en energía, pero una vez formados los iones si se siguen acercando se ven energéticamente favorecidos y se forma el enlace iónico dando lugar a la molécula de $\text{NaCl}_{(g)}$. A medida que la distancia entre los iones disminuye la atracción culómbica sigue siendo la dominante y estabiliza más al sistema. Sin embargo, los iones no se acercan infinitamente, si no que a distancias cercanas a la superposición de las funciones de onda electrónicas de los iones se

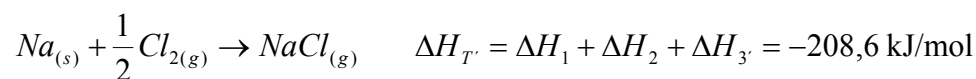
presenta un gran aumento de una interacción repulsiva. Así, la ecuación de la energía total realmente combina un término atractivo, predominante a distancias grandes y relativamente cortas, y otro repulsivo, que predomina a distancias muy cortas:

$$E_T = E_{atracc} + E_{repuls}$$



Aparece un mínimo de energía, que corresponde a la energía de enlace, E_e , a una distancia denominada distancia de enlace, r_e .

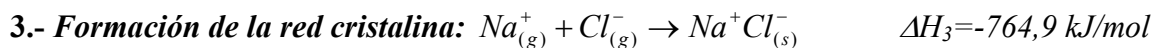
Podemos ver que no sólo la etapa 3' es exotérmica, sino también la suma de las dos etapas endotérmicas anteriores: etapa 1+2+3':



Es decir, el proceso total es favorable energéticamente, siendo más estable la molécula $\text{NaCl}_{(g)}$ que los elementos constituyentes y, por tanto, se produce el enlace iónico. Se

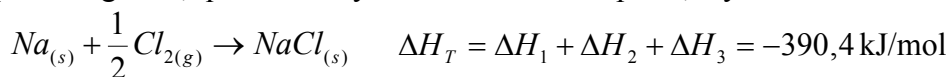
puede concluir que la formación de este enlace se debe a la aparición de una interacción electrostática atractiva entre el par iónico.

* Hay que resaltar el hecho de que, si bien la molécula $\text{NaCl}_{(g)}$ es estable, en condiciones ordinarias el cloruro sódico se presenta formando redes cristalinas sólidas en vez de formando moléculas gaseosas aisladas. La razón de este hecho es que, si bien el enlace de un ión Na^+ con ión Cl^- implica un importante descenso de la energía potencial del sistema, en el seno de una red iónica un catión interacciona con todos los aniones presentes en la red (aunque no con igual intensidad) y viceversa; esta “unión generalizada” determina un descenso de la energía potencial del sistema aún mayor que en el caso aislado. Así podemos sustituir la etapa 3' por:



El calor desprendido en esta etapa, se denomina **Energía reticular o de red, U_0** , y se define como: “Energía que se libera cuando el número adecuado de aniones y cationes en estado gaseoso condensan para formar un mol del compuesto iónico en estado sólido”.

El proceso global, que constituye la suma de las etapas 1, 2 y 3 nos da como resultado:



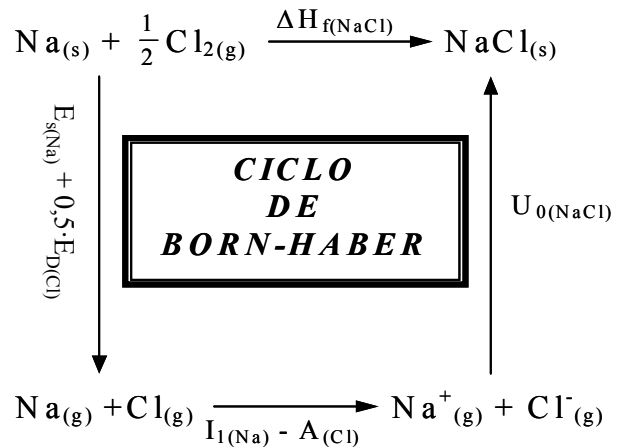
Se observa que ΔH_T es más negativo que $\Delta H_T'$, lo que indica que la red cristalina para el NaCl (y para cualquier compuesto con enlace iónico) es un estado energético más estable que el estado de moléculas gaseosas, por lo que el NaCl en condiciones ordinarias se presenta como un sólido iónico. Las moléculas $\text{NaCl}_{(g)}$ sólo existen a muy bajas presiones.

Los valores de las energías reticulares son siempre negativos. En la siguiente tabla se muestran las energías reticulares (valores absolutos) de determinados compuestos iónicos. Se observa que el valor absoluto de U_0 aumenta:

- Fundamentalmente cuando aumenta la carga neta de los iones.
- Para un mismo ión, a igual carga neta, a medida que disminuye el tamaño del correspondiente contraión, debido a que la distancia entre iones disminuye y la fuerza de atracción se hace más intensa.

Valores absolutos de energía reticular ($-U_0$) de los haluros de metales alcalinos y de los óxidos y sulfuros de metales alcalinotérreos, calculados mediante el ciclo de Born-Haber (kcal/mol).				
	F⁻¹	Cl⁻¹	Br⁻¹	I⁻¹
Li⁺¹	238	192	182	170
Na⁺¹	214	179	171	160
K⁺¹	189	163	157	148
Rb⁺¹	181	158	151	143
Cs⁺¹	172	148	142	135
	O⁻²	S⁻²		
Be⁺²	1080	893		
Mg⁺²	940	778		
Ca⁺²	835	722		
Sr⁺²	791	687		
Ba⁺²	747	656		

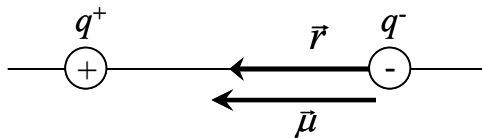
* Resaltar el hecho de que la suma de las energías de las etapas 1, 2 y 3 dan el mismo valor que el calor de formación, es decir que la energía puesta en juego en la transformación directa, discutida al principio del apartado. Este hecho se basa en el primer principio de la termodinámica, pudiéndose establecer un ciclo cerrado para la formación de un compuesto iónico a partir de sus constituyentes, que se denomina **ciclo de Born-Haber**, y se fundamenta en que la energía puesta en juego para formar un mol de un compuesto iónico en estado sólido a partir de sus elementos constituyentes en sus estados ordinarios es independiente de que el proceso tenga lugar en una o en varias etapas. A partir de este ciclo se pueden obtener magnitudes no accesibles experimentalmente, como suele ser el caso de la afinidad electrónica.



5.3.- MOMENTO DIPOLAR DEL ENLACE Y POLARIZACIÓN

* **Momento dipolar:**

En electrostática, al sistema formado por dos cargas iguales y de signos opuestos (q^+ y q^-) separadas por una distancia muy pequeña (r) se le denomina **dipolo eléctrico**. A todo dipolo



eléctrico se le asocia un vector **momento dipolar**, $\vec{\mu}$: $\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$, donde \vec{r} es el vector desplazamiento orientado de la carga negativa a la positiva a lo largo

de la línea que une ambas cargas. La unidad en el Sistema Internacional es: C·m, y en el Sistema Cegesimal: statC·cm. Sin embargo para los valores de los momentos dipolares en moléculas es más frecuente utilizar el **Debye**: $1\text{D} = 10^{-18} \text{ statC}\cdot\text{cm} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$. Así, para un dipolo eléctrico formado por dos cargas iguales a la del electrón y de signo opuesto y separadas por 1Å , el momento dipolar valdrá: $\mu = 4,8 \text{ D}$.

Siempre que exista una separación de cargas se va a crear un dipolo eléctrico y, como consecuencia, la aparición de un momento dipolar.

* En los átomos aislados la distribución de carga electrónica es esférica y centrada en el núcleo cuando se promedia temporalmente, por lo que el centro de masa de los electrones coincide con el núcleo y por tanto el *promedio temporal del momento dipolar del átomo es cero*. Es importante indicar que si se toma la distribución instantánea (en un momento dado) hay una separación de ambos centros de cargas produciéndose lo que se denomina un

momento dipolar instantáneo; éste es diferente del anteriormente referido que suele denominarse **momento dipolar permanente** (o también sólo **momento dipolar**).

* En las moléculas en las que existe separación de cargas (ej.: HCl) su momento dipolar permanente es *no nulo*, y se dice que son moléculas **polares**; en caso contrario (ej.: H₂) no existirá momento dipolar permanente y se dice que son moléculas **apolares**.

* Cuando se habla de moléculas hay que distinguir entre **momento dipolar de enlace** y **momento dipolar de molécula**.

- **Momento dipolar de enlace**: Es el que se puede crear entre los dos átomos que forman el enlace. El valor de este momento aumenta al aumentar la diferencia de electronegatividades entre los dos átomos del enlace.

Enlace	μ (D)	Enlace	μ (D)
H - F	1,98	H - O	1,5
H - Cl	1,04	H - N	1,3
H - Br	0,79	H - C	0,4
H - I	0,38		

- **Momento dipolar de molécula**: Es el que se puede crear entre todos los átomos que forman la molécula. En primera aproximación este momento puede obtenerse haciendo la suma vectorial de los momentos de enlace existentes en la molécula. También habrá que tener en cuenta los posibles efectos de pares electrónicos no compartidos.

* La polaridad de los enlaces de una molécula es una condición necesaria, pero no suficiente, para que la molécula sea polar. La polaridad global de una molécula, en el supuesto que sus enlaces sean polares, viene condicionada solamente por su geometría. Así, el momento dipolar total de una molécula permite obtener conclusiones sobre la geometría de dicha molécula. Se presentan diversos casos:

Momentos dipolares y geometría molecular.
(A, X y C tienen diferentes electronegatividades)

Molécula	Estructura	μ de la molécula	Ejemplo
A ₂	Lineal	Nulo	N ₂ , O ₂
AX	Lineal	Finito	HF, ICl
AX ₂	Lineal	Nulo	CO ₂
AX ₂	Angular	Finito	H ₂ O, SO ₂
AXC	Lineal	Finito	HCN
AX ₃	Triangular plana	Nulo	BF ₃
AX ₃	Piramidal	Finito	NH ₃
AX ₃	Forma de "T"	Finito	BrF ₃
AX ₄	Tetraedro regular	Nulo	CCl ₄
AX ₄	Cuadrada plana	Nulo	PtCl ₄
AX ₄	Tetraedro irregular	Finito	TeCl ₄
AX ₅	Bipiramidal trigonal	Nulo	Fe(CO) ₅
AX ₅	Pirámide cuadrada	Finito	IF ₅
AX ₆	Octaedro regular	Nulo	SF ₆
AX ₇	Bipirámide pentagonal	Nulo	IF ₇

Geometrías moleculares experimentales			
Clase molecular	Geometría	μ	Ejemplos
AX ₂	Lineal	$\mu = 0$	BeH ₂ , CO ₂ , I ₃ ⁻
	No lineal	$\mu \neq 0$	H ₂ O $\alpha = 105^\circ$ O ₃ $\alpha = 117^\circ$
AX ₃	Trigonal plana	$\mu = 0$	BF ₃ , NO ₃ ⁻
	Trigonal piramidal	$\mu \neq 0$	NH ₃ $\alpha = 108^\circ$ PF ₃ $\alpha = 94^\circ$
	Forma de T	$\mu \neq 0$	BrF ₃ $\alpha = 86^\circ$
AX ₄	Tetraédrica	$\mu = 0$	CH ₄ , SO ₄ ²⁻
	Tetraédrica distorsionada	$\mu \neq 0$	SF ₄ $\alpha = 102^\circ$ $\beta = 187^\circ$
	Plana cuadrada	$\mu = 0$	XeF ₄ , IF ₄ ⁻
AX ₅	Trigonal bipiramidal	$\mu = 0$	PF ₅
	Piramidal cuadrada	$\mu \neq 0$	BrF ₅ $\alpha = 87^\circ$
AX ₆	Octaédrica	$\mu = 0$	SF ₆ , SiF ₆ ²⁻

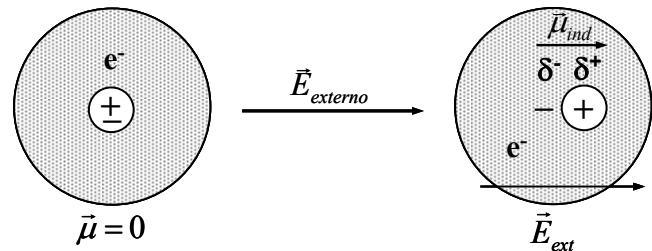
* El momento dipolar de un enlace permite determinar el carácter iónico del mismo, a partir

de la siguiente expresión:
$$\% \text{ iónico} = \frac{\mu_{\text{experimental}}}{\mu_{\text{teórico para enlace iónico}}}$$

Este carácter iónico depende fundamentalmente de la diferencia de electronegatividad entre los átomos que forman el enlace.

*** Polarización y polarizabilidad:**

En todos los átomos y moléculas puede provocarse la aparición de un **momento dipolar inducido** por la acción de un campo eléctrico externo. Bajo la influencia de este campo eléctrico se produce un desplazamiento de las nubes electrónicas, con la consiguiente separación de cargas y formación de un dipolo eléctrico inducido, con su μ inducido asociado.



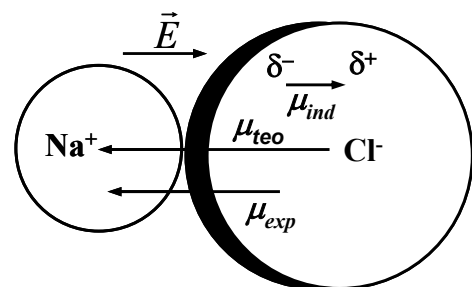
Este momento inducido tendrá la misma dirección y sentido que el campo eléctrico:

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \cdot \vec{E}$$
, donde α es una constante de proporcionalidad que depende de la naturaleza de la molécula o átomo y se denomina **polarizabilidad**, presenta unidades de volumen (m^3). La polarizabilidad indica la mayor o menor facilidad que tiene la nube electrónica de una molécula (o átomo) para polarizarse bajo la acción de un campo eléctrico externo.

*** Polarización en un enlace iónico:**

Al medir el momento dipolar para la molécula de NaCl se obtiene un valor experimental ($\mu_{exp}=9$ D) que es un 20,5% menor que el valor esperado al suponer un enlace iónico puro para una distancia de enlace $r_e=2,36$ Å; al calcular el momento dipolar teórico, μ_{teo} , se obtiene un valor de 11,33 D y así el % iónico será de 79,5 %.

La explicación de que el enlace no sea 100% iónico es la aparición de un momento dipolar inducido por la acción del catión Na^+ sobre la nube electrónica del anión Cl^- , que se polariza. La polarización del Cl^- conduce a un aumento del número de electrones entre ambos núcleos, lo cual equivale a decir que se produce una compartición de electrones, con lo que aparece cierto carácter de covalencia en el enlace, dejando de ser iónico puro. *A mayor polarización de un enlace iónico, menor carácter iónico presenta dicho enlace.*



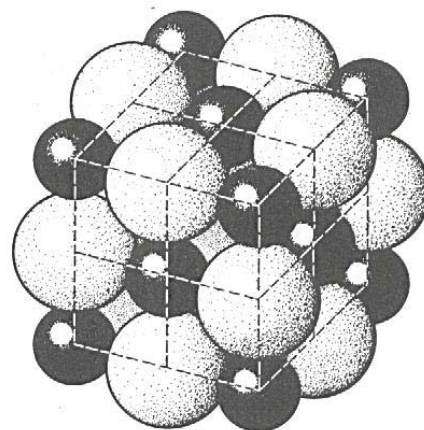
Efecto de la polarización del ión más grande, Cl^- , por el ión más pequeño, Na^+ . La región sombreada indica la carga negativa desplazada hacia el ión Na^+ . El momento dipolar disminuye porque la mitad derecha del ión Cl^- es más positiva (δ^+) que la izquierda (δ^-) debido a la polarización producida.

Así, el HCl se considera un enlace covalente; una de las razones es que el H^+ es el catión más pequeño que existe, por lo que produce una polarización muy grande sobre la nube electrónica del Cl^- , provocando un momento dipolar inducido grande y una alta compartición de electrones entre ambos núcleos, lo que da lugar a un carácter predominantemente covalente a dicho enlace.

El modelo iónico explica muchas de las características del enlace NaCl, y sólo es necesario introducir la covalencia o polarización para alcanzar una alta coincidencia entre la teoría y la experimentación.

5.4.- SÓLIDOS IÓNICOS

Los primeros datos experimentales que establecieron el modelo del enlace iónico procedían del examen de las estructuras de los correspondientes sólidos. Usando rayos X para determinar estas estructuras, los químicos establecieron que las estructuras de compuestos iónicos (como NaCl, CsCl, CaO, ...) podían explicarse por la acumulación de iones de un signo alrededor de los iones de signo opuesto. Este modelo para explicar las estructuras sólidas de los compuestos iónicos (sólidos iónicos) considera a los iones como esferas cargadas, cada una con un radio determinado (radio iónico). Se supone que estas esferas están en contacto, apilándose entre sí de forma que se obtenga un potencial coulombico mínimo, donde se maximicen las fuerzas atractivas entre iones de signo opuesto y se minimicen las fuerzas repulsivas entre iones del mismo signo. Así se formarán “estructuras en las que en torno a un ión dado se disponen, tangencialmente al mismo, el mayor número posible de iones de carga opuesta y de la forma más simétrica posible”.



La red cristalina de un sólido iónico viene caracterizada por el número de aniones que pueden disponerse como máximo en íntimo contacto en torno al catión (**índice de coordinación del catión**) y viceversa (**IC del anión**).

* La estructura de cada red cristalina viene determinada fundamentalmente por la estequiometría del compuesto (derivada de la condición de electroneutralidad) y por factores de tipo geométrico, entre los que resulta determinante la **relación de los radios iónicos (r_+/r_-)**.

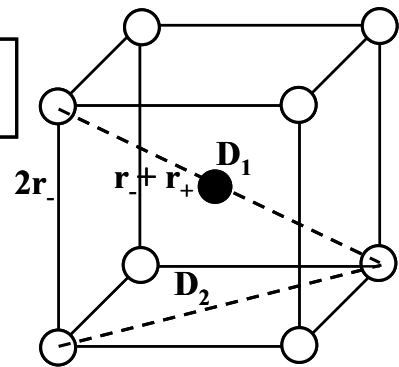
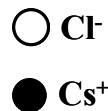
+ Para **compuestos iónicos de estequiometría AB** caben tres disposiciones tridimensionales en las que los cationes se alojan exactamente en los huecos que dejan entre sí los aniones que los rodean y viceversa:

• **Estructura cúbica:** Presenta índice de coordinación del catión y del anión 8:8. El compuesto modelo es el CsCl. Los valores límite teóricos de la relación de radios iónicos para este tipo de estructura es:

$$1 > r_+/r_- > 0,732.$$

$$\left. \begin{aligned} D_1^2 &= D_2^2 + (2r_-)^2 \\ D_1 &= 2(r_- + r_+) \\ D_2^2 &= (2r_-)^2 + (2r_-)^2 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} 4(r_- + r_+)^2 &= 3 \cdot (2r_-)^2 \\ (r_- + r_+) &= \sqrt{3}r_-^2 \\ \frac{r_+}{r_-} &= \sqrt{3} - 1 = 0,732 \end{aligned}$$

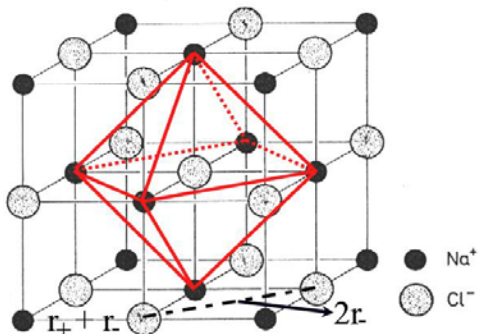
IC 8:8
 $1 > r_+/r_- > 0,732$



Si $r_+/r_- < 0,732$, los 8 aniones pierden el contacto íntimo con el catión central y comienzan a dominar las fuerzas de repulsión entre los iones del mismo signo, con lo que se desestabiliza la estructura y se tiende a otra nueva en la que el catión se rodee por un menor número de aniones pero en contacto íntimo, para que las fuerzas de repulsión vuelvan a disminuir en intensidad con respecto a las atractivas.

• **Estructura octaédrica:** El compuesto modelo es el NaCl.

IC 6:6
 $0,732 > r_+/r_- > 0,414$



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

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

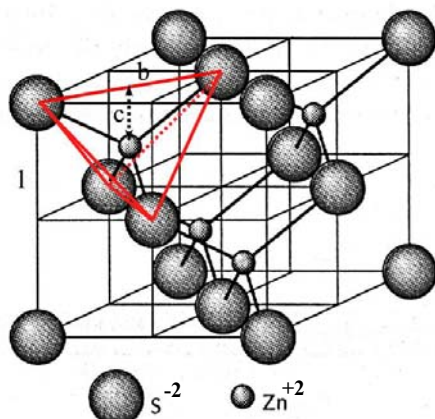
$$1 + \frac{r_+}{r_-} = \frac{2}{\sqrt{2}} \Rightarrow$$

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Si $r_+/r_- < 0,414$, los 6 aniones pierden contacto con el catión central, con lo que se tiende a una estructura con índice de coordinación inferior.

• **Estructura tetraédrica:** El compuesto modelo es el SZn.

IC 4:4
 $0,414 > r_+/r_- > 0,225$



$$(r_- + r_+)^2 = \left(\frac{b}{2}\right)^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2$$

$$b^2 = l^2 + l^2 = 2l^2$$

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

$$l^2 = 2r_-^2$$

$$(r_- + r_+)^2 = \frac{b^2 + l^2}{4} = \frac{3}{4}(2r_-^2)$$

$$(r_- + r_+) = \sqrt{\frac{3r_-^2}{2}} = r_- \sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225$$

Se observa que a medida que la esfera interna (ión central) se va haciendo cada vez más pequeña con respecto a los contraiones, el número de esferas que pueden tocar a la interna (índice de coordinación) disminuye.

Relación de radios iónicos y estructuras de algunos sólidos iónicos de estequiometría AB					
Estructura tipo CsCl		Estructura tipo NaCl		Estructura tipo ZnS (blenda)	
Sustancia	r_+/r_-	Sustancia	r_+/r_-	Sustancia	r_+/r_-
TlI	0,67	NaI	0,43	BeS	0,20
TlBr	0,77	NaCl	0,53	CuI	0,43
CsI	0,77	KI	0,62	ZnS	0,47
TlCl	0,83	KBr	0,68	CuBr	0,50
CsBr	0,83	RbCl	0,69	CuCl	0,52
CsCl	0,91	KCl	0,73		
		RbBr	0,76		
		RbCl	0,82		
		KF	0,98		
		RbF	1,08 (0,93)		
		CsF	1,23 (0,81)		

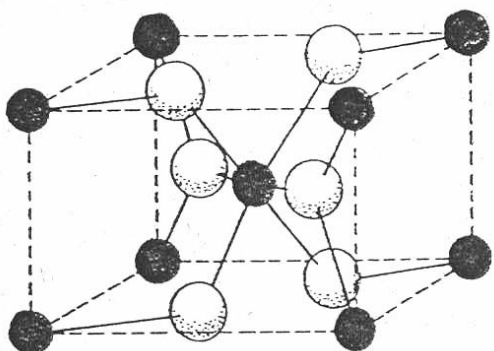
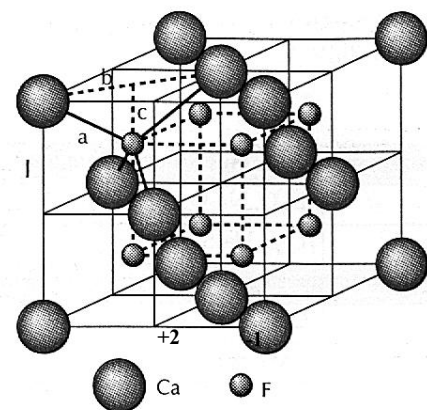
Los datos teóricos (valores límite de r_+/r_-) de las estructuras que se están considerando tienen un valor solo orientativo, ya que el tratamiento realizado es muy superficial y en él se han suprimido factores que pueden tener gran influencia, como: el cambio del radio iónico con el índice de coordinación, posibles efectos

de polarización, etc. Podemos evaluar la bondad del análisis efectuado observando los datos de la tabla, donde se observan también desviaciones reales, que pueden deberse a los factores que se han apuntado anteriormente. Como se observa en la tabla, en algunos casos $r_+/r_- > 1$, en esos casos se considera el valor inverso (de r_-/r_+), que resulta lo mismo estructuralmente, ya que los sitios ocupados por los cationes son análogos a los de los aniones.

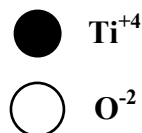
+ Para **compuestos iónicos de estequiometría AB₂** las estructuras más comunes son:

- **Estructura tipo fluorita:** Cada catión se rodea de 8 aniones y cada anión de 4 cationes, con lo que la electroneutralidad se mantiene.

IC 8:4
 $r_+/r_- > 0,732$



- **Estructura tipo rutilo:** Cada catión se rodea de 6 aniones y cada anión de 3 cationes.



IC 6:3
 $r_+/r_- < 0,732$

5.5.- CARACTERÍSTICAS DE LAS SUSTANCIAS QUE PRESENTAN ENLACE IÓNICO

- * La gran mayoría de las características que presentan los compuestos iónicos se deben a la elevada energía del enlace iónico (fundamentalmente de la energía reticular).
- * Las propiedades más importantes son:
 - Todos los compuestos iónicos son sólidos a temperatura ambiente, debido a la elevada energía reticular.
 - Presentan alta dureza (resistencia a ser rayados), ya que para rayar el cristal iónico hay que romper muchos enlaces de bastante energía. La dureza aumenta con el valor absoluto de la energía reticular.
 - Son sólidos frágiles, es decir, se rompen con facilidad cuando se pretende deformarlos mediante fuerzas tangenciales; esto es debido a las intensas fuerzas repulsivas que se originan entre iones del mismo signo al producirse pequeñas dislocaciones en la distribución de los iones en la red cristalina.
- Presentan elevados puntos de fusión, debido a las intensas fuerzas electrostáticas presentes en el sólido; a mayor valor absoluto de la energía de red mayor temperatura de fusión.
- Los puntos de ebullición también son elevados, siendo sustancias poco volátiles, ya que los iones persisten en la masa fundida y, por tanto, las fuerzas electrostáticas siguen siendo intensas (pese a su movilidad relativa).
- Son malos conductores de la electricidad en estado sólido, debido a que los iones no pueden desplazarse en la red cristalina.
- En estado fundido y en disolución son buenos conductores de la electricidad, ya que cuando la red cristalina se funde o se disuelve en líquidos polares los iones quedan libres para moverse y, así, pueden conducir la electricidad por conducción iónica.
- Son muy solubles en disolventes polares, como el agua, debido a que las fuerzas de atracción entre iones se ven muy debilitadas por la alta constante dieléctrica que presentan los disolventes polares ($\epsilon_{\text{agua}} \approx 80\epsilon_0$).

