

Tema 5: Enlace (I) – Enlace iónico

1. ¿Qué es un enlace?

1.1. Enlace iónico

2. Energía reticular de compuestos iónicos

2.1. La ecuación de Born-Landé

2.2. La ecuación de Born-Mayer

2.3. La ecuación de Kapustinskii

2.4. El ciclo de Born-Haber

2.5. Termodinámica asociada a la energía reticular

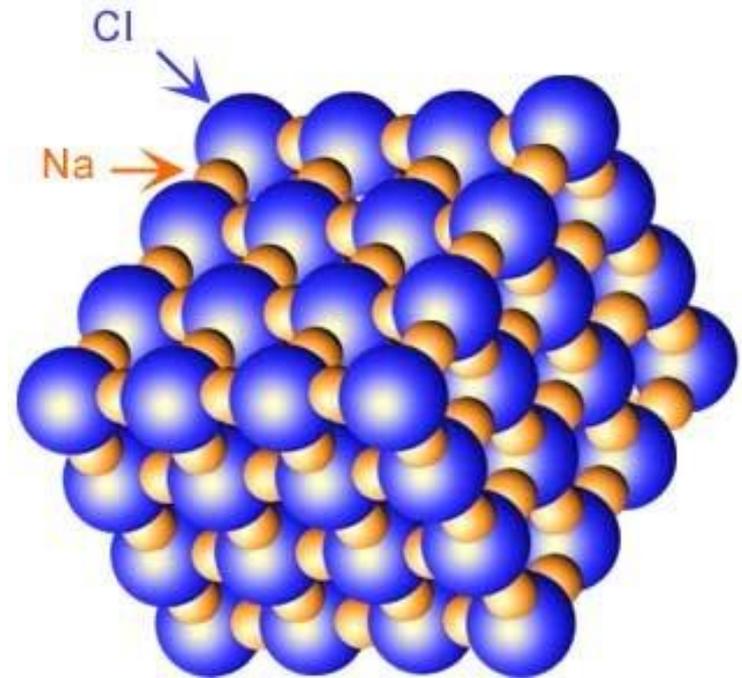
3. Redes cristalinas

3.1. Sistemas cristalinos en redes 2D

3.2. Sistemas cristalinos en redes 3D

3.3. Tipos de celdilla unidad

3.4. Redes de Bravais



Tema 5: Enlace (I) – Enlace iónico

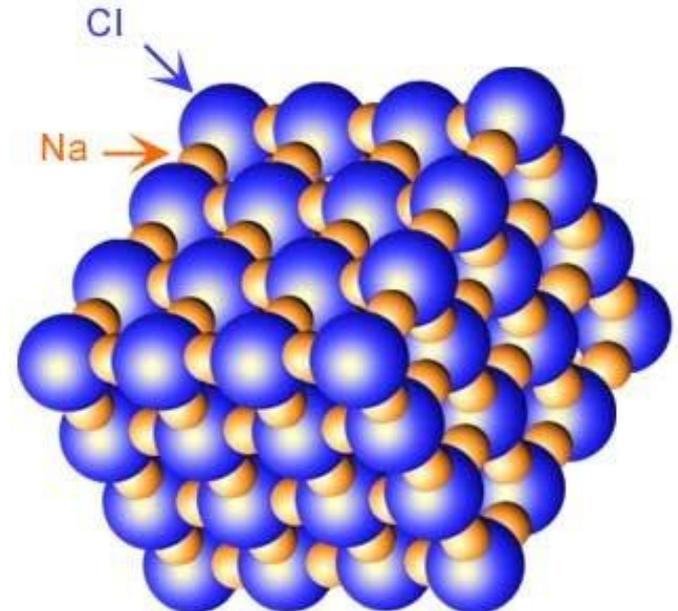
4. Empaquetamiento compacto

- 4.1. Índice de coordinación y factor de empaquetamiento atómico
- 4.2. Relación de radios e índice de coordinación
- 4.3. Tipos de huecos en empaquetamientos compactos
- 4.4. Redes tipo en compuestos iónicos

5. Propiedades generales de los compuestos iónicos

6. Teoría del campo cristalino

- 6.1. Campo octaédrico
- 6.2. Desdoblamiento del campo
- 6.3. Energía de estabilización del campo cristalino
- 6.3. Campo fuerte y campo débil
- 6.4. Otros campos diferentes del octaédrico
- 6.5. Factores que afectan al desdoblamiento del campo



Enlace (I) – Enlace iónico

¿Qué es un enlace?

¿Por qué reaccionan los átomos de los distintos elementos?

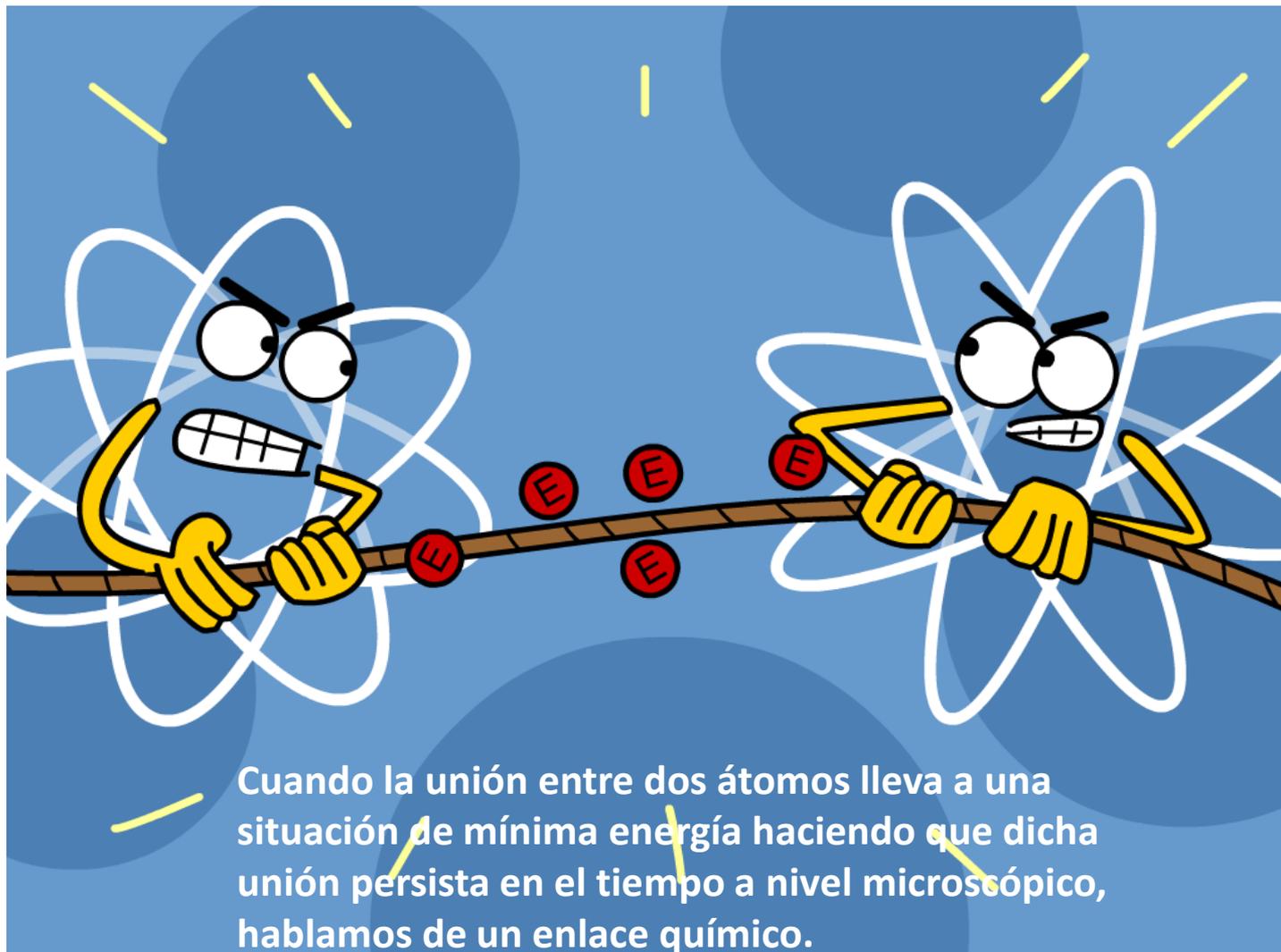
¿Cuáles son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en las moléculas y a los iones en los compuestos iónicos?

¿Cómo condiciona esto las formas que adoptan?



Enlace (I) – Enlace iónico

¿Qué es un enlace?

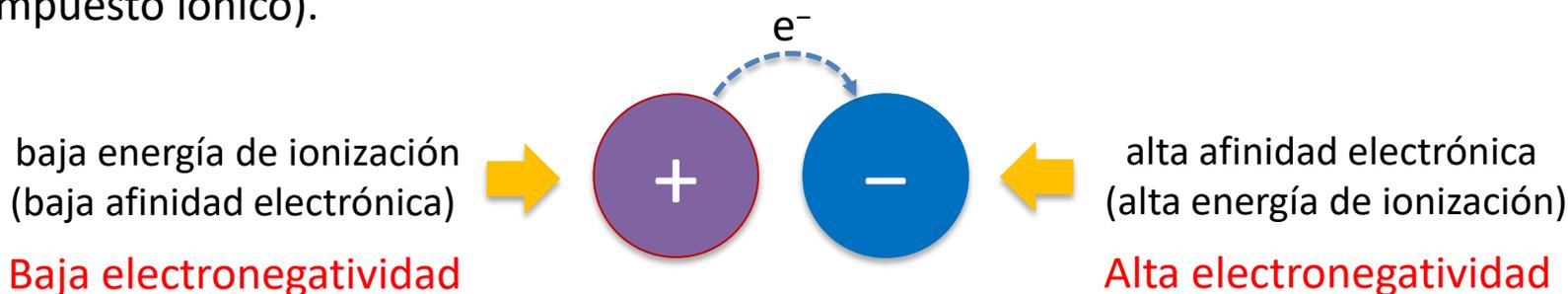


Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico

Enlace iónico. Se llama así porque está formado a partir de la atracción electrostática mutua generada por un par de iones, uno positivo y otro negativo, generando, en estado sólido, estructuras ordenadas en el espacio (redes cristalinas).

Es un caso límite para el enlace en sólidos, que solo se da cuando un átomo tiene mucha tendencia a perder electrones y otro a ganarlos, creándose entonces un intercambio electrónico entre ellos. La eventual puesta en contacto de iones de carga contraria en cantidad suficiente permite la formación de una red tridimensional (compuesto iónico).



Ej: NaCl, LiF, MgCl₂, CaO, Li₂O, Al₂O₃, Mg₃N₂



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: energía reticular

La energía de interacción para un par de iones en estado gaseoso:

$$U(r_o) = -\frac{z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_o r_o}$$

En estado sólido, los iones se agrupan formando redes cristalinas, una medida cuantitativa de la estabilidad de un sólido iónico es su **energía reticular de disociación (U_d)**: energía necesaria para separar completamente un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones en estado gaseoso (energía positiva, que es como suele tabularse). De la misma forma, cuando el sólido se forma a partir de los correspondientes iones en estado gaseoso, se desprenderá una energía equivalente: la **energía reticular de formación ($U_f = -U_d$, energía negativa)**. En la red cristalina, existe una variación gradual en el potencial electrostático que siente un ión con sus vecinos a medida que estos se van alejando. Cada tipo de red origina una variación diferente que se tiene en cuenta introduciendo en la ecuación de arriba la llamada constante de Madelung, M. Por mol de sustancia, hemos de multiplicar también por el número de Avogadro y, si queremos tener en cuenta que los iones no son cargas puntuales, sino que hay repulsión entre los electrones de cada ión al aproximarse en la red cristalina, hemos de introducir un término repulsivo, n, que se denomina factor de compresibilidad o exponente de Born.



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: energía reticular

Así, de forma analítica, **U** puede calcularse para un sólido iónico a partir de la llamada **ecuación de Born-Landé (1918)**:

$$U(r_o) = -\frac{N_A M z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Donde **N_A** es el número de Avogadro, **M** es la constante de Madelung (sin unidades), que depende solo de la geometría del cristal teniendo en cuenta la disposición de iones vecinos en la red cristalina. Las cargas de los iones presentes (**z⁺** y **z⁻**) se introducen como el número de veces la carga del electrón (**e**), esto es: **z⁺ × z⁻ × (1,602 × 10⁻¹⁹ C)²**. **ε_o** es la permitividad (o constante dieléctrica) del vacío, que vale **8,854 × 10⁻¹² C²/J·m**. **r_o** es la distancia interiónica (distancia de equilibrio entre el catión y el anión). Finalmente, **n** es el exponente de Born o factor de compresibilidad que, normalmente, tiene un valor entre 5 y 12, y tiene en cuenta la repulsión entre las capas electrónicas de los iones en contacto.

Algunos de estos parámetros, como la constante de Madelung (**A**) o el exponente de Born (**n**), no son fáciles de determinar con precisión. Por esto motivo, esta ecuación es más útil si lo que deseamos es únicamente realizar un **estudio comparativo de la estabilidad de 2 compuestos iónicos**, de forma cualitativa.



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: energía reticular

$$U(r_o) = -\frac{N_A M z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

CONSTANTE DE MADELUNG PARA ALGUNAS REDES CRISTALINAS

Estructura tipo	Coordinación	Constante de Madelung	
			M
Sal de roca	NaCl	6:6	1,74756
Cloruro de cesio	CsCl	8:8	1,76267
Blenda de zinc	ZnS	4:4	1,63806
Wurtzita	ZnS	4:4	1,64132
Fluorita	CaF ₂	8:4	2,51939
Rutilo	TiO ₂	6:3	2,408
β-Cristobalita	SiO ₂	4:2	2,2197
Cuperita	Cu ₂ O	2:4	2,05776
Anatasa	TiO ₂	6:3	2,4000
Ioduro de cadmio	CdI ₂		2,355
Corindón	Al ₂ O ₃	6:4	4,17186

VALOR DEL FACTOR DE COMPRESIBILIDAD O COEFICIENTE DE BORN EN FUNCIÓN DE LA CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA QUE ADOPTE EL IÓN CONSIDERADO

Configuración electrónica del ión, tipo	n
He	5
Ne	7
Ar y Cu ⁺	9
Kr y Ag ⁺	10
Xe y Au ⁺	12
Rn	14

Ej: la configuración del He la pueden tener los hidruros metálicos (H⁻), las sales de litio (Li⁺) o de berilio (Be²⁺).



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: energía reticular

La ecuación de Born–Landé ofrece unos valores razonables para la energía reticular.

Energía reticular		
Compuesto	Valor calculado	Valor experimental
NaCl	-756 kJ/mol	-787 kJ/mol
LiF	-1007 kJ/mol	-1046 kJ/mol
CaCl ₂	-2170 kJ/mol	-2255 kJ/mol

Pero suelen existir bastantes discrepancias. Mayer demostró que $e^{-r/\rho}$, donde ρ es una constante dependiente de la compresibilidad del cristal, ofrece unos mejores valores de repulsión que $1/r^n$. Para los haluros alcalinos, usar $\rho = 30$ pm cuando r_0 se da en pm, funciona bastante bien. Otros refinamientos de la ecuación involucran también términos de Van der Waals.

Ecuación de Born–Mayer (1932):
$$U(r_0) = -\frac{N_A M z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: energía reticular

Cuando no se tiene información estructural para un compuesto (supongamos el caso de compuesto iónicos con aniones sulfato o fosfato, donde es mucho más difícil extraer M y n) se recurre a la ecuación de Kapustinskii:

$$\text{Ecuación de Kapustinskii: } U(r_o) = -\frac{Kiz^+z^-}{r_o} \left(1 - \frac{3.45 \cdot 10^{-11} \text{ m}}{r_o}\right)$$

donde $K = 1.2025 \times 10^{-4} \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{mol}^{-1}$

r_o = distancia interiónica

i = número de iones en la fórmula molecular

Deducida al observar que si la constante de Madelung, para distintas estructuras, se dividía por el número de iones por fórmula se obtenía aproximadamente el mismo valor numérico para la energía reticular.

La ecuación suele ponerse de forma que, introduciendo directamente la distancia interiónica en picómetros (pm), el resultado sale directamente en kJ/mol:

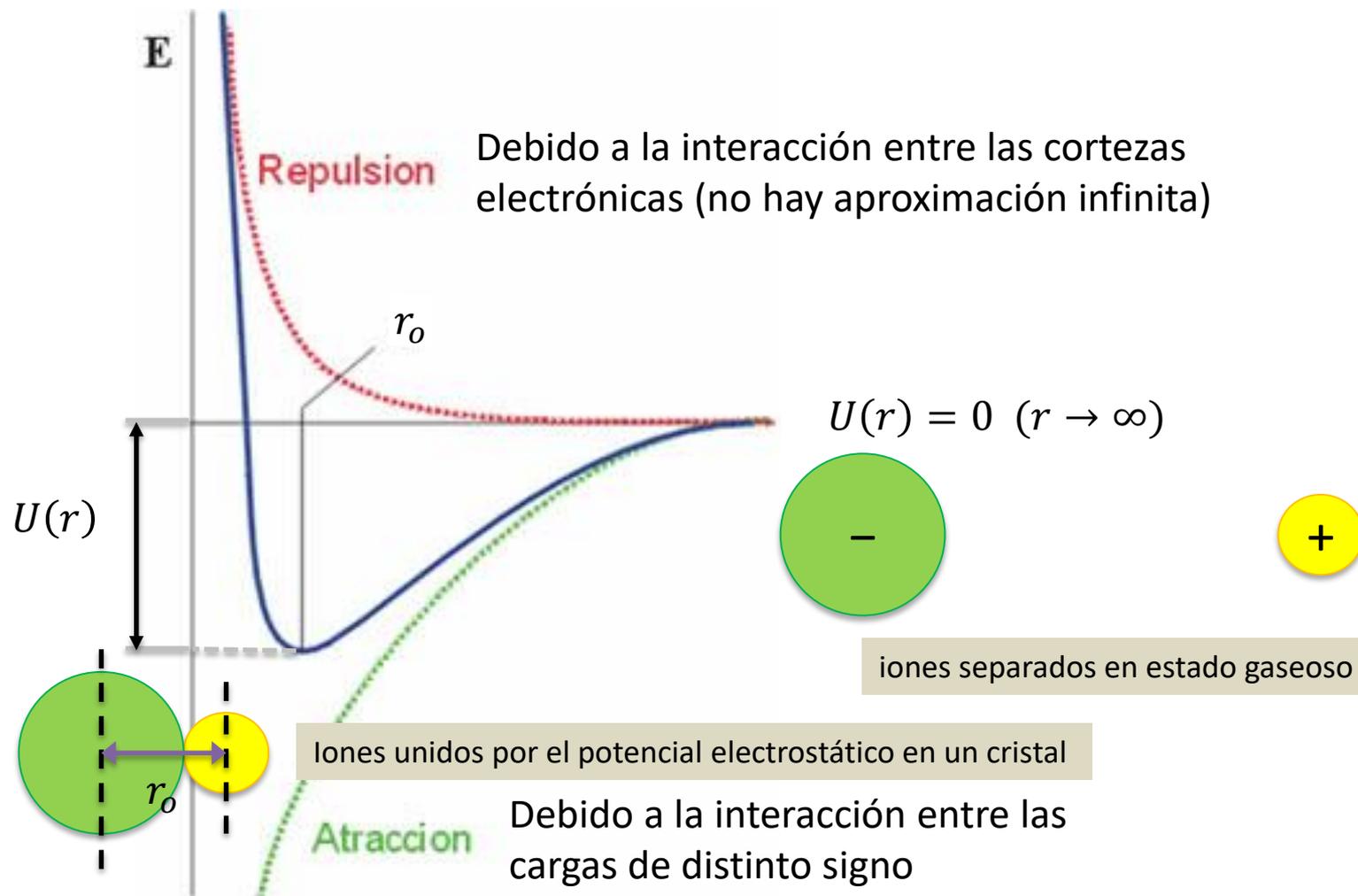
$$U(r_o) = -\frac{120.25 \times 10^3 \cdot i \cdot z^+z^-}{r_o} \left(1 - \frac{34.5}{r_o}\right)$$

Aplicada al NaCl ($i = 2$, $r_o = 281 \text{ pm}$) se obtiene un valor de -751 kJ/mol , comparable al que proporciona la ecuación de Born-Landé (-756 kJ/mol)



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: termodinámica del proceso de formación



Energía de atracción culómbica frente a energía de repulsión: Un mínimo a distancia r_0



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: energía reticular

Energía reticular

1. Cuanto mayor sea U (en valor absoluto), más estable será el compuesto iónico. Este hecho influye en propiedades macroscópicas como el punto de fusión o la dureza: a mayor energía reticular, los iones estarán enlazados con más fuerza y se requerirá más energía para romper las interacciones coulombicas que los mantienen unidos, resultando en elevados puntos de fusión y alta dureza.
2. Igualmente, se puede generalizar que los compuestos iónicos que involucran especies con carga doble tienen mayor U , ya que las atracciones coulombicas entre especies de carga doble son más fuertes que las que involucran aniones y cationes de una sola carga. Y así sucesivamente con sólidos iónicos involucrando iones de mayor carga.
3. Finalmente, dado que las atracciones coulombicas son también inversamente proporcionales a la distancia, podemos decir que estas serán mayores para iones pequeños (mayor densidad de carga).

Por tanto, los compuestos iónicos con mayor energía reticular estarán formados por iones de gran carga y pequeño tamaño.

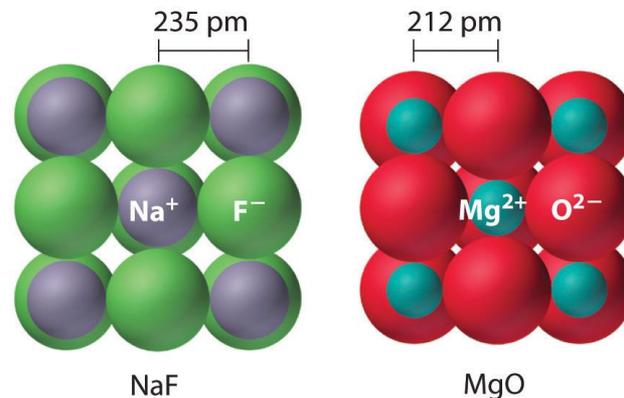


Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: energía reticular

La importancia de la carga en el valor de U

Lattice Energies for Some Ionic Compounds			
Compound	Lattice Energy (kJ/mol)	Compound	Lattice Energy (kJ/mol)
LiF	1030	MgCl ₂	2326
LiCl	834	SrCl ₂	2127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3795
NaCl	788	CaO	3414
NaBr	732	SrO	3217
NaI	682		
KF	808	ScN	7547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		



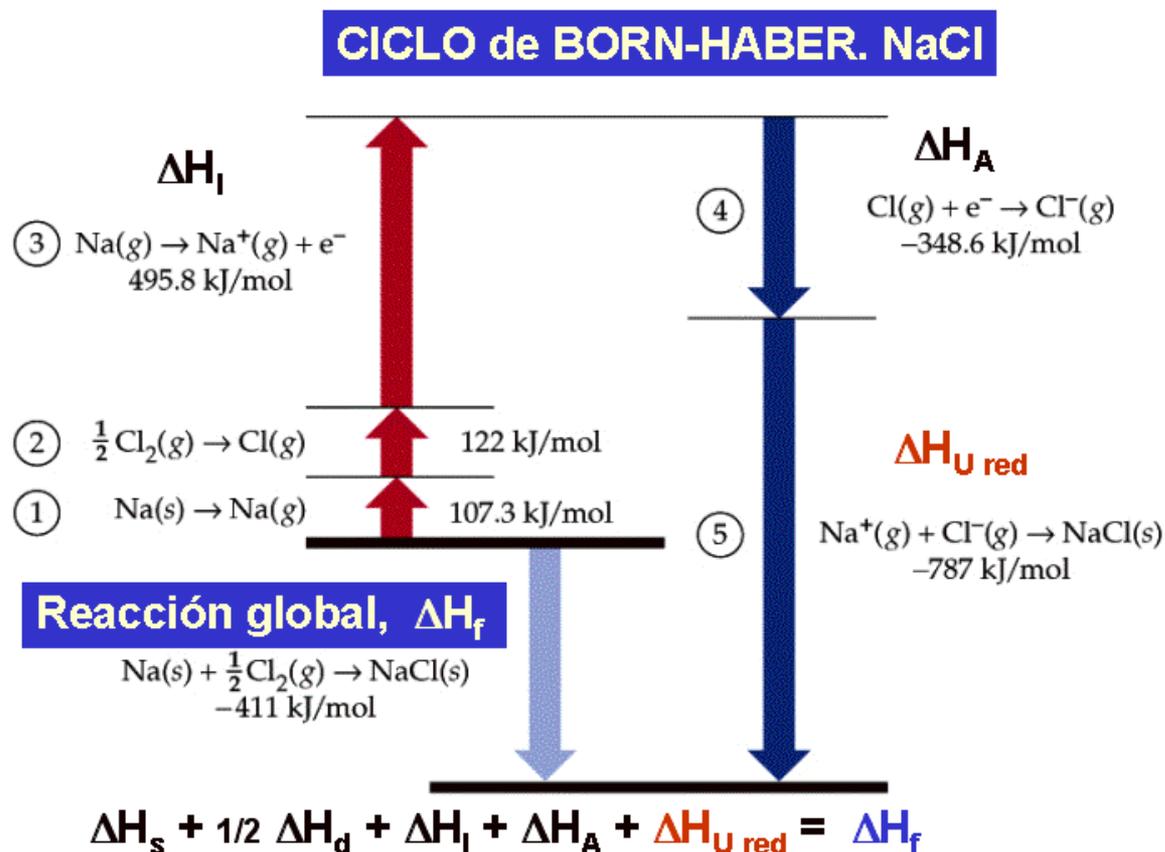
A mayor carga, menor distancia interiónica (nótese que Na⁺, F⁻, Mg²⁺ y O²⁻ son especies isoelectrónicas)



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: energía reticular

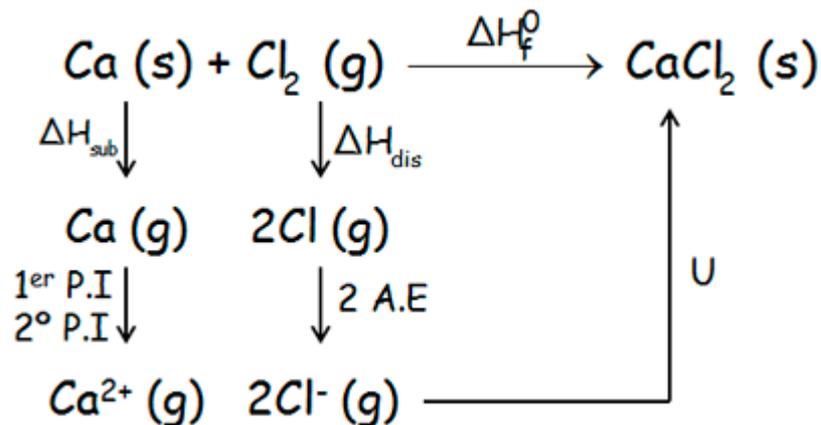
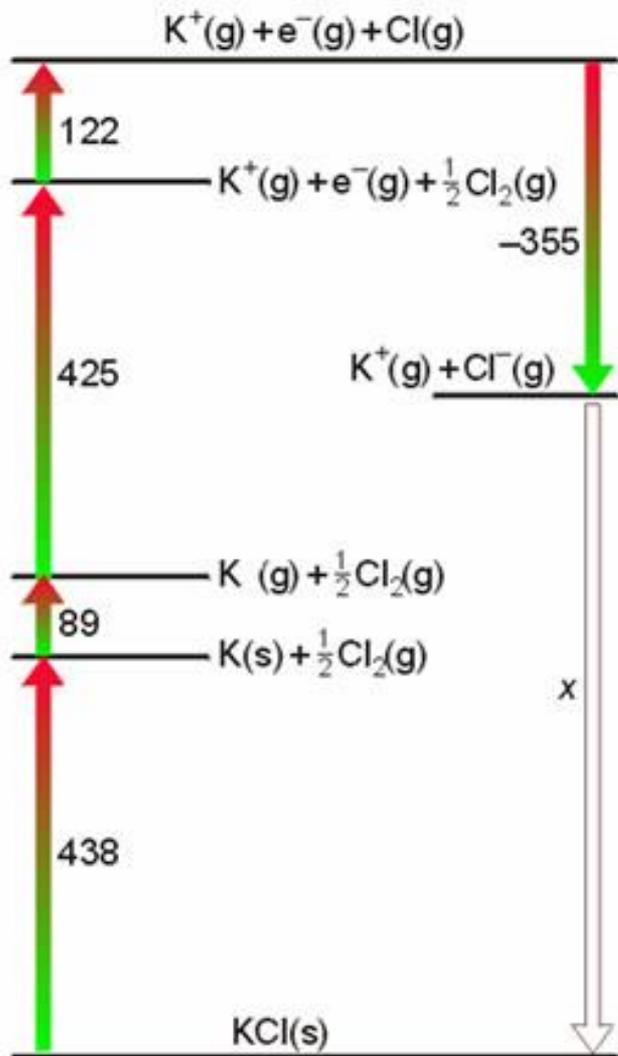
En realidad, U se calcula más exactamente de forma indirecta suponiendo que un compuesto iónico se forma en varias etapas siguiendo el denominado **ciclo de Born-Haber**. Este se basa en la ley de Hess, que postula que los cambios de las funciones de estado (como la entalpía) son aditivos al depender esta solo del estado inicial y final).



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: energía reticular

Ejemplos del ciclo de Born-Haber para KCl y CaCl₂



Generalmente, en los ciclos termodinámicos se calcula U_f (valores negativos), aunque los valores tabulados son los de U_d (valores positivos)...

¡Cuidado con cationes y aniones con estados de oxidación superiores a ± 1 ! Hay que aplicar las sucesivas energías de ionización y de afinidad electrónica, respectivamente (Ej: CaO).

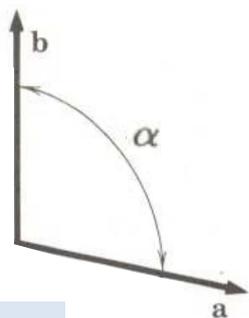


Enlace (I) – Enlace iónico

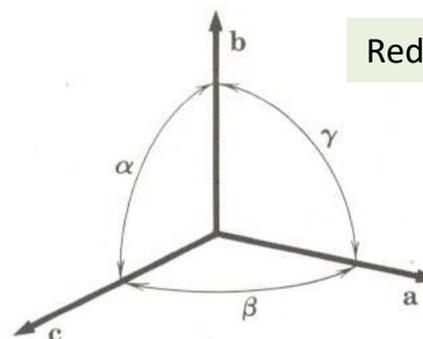
Enlace iónico: redes cristalinas

En un compuesto iónico, como consecuencia de que cada ión se rodea de otros de signo contrario formando una red tridimensional en direcciones privilegiadas, se origina una unidad básica de construcción, o **celda unidad o unitaria** que, por repetición según esas direcciones privilegiadas es capaz de reproducir todas las posiciones atómicas ocupadas en el cristal. Es decir, es la *unidad estructural más pequeña que representa por completo la simetría u orden espacial de la estructura*.

En función de cómo se combinan las aristas y ángulos (denominados **parámetros de red**) que definen los grados de libertad de cada sistema (será un paralelogramo en 2D y un paralelepípedo en 3D) para describir unívocamente cada celda unidad, obtenemos los diferentes sistemas cristalinos. Hay cinco en el plano, pero a nosotros nos interesan los sistemas espaciales, que se integran en **siete redes cristalinas o sistemas cristalinos**.



Redes cristalinas 2D



Redes cristalinas 3D



Enlace (I) – Enlace iónico

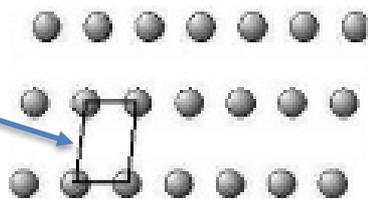
Enlace iónico: redes cristalinas

En estructuras bidimensionales solo son necesarios tres parámetros de red para describir un arreglo periódico en el plano, conduciendo a cinco sistemas cristalinos posibles. En el caso de sistemas espaciales, necesitamos 6 parámetros, y se originan 7 sistemas cristalinos distintos.

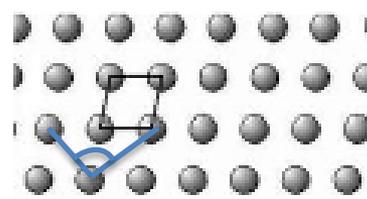
Red (*lattice*) 2D; ordenamiento regular en forma geométrica de partículas en una estructura.

Puntos de red

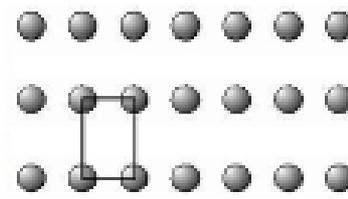
Es la sumatoria de las fracciones atómicas dentro de cada celdilla unidad que suponen el patrón de repetición



Red oblicua: $a \neq b, \alpha \neq 90^\circ$

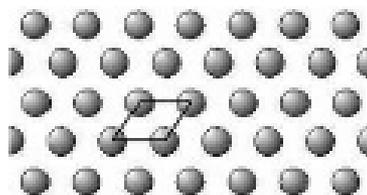


Red rómbica: $a = b, 90^\circ \neq \alpha \neq 60^\circ$
O rectangular centrada ($\beta = 90$)

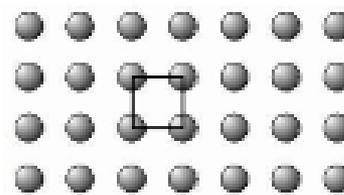


Red rectangular: $a \neq b, \alpha = 90^\circ$

En el plano solo existen 5 posibles tipos de redes, que reciben el nombre de **redes planas**:



Red hexagonal: $a = b, \alpha = 60^\circ$



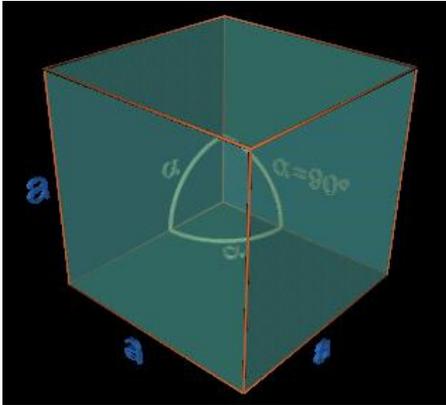
Red cuadrada: $a = b, \alpha = 90^\circ$



Enlace (I) – Enlace iónico

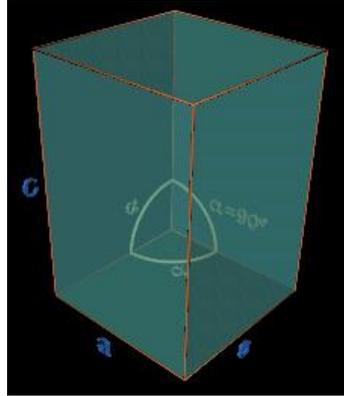
Enlace iónico: redes cristalinas

Cúbico



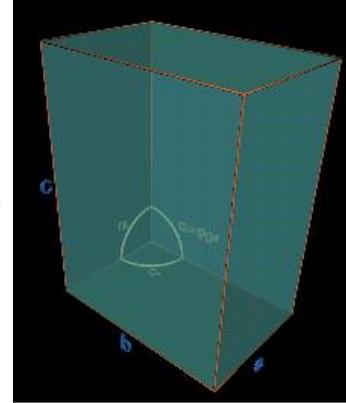
$$a=b=c \quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

Tetragonal



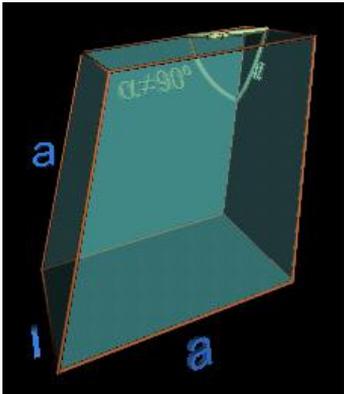
$$a=b \neq c \quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

Ortorrómico



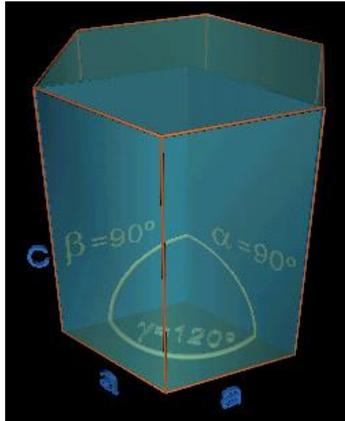
$$a \neq b \neq c \quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

Trigonal



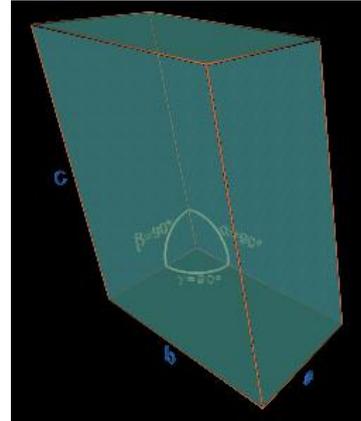
$$a=b=c \quad \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$$

Hexagonal



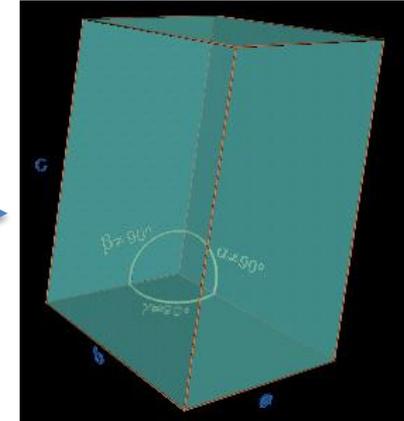
$$a=b \neq c \quad \alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$$

Monoclínico



$$a \neq b \neq c \quad \alpha=\gamma=90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$$

Triclínico



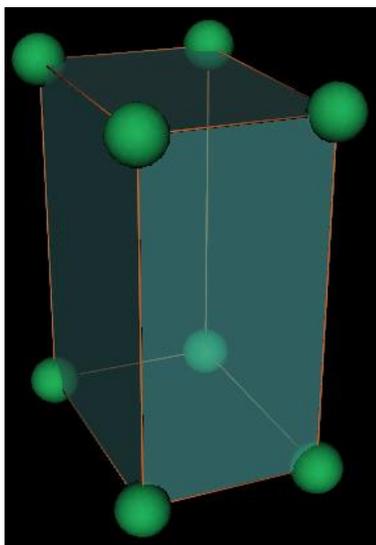
$$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



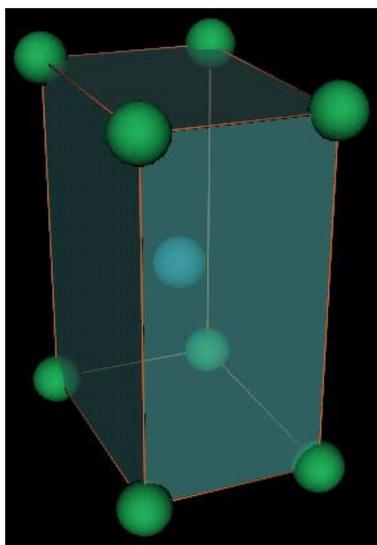
Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: redes cristalinas

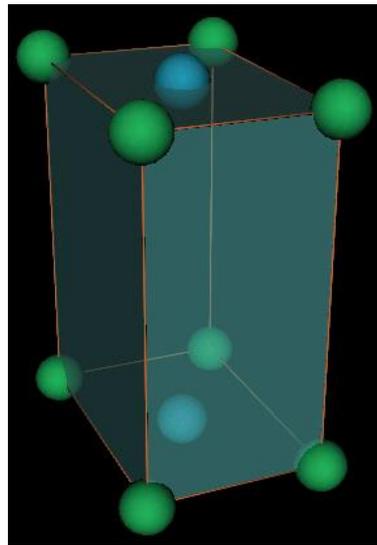
Y en función de cómo los átomos se pueden disponer en estas celdillas unidad, tenemos **cuatro tipos de celdas**: primitiva (P), centrada en el cuerpo (I), centrada en la base (C) y centrada en las caras (F).



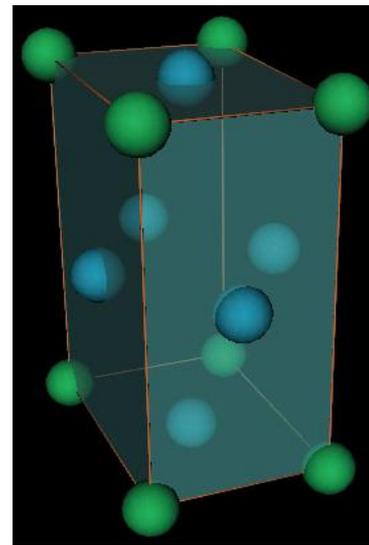
Celda **primitiva (P)**
o **cúbica simple**
1 punto de red
(entidad química)
por celda



Celda **interior (I)** o
centrada en el cuerpo
2 puntos de red por
celda



Celda **centrada en**
la base (C)
2 puntos de red por
celda



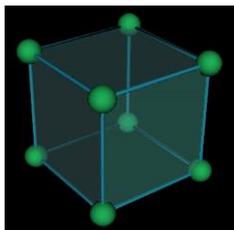
Celda **centrada en**
las caras (F)
4 puntos de red por
celda



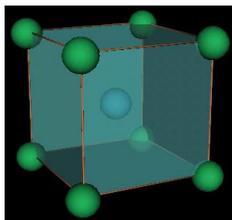
Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: redes cristalinas

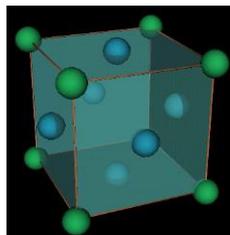
La combinación de los cuatro tipos de celda con los siete sistemas cristalinos originan solo 14 tipos de redes posibles denominadas **redes de Bravais**.



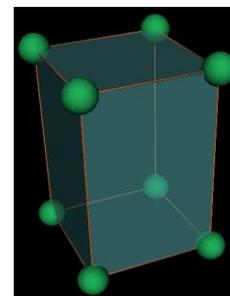
Cúbica P



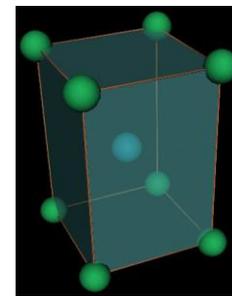
Cúbica I



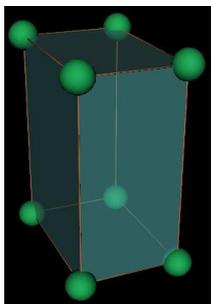
Cúbica F



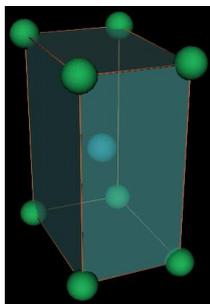
Tetragonal P



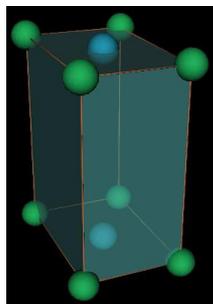
Tetragonal I



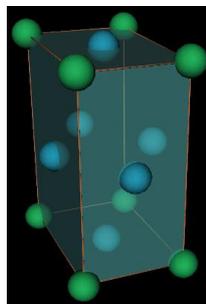
Ortorr. P



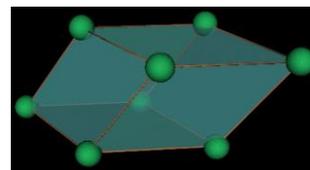
Ortorr. I



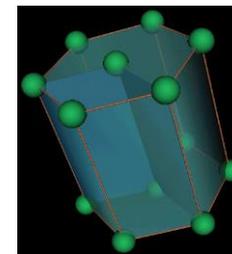
Ortorr. C



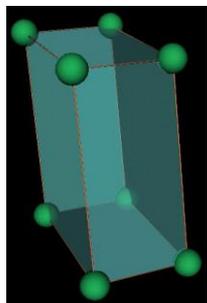
Ortorr. F



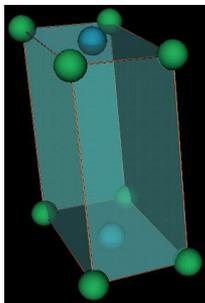
Trigonal P



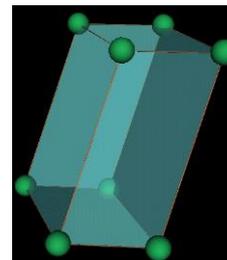
Hexagonal P



Monoclínica P



Monoclínica C



Triclinica P



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: empaquetamiento compacto

Imaginemos la mejor forma de colocar un conjunto de esferas para que dejen el menor volumen muerto posible. Han de estar en contacto unas con otras. La manera en que ocupan la mayor fracción de espacio posible es la que presenta un **empaquetamiento compacto**, que es análogo a como se colocan las bolas al comienzo de una partida de billar o las naranjas en un puesto de fruta. Muchos metales, por ejemplo, presentan este tipo de empaquetamiento.



El **índice** o **número de coordinación**, es el número de especies químicas (átomos o iones) en contacto (para átomos) o de signo contrario (para iones) que rodean en proximidad a una dada. El empaquetamiento compacto se caracteriza por un número de coordinación de 12 (ver imagen).



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: empaquetamiento compacto

Por tanto, el **empaquetamiento compacto** es la disposición de un número infinito de esferas de forma que ocupen la mayor fracción posible de un espacio infinito tridimensional. Carl Friedrich Gauss demostró que el mayor grado de ocupación o **factor de empaquetamiento** (fracción de volumen de una celdilla unidad ocupada por átomos) que puede obtenerse con una disposición periódica es $\pi/(3\sqrt{2}) = 0.74$ (74% del espacio ocupado).

$$FEA = APF = N_{\text{átomos/celdilla}} \cdot V_{\text{atómico}} / V_{\text{celdilla}}$$

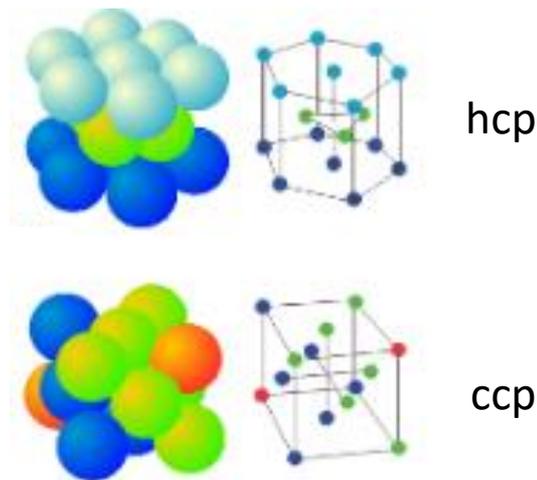
Factor de empaquetamiento atómico (atomic packing factor)

Existen dos retículos periódicos de tipo compacto que logran la mayor densidad media:

- 1) el **empaquetamiento hexagonal compacto (HCP)**
- 2) el **empaquetamiento cúbico compacto (CCP)**

El primero se caracteriza por una alternancia de planos según una secuencia a, b, a, b, a ..., mientras que en el segundo dicha secuencia es a, b, c, a, b, c, a

En ambos casos, el índice de coordinación es 12 y el FEA correspondiente 0.74



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: empaquetamientos compactos

Si aplicamos el modelo de empaquetamiento compacto de esferas a un cristal de un compuesto iónico, nos encontramos con algunas diferencias:

- (1) los iones están cargados eléctricamente, unos positivamente (cationes) y otros negativamente (aniones), y
- (2) los cationes y los aniones suelen tener tamaños diferentes, en ocasiones, muy diferentes.

Debido a la atracción electrostática, los iones de carga opuesta se van a encontrar muy próximos unos de otros. De hecho, en general, se pueden considerar en contacto. Por otro lado, los tamaños relativos de los cationes y aniones son muy importantes para establecer un empaquetamiento particular, ya que esa relación de tamaño permitirá o prohibirá unos u otros en función de la forma de acomodación espacial que resulte óptima, considerando también que se alcance la electroneutralidad debida a las cargas. De esta forma, se trata de maximizar la atracción electrostática entre iones de carga opuesta (favorable) y minimizar las repulsiones entre los iones con cargas del mismo signo (desfavorable).



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: empaquetamientos compactos

Así por ejemplo, no hay estructuras cristalinas donde los aniones tengan un índice de coordinación (IC) 12 con respecto a los cationes, o viceversa, dado que requeriría tener muchos iones de la misma carga muy juntos en el espacio. Así, el máximo IC es 8, como el que se encuentra en el CsCl. El valor mínimo para el que el IC de aniones y cationes es el mismo es para estructuras de tipo ZnS, donde cada catión Zn^{2+} se rodea de 4 aniones S^{2-} , y cada anión S^{2-} se rodea de cuatro cationes Zn^{2+} .

La forma general de considerar las estructuras iónicas es suponer que los aniones se arreglarán espacialmente siguiendo un empaquetamiento más o menos compacto, y que los cationes, generalmente más pequeños, irán ocupando posiciones entre aniones (huecos) ligeramente más pequeñas que el tamaño real del catión, de modo que al expandir ligeramente el hueco, se separen ligeramente los aniones unos de otros disminuyendo la energía repulsiva.

Usando diferentes relaciones geométricas se puede determinar, en función del empaquetamiento y de la **relación de radios** $r_{\text{catión}}/r_{\text{anión}}$, qué huecos ocuparán los cationes.

Ej: Determina la relación de radios mínima para que se dé una red cúbica simple de aniones en contacto con un catión central (red tipo BCC).



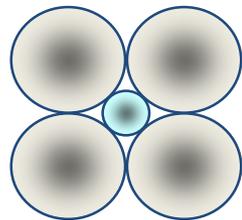
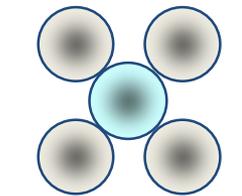
Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: empaquetamientos compactos

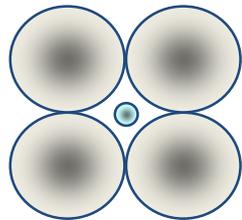
Relación de radios anión-cation para huecos

r_c/r_a	Disp. aniones en relación al catión	N.C.	
1	Empaquetamiento compacto (FCC)	12	No existe
1 - 0.732	Vértices cubo	8	Tipo CsCl (0.923)
0.732 - 0.414	Vértices octaedro	6	Tipo NaCl (0.564)
0.414 - 0.225	Vértices tetraedro	4	Tipo ZnS (0.402)
0.225 - 0.155	Vértices triángulo	3	
0.155 - 0	Par lineal	2	

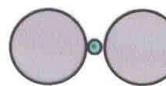
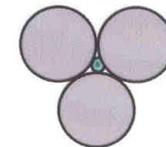
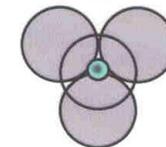
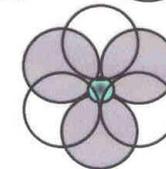
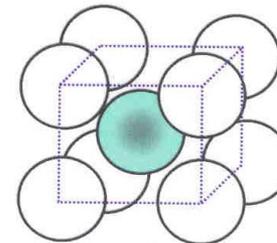
Anión más grande



Estables



Inestable



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: huecos en empaquetamientos compactos

Una de las características importantes de las estructuras con empaquetamiento compacto es la forma y el número de los pequeños huecos que quedan entre las esferas. Estos huecos nos van a permitir explicar las estructuras iónicas asimilándolas a empaquetamientos compactos de aniones donde los cationes (generalmente más pequeños) se encuentran ocupando todos o algunos de los huecos.

Tenemos dos tipos de huecos en las estructuras con empaquetamiento compacto: **huecos octaédricos y huecos tetraédricos.**

Cada hueco octaédrico está rodeado por seis esferas: tres en una capa y tres en la otra, donde los centros de las esferas corresponden con los vértices de un octaedro. Se puede demostrar que si tenemos n esferas, tendremos también n huecos (puntos de red) octaédricos.

Paralelamente, los huecos tetraédricos están debajo de las posiciones de cada esfera, conformando un hueco rodeado de cuatro esferas situadas en los vértices de un tetraedro. En este caso, para un conjunto de n esferas, tendremos $2n$ huecos (puntos de red) tetraédricos.

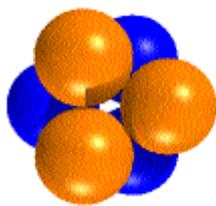
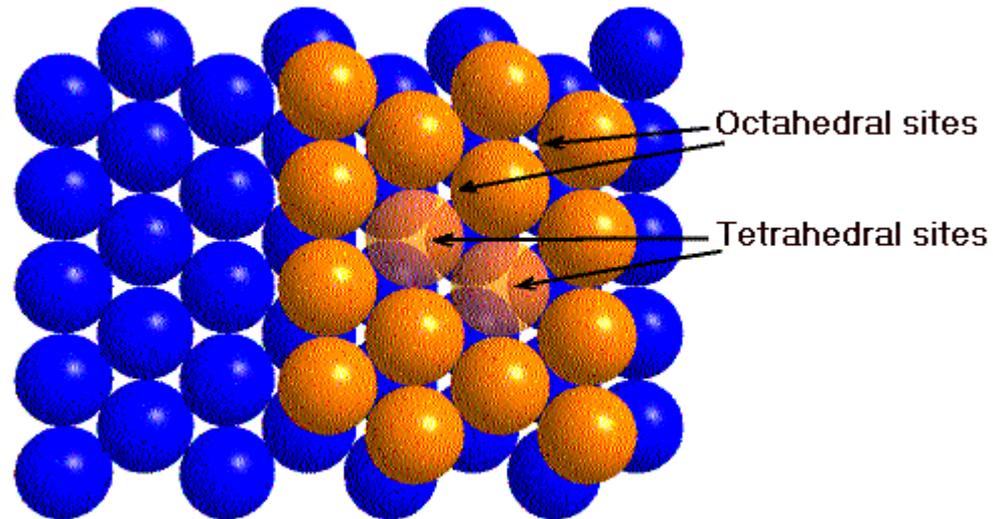
En el caso de estructuras iónicas, los índices de coordinación se calculan: del anión, en referencia a los cationes que le rodean, y del catión, de los aniones inmediatamente a su alrededor.



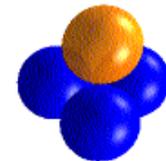
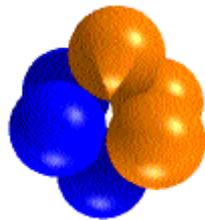
Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: huecos en empaquetamientos compactos

Huecos octaédricos y tetraédricos



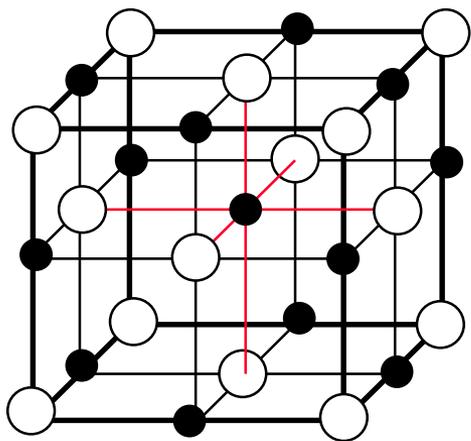
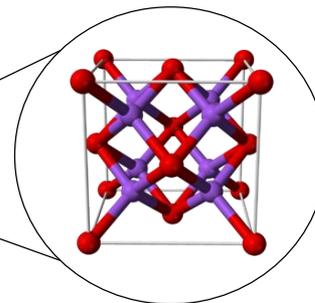
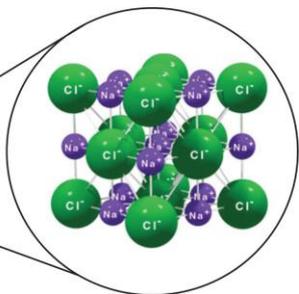
Huecos octaédricos



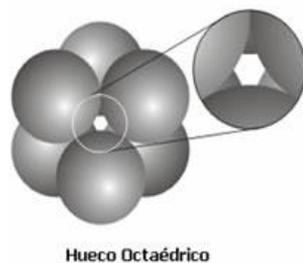
Huecos tetraédricos

Enlace (I) – Enlace iónico

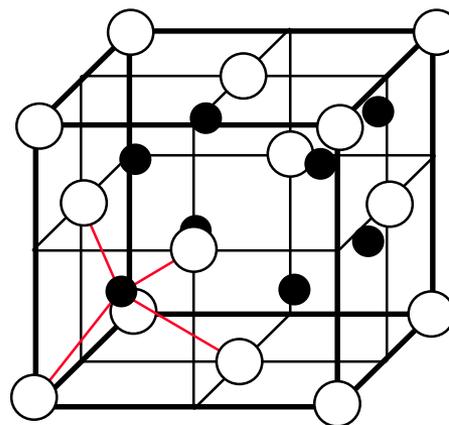
Enlace iónico: huecos en empaquetamientos compactos



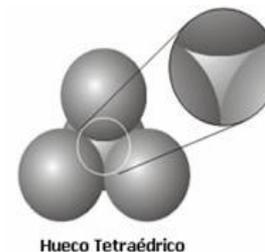
N huecos octaédricos



Hueco Octaédrico



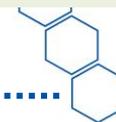
2N huecos tetraédricos



Hueco Tetraédrico

Red CCP o FCC (puntos blancos) de aniones Cl^- : 4 átomos por celdilla
Huecos octaédricos (puntos negros) ocupados por cationes Na^+ : 4 huecos por celdilla
Estequiometría de la celdilla: catión:anión 1:1
Fórmula empírica: NaCl

Red CCP o FCC (puntos blancos) de aniones O^{2-} : 4 átomos por celdilla
Huecos tetraédricos (puntos negros) ocupados por cationes Na^+ : 8 huecos por celdilla
Estequiometría de la celdilla: catión:anión 2:1
Fórmula empírica: Na_2O

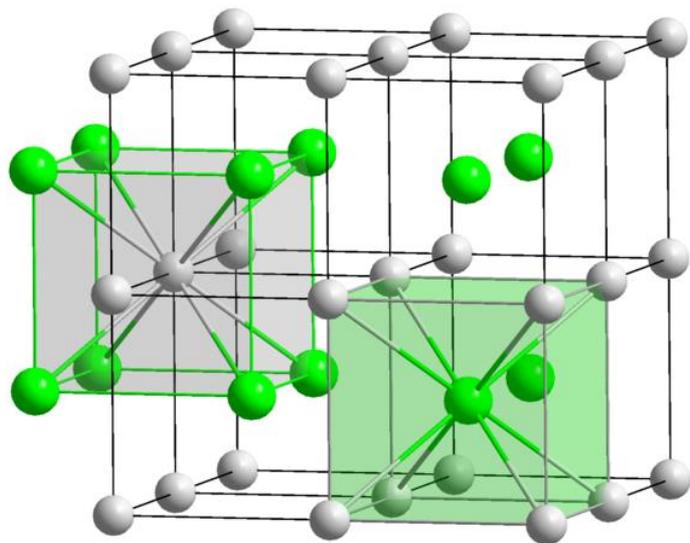


Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: redes tipo

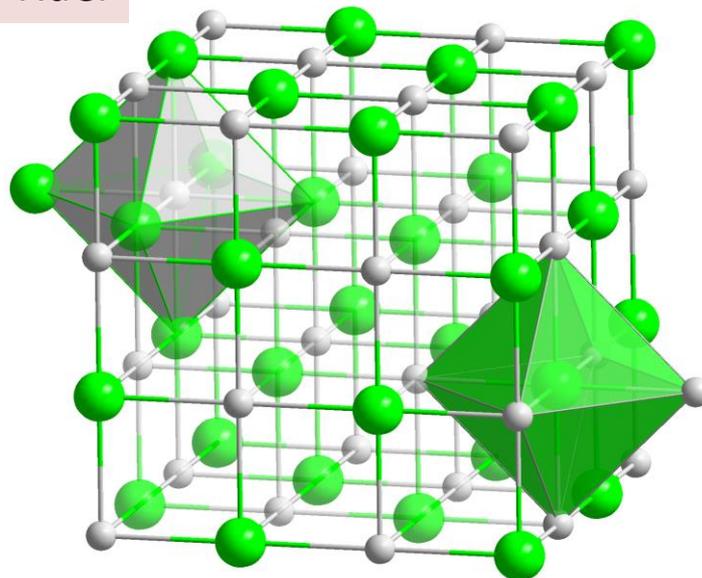
Las diferentes celdillas unidad y tipos de empaquetamiento nos llevan a una colección de redes o estructuras tipo que nos van a ayudar a interpretar las diferentes estructuras que presentan los compuestos iónicos.

Tipo CsCl



Índice de coordinación: 8 para aniones y cationes
Dos redes primitivas (SC) de aniones y cationes, respectivamente, interpenetradas dando lugar a redes BCC (verde y gris en la figura) de aniones y de cationes, respectivamente

Tipo NaCl



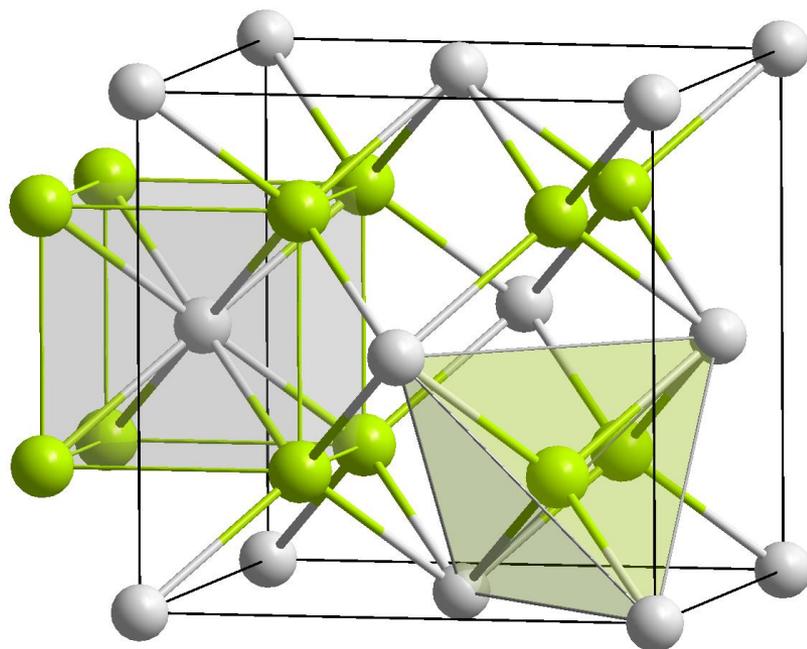
Índice de coordinación: 6 para aniones y cationes
Dos redes FCC intercaladas o un empaquetamiento compacto de Cl^- con Na^+ en los huecos octaédricos (o viceversa)



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: redes tipo

Tipo fluorita (CaF_2) y antiferrofluorita (K_2O)



Aquí tenemos un diferente IC para aniones y cationes debido al diferente arreglo espacial que deben tener por la diferencia de carga

Un empaquetamiento CCP de los iones calcio (IC = 8), en los que los fluoruros (IC = 4) ocupan todos los huecos tetraédricos en un empaquetamiento SC (al contrario para cationes y aniones en una estructura de tipo antiferrofluorita). Esto origina subredes cúbicas de tipo I (BCC) (gris en la figura)

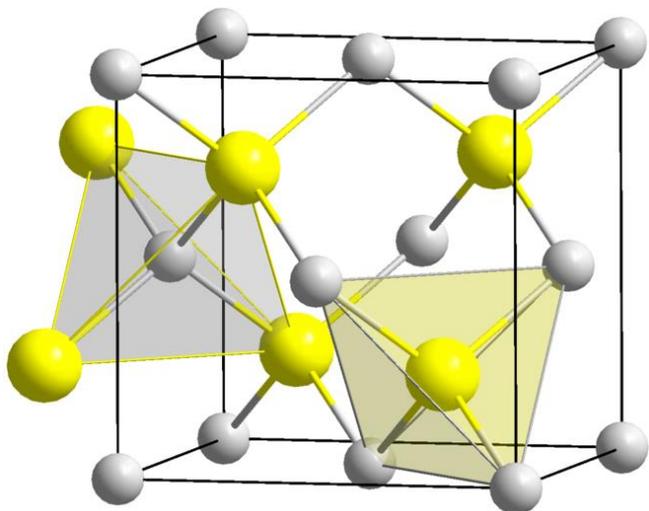


Enlace (I) – Enlace iónico

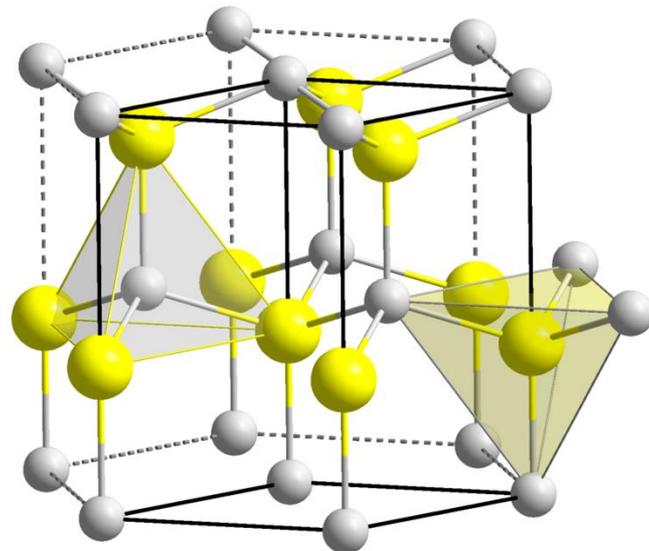
Enlace iónico: redes tipo

Polimorfos: diferentes arreglos espaciales
Para un mismo compuesto. Se reacciona con
la alotropía, referida a elementos

Tipo ZnS blenda



Tipo ZnS wurtzita



Índice de coordinación: 4 para aniones y cationes
Un arreglo CCP (blenda) o HCP (wurtzita) de iones
sulfuro en la que los iones cinc ocupan la mitad de
los huecos tetraédricos (N).

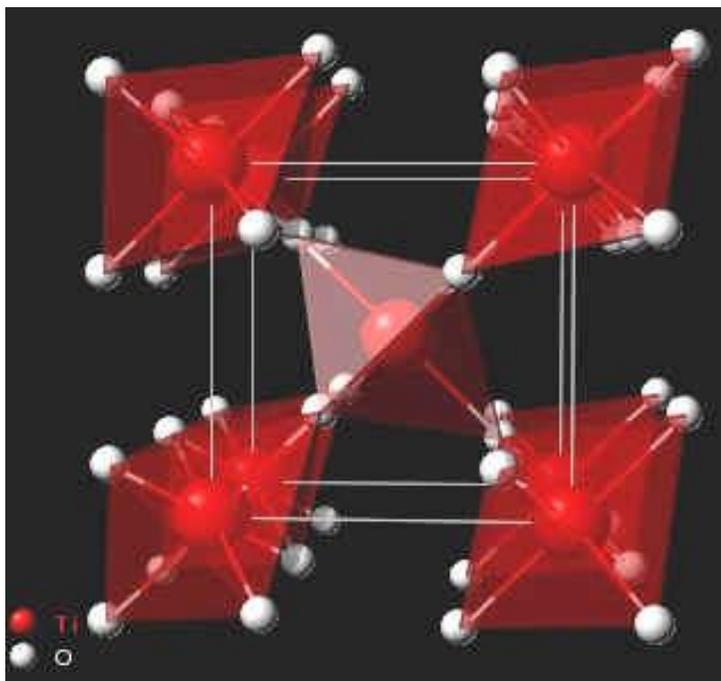
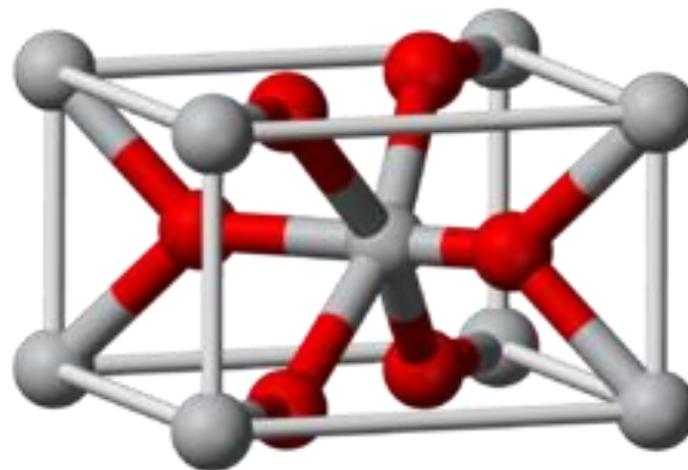
Nótese cómo, al ir disminuyendo el tamaño del catión en relación al anión (ver tabla de relación de radios), disminuye el número de aniones que pueden disponerse a su alrededor.



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: redes tipo

Tipo rutilo (TiO_2)

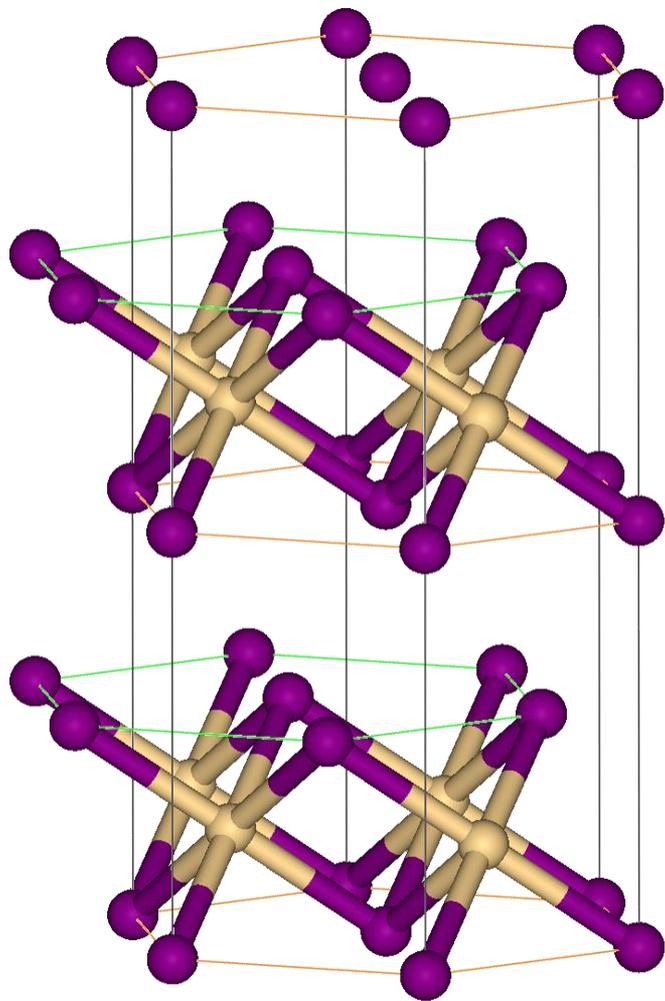


Celdilla tetragonal de tipo I con un empaquetamiento BCC de cationes Ti^{4+} (IC = 6), algunos ocupando huecos octaédricos de una red intercalada de aniones óxido (IC = 3). Esta estructura se ve mejor de forma poliédrica.



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: redes tipo



Tipo yoduro de cadmio (CdI₂)

Estructura laminar. Presenta un empaquetamiento HCCP de aniones yoduro (IC = 3), en los que los cationes Cd²⁺ (IC = 6) ocupan los huecos octaédricos de láminas alternas (la mitad de todos los posibles).

N yoduros $\rightarrow N/2$ Cd²⁺
(ya que tiene doble carga)

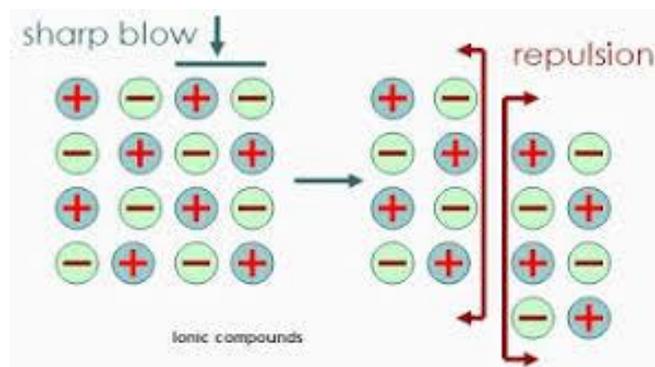
Aquí también tenemos un diferente IC para aniones y cationes debido al diferente arreglo espacial que deben tener por la diferencia de carga



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: propiedades generales

1. La elevada U , dado que está relacionada con el empaquetamiento de los iones en un cristal, determina que todos los compuestos iónicos sean **sólidos a temperatura ambiente**.
2. La **dureza** también es elevada ya que para rayar un cristal es necesario romper muchos enlaces. El valor de la dureza aumenta con U . Por la misma razón, el **coeficiente de dilatación térmica** es pequeño y disminuye cuando U aumenta.
3. Los cristales iónicos son **frágiles**, ya que pequeñas dislocaciones en la distribución iónica provocan intensas fuerzas repulsivas entre iones del mismo signo.



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: propiedades generales

4. Las elevadas fuerzas electrostáticas en el cristal determinan que los **puntos de fusión sean elevados**. Las atracciones electrostáticas persisten cuando se han fundido y, por tanto, los **puntos de ebullición también son elevados** y hace que tengan una volatilidad sumamente baja.

5. Debido a que los iones están fijos en la red, los compuestos iónicos son **malos conductores**. Sin embargo, en **estado fundido se comportan como buenos conductores de la corriente eléctrica** aunque, al estar ligadas la carga y la masa del ion, el transporte de carga suponga también un transporte de materia.

6. Cuando un sólido iónico se disuelve (generalmente son **solubles en disolvente polares**) la U se compensa por el proceso de **solvatación** (los iones se rodean de un conjunto de dipolos del disolvente). En el caso de que el disolvente sea el agua, este proceso se denomina hidratación. La **alta solubilidad en disolventes polares** (elevada permitividad) se debe a las elevadas fuerzas electrostáticas que se establecen con ellos, contrarrestando las fuerzas de atracción entre los iones en el cristal.



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: teoría del campo cristalino

En haluros y óxidos de elementos de transición se observan irregularidades en los valores de energía reticular que no pueden atribuirse a las simplificaciones que hace el modelo de Born-Landé. Estas irregularidades obligaron a revisar los conceptos clásicos del enlace iónico, introduciendo factores nuevos relacionados con la configuración electrónica de los cationes. Esta revisión es lo que se conoce como la **teoría del campo cristalino** iniciada por Bethe (1929) y van Vleck (1935).

La teoría del campo cristalino tiene en cuenta la modificación que el campo eléctrico de los aniones (considerados como cargas puntuales) que rodean a cada catión ejerce sobre la energía de los orbitales más externos de éste. En el caso de los elementos de la primera serie de transición, que están llenando el subnivel 3d, es especialmente importante para los orbitales d. Según esta teoría, es un fenómeno de naturaleza puramente electrostática.

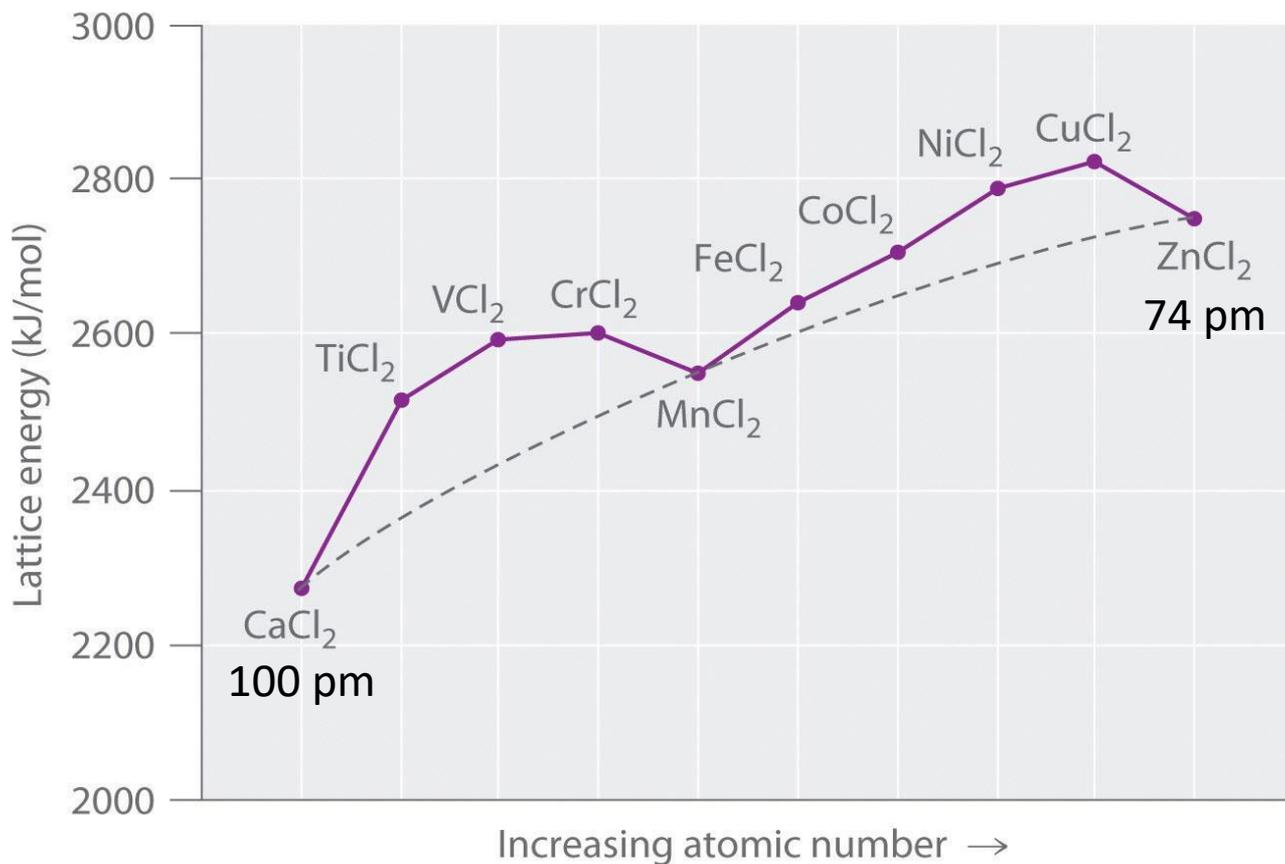
Los cinco orbitales 3d, de un catión de la primera serie de transición, bajo la acción de un campo negativo esférico, experimentan un incremento de energía igual, de modo que se mantendría la quintuple degeneración que existía en el catión aislado. Pero, ¿qué sucede en el caso de que los aniones se distribuyan de forma simétrica según una geometría dada?



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: teoría del campo cristalino

Energía reticular de los haluros de los iones divalentes de los metales de la 1ª serie de transición



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: teoría del campo cristalino

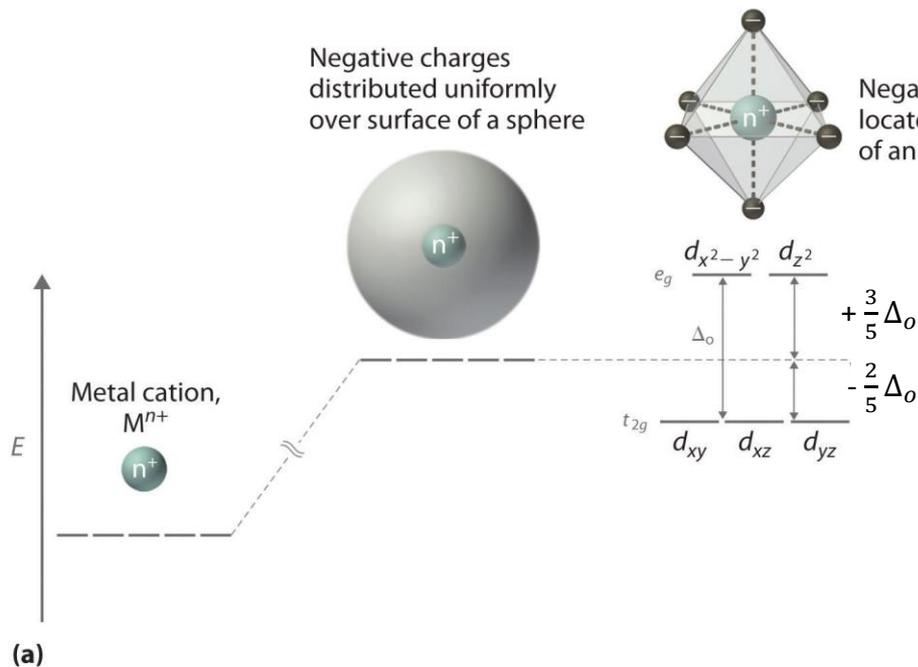
Si el campo eléctrico alrededor del catión, en lugar de tener distribución esférica, estuviera concentrado en determinados puntos, como ocurre en la realidad cuando el catión se encuentra en el cristal bajo el campo de los aniones (la teoría del campo cristalino los considera cargas puntuales), el efecto neto global sobre la energía sería el mismo que en el caso del campo esférico, pero el individual sobre cada orbital d sería diferente. Los orbitales que están directamente orientados hacia las cargas (aniones) experimentarían una repulsión superior a la de un campo esférico uniforme, haciéndoles subir de energía, mientras que los que se encuentren en direcciones no orientadas directamente hacia las cargas tendrán menor repulsión que en un campo esférico uniforme, y bajarán de energía.

En el cómputo global, dependiendo de la distribución de las cargas y de cómo se sitúen los electrones en los orbitales d , se puede llegar a una disminución de la energía del sistema (aumento de energía reticular). A este efecto se le conoce como la **energía de estabilización del campo cristalino** (EECC). En el caso de una distribución octaédrica, los orbitales d se desdoblan en dos grupos orbitales de energías diferentes. A la diferencia de energía entre ellos se le denomina **energía de desdoblamiento del campo cristalino octaédrico**, y se representa por Δ_o .



Enlace (I) – Enlace iónico

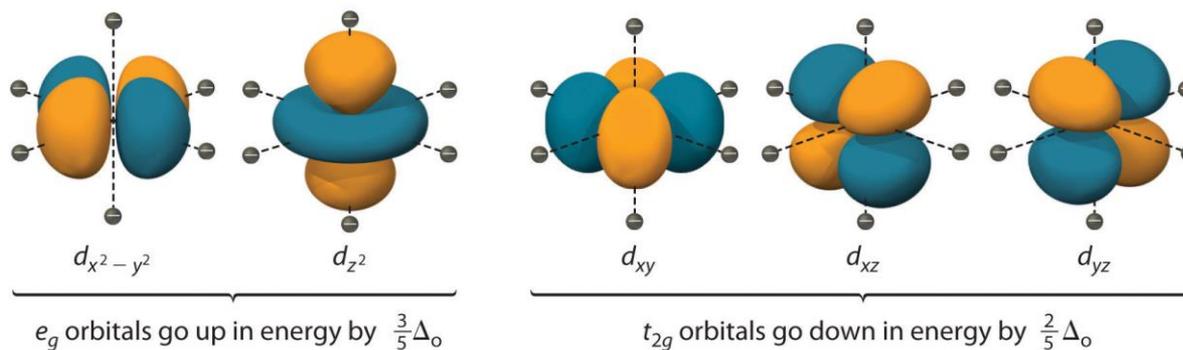
Enlace iónico: teoría del campo cristalino – campo octaédrico



En un campo octaédrico (O_h), la EECC puede calcularse como:

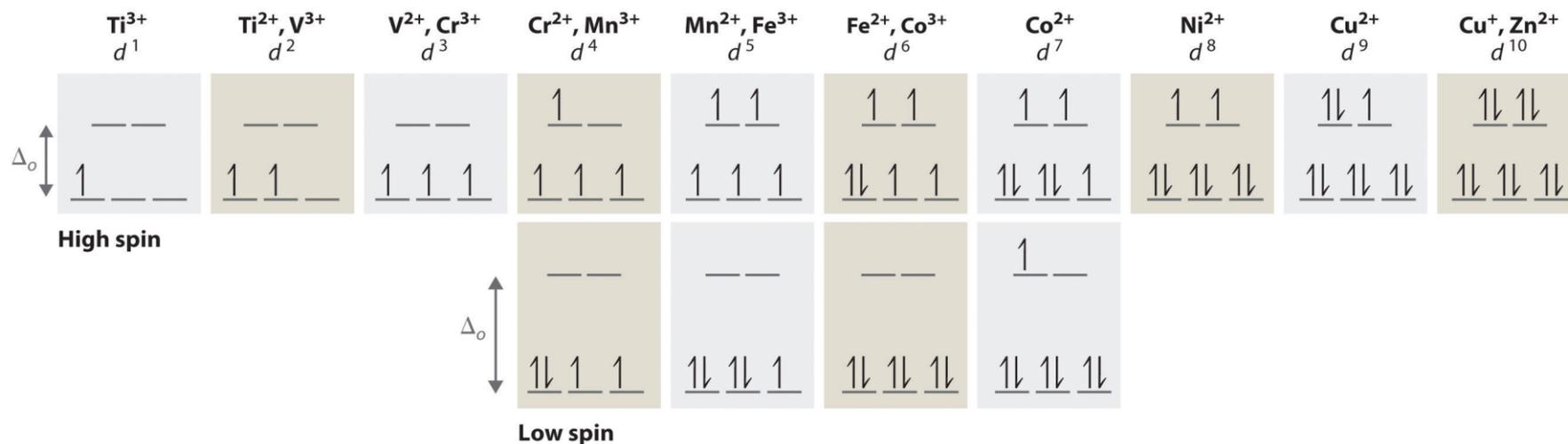
$$EE_{O_h} = -x \cdot \frac{2}{5} \Delta_o + y \cdot \frac{3}{5} \Delta_o$$

donde x es el número de electrones en orbitales t_{2g} , e y , el número de electrones en orbitales e_g .



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: teoría del campo cristalino – campo fuerte y débil

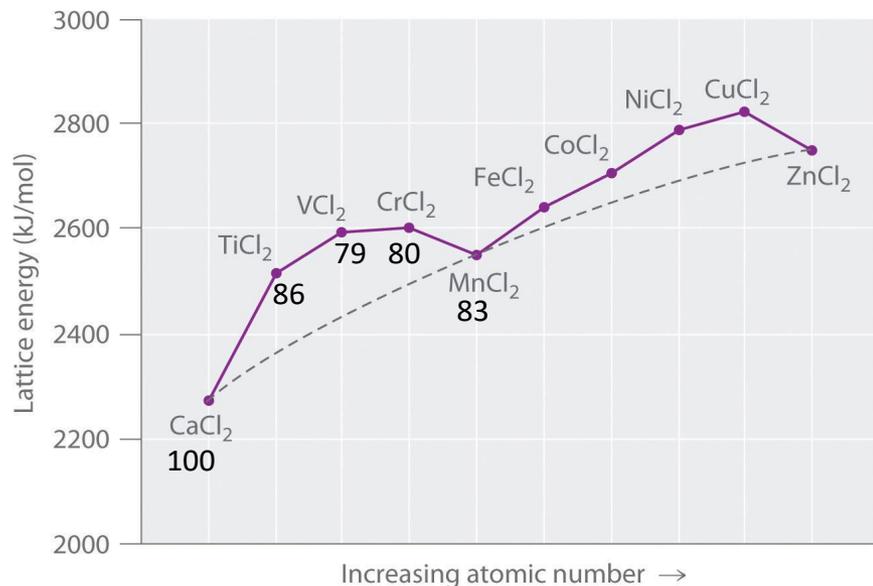


En un campo octaédrico (O_h), sin embargo, dependiendo de la intensidad del campo eléctrico, el desdoblamiento puede ser superior a la energía de apareamiento electrónico o menor. En el primer caso (**campo fuerte**), los electrones van a seguir el principio de máxima multiplicidad en los orbitales t_{2g} y van a continuar luego apareándose en dichos orbitales hasta completarlos, antes de empezar a ocupar los e_g . En el segundo caso (**campo débil**), en cambio, los electrones van a seguir el principio de máxima multiplicidad en todo el conjunto orbital, de modo que empezarán a aparearse una vez se hayan semiocupado los e_g . Por ello, la primera situación se denomina campo fuerte o **bajo espín** y la segunda campo débil o **alto espín**, debido al diferente número de electrones desapareados que se crea en un caso o en otro.



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: teoría del campo cristalino – campo fuerte y débil



Teniendo en cuenta que el campo creado por los cloruros es débil, tendremos situaciones de alto espín por lo que podremos calcular la EE_{O_h} en cada caso y ver cómo varía de forma cualitativa:

$$EE_{O_h}(d^2) = -2 \cdot \frac{2}{5} \Delta_o = -0.8 \Delta_o \approx 250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$EE_{O_h}(d^3) = -3 \cdot \frac{2}{5} \Delta_o = -1.2 \Delta_o \approx 375 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$EE_{O_h}(d^4) = -3 \cdot \frac{2}{5} \Delta_o + 1 \cdot \frac{3}{5} \Delta_o = -0.6 \Delta_o \approx 200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$EE_{O_h}(d^5) = -3 \cdot \frac{2}{5} \Delta_o + 2 \cdot \frac{3}{5} \Delta_o = 0.0 \Delta_o = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

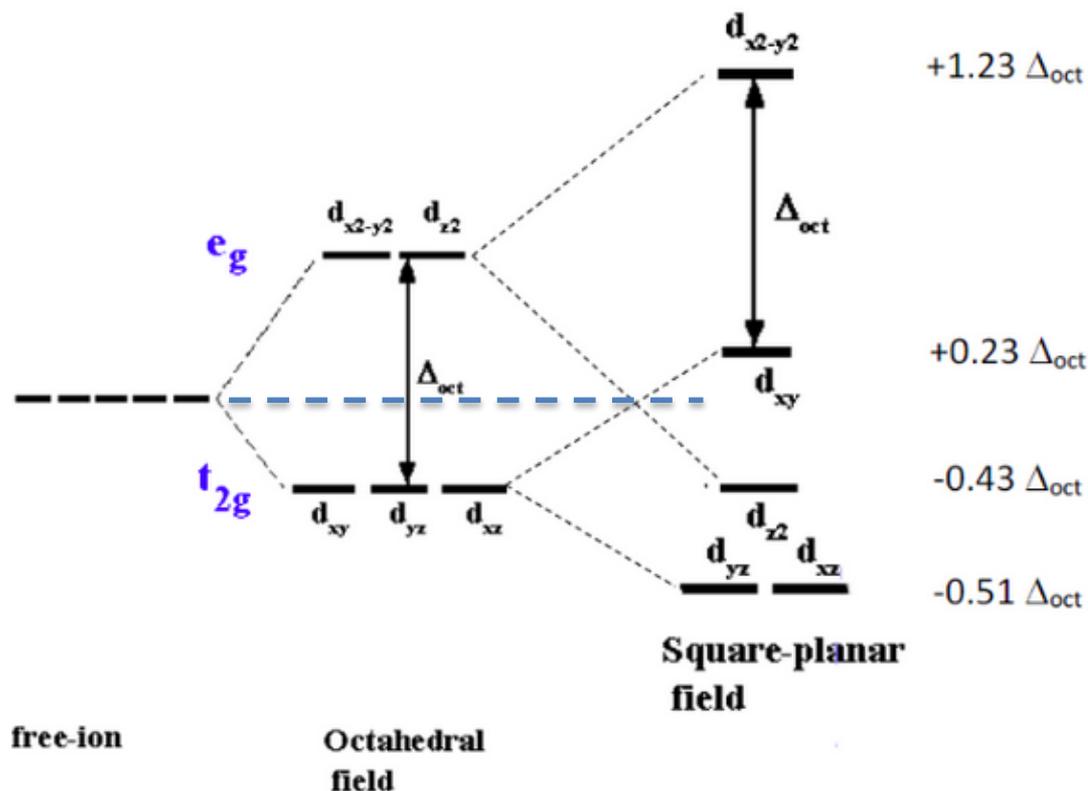
¡Pero el manganeso tiene un radio menor!



Enlace (I) – Enlace iónico

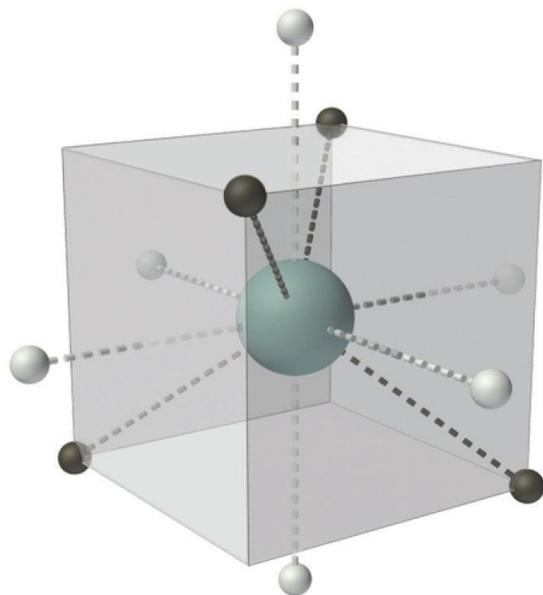
Enlace iónico: teoría del campo cristalino – campo plano cuadrado

Una distorsión tetragonal del campo octaédrico según la dirección z, puede tener su límite en la pérdida de los ligandos según esta dirección, quedando un campo plano-cuadrado. En este caso, se estabiliza mucho la componente z y se desestabiliza la xy, más si están directamente enfrentada a las cargas. Por tanto, el diagrama de energía cambia de la siguiente forma.

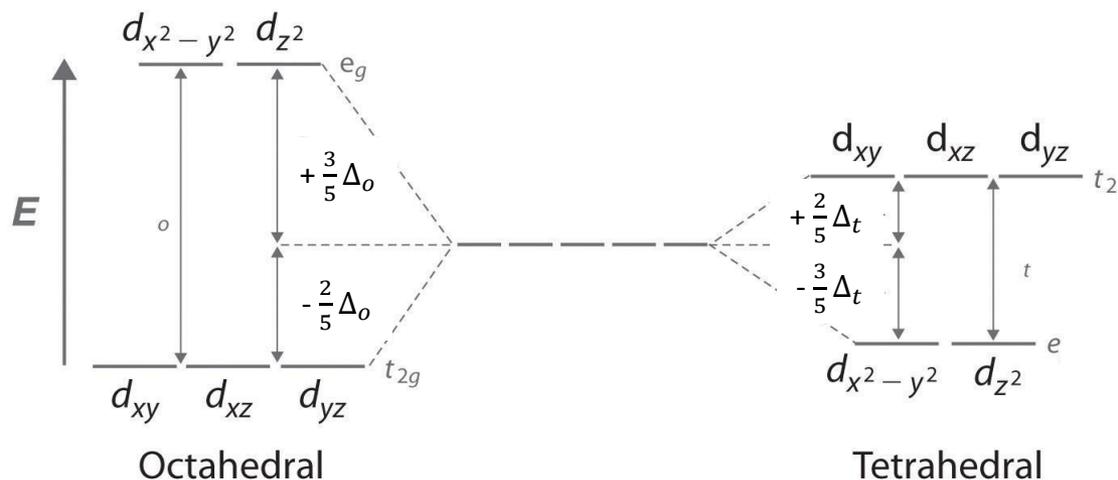


Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: teoría del campo cristalino – campo tetraédrico



(a)



(b)

En un campo tetraédrico (T_d), también hay un desdoblamiento orbital, pero en sentido contrario al del campo octaédrico, quedando los e_g más bajos en energía, y más altos los t_{2g} . Sin embargo, la energía de desdoblamiento del campo tetraédrico (Δ_t) es bastante menor (aproximadamente $4/9$ de Δ_o), de forma que podemos considerar que siempre estaremos en una situación de alto espín en este caso (energía de apareamiento mayor que el desdoblamiento).

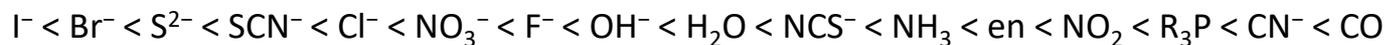


Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: teoría del campo cristalino – Factores que afectan a Δ

La energía de desdoblamiento de los orbitales d es un dato experimental que puede obtenerse, por ejemplo, mediante medidas espectroscópicas. Los principales factores que influyen en su magnitud son:

- Δ aumenta con la carga del catión. Al pasar de M^{2+} a M^{3+} , para el mismo elemento, normalmente se duplica.
- Δ aumenta al bajar en un grupo, es decir, al pasar de 3d a 4d y a 5d. En estos casos (cationes 4d y 5d) el valor de Δ suele ser tan alto que los compuestos suelen ser siempre de bajo espín.
- Δ depende de la naturaleza del anión. El orden en que producen aumento de Δ se conoce como **serie espectroquímica** (incluyendo moléculas neutras que actúan como ligandos en compuestos de coordinación). Esta serie puede ser muy grande, pero vamos a destacar solo algunos ejemplos:



Halogenuros (campo bajo)

Ligandos unidos por nitrógeno (campo alto)



Enlace (I) – Enlace iónico

Enlace iónico: definición de compuesto de coordinación

En química, un **complejo o compuesto de coordinación**, es una entidad química formada por un ión central (generalmente un catión metálico) rodeado por otras entidades denominadas **ligandos** a través de un enlace coordinado de naturaleza covalente. Dichos ligandos pueden ser iones de signo contrario o moléculas neutras cuya densidad de carga se orienta adecuadamente hacia el ión central siguiendo direcciones privilegiadas que conforman un poliedro de coordinación, que puede ser octaédrico, tetraédrico, plano-cuadrado, cúbico, etc.

