

## ENLACE IÓNICO

Cuando se encuentran dos átomos de electronegatividad muy diferente, esto es, un átomo muy electronegativo (no metálico) y otro muy electropositivo (metálico), se produce la transferencia de uno o varios electrones del elemento menos electronegativo al más electronegativo, transformándose el primero en un catión y el segundo en un anión, de forma que ambos quedarán con 8 electrones en su última capa (estructura de gas noble, estable). El catión y el anión se unen por atracción electrostática (*Recuerda la Ley de Coulomb*), formando un enlace iónico.

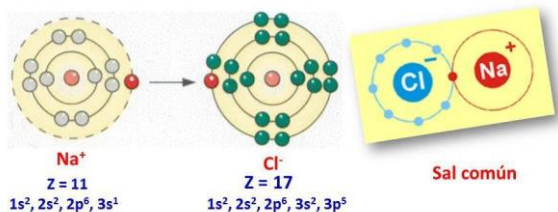
### NaCl

La fórmula unitaria se forma por enlace iónico:

El Na cede un electrón → queda cargado positivamente  $\text{Na}^+$

El Cl gana un electrón → queda cargado negativamente  $\text{Cl}^-$

éstos iones se atraen por fuerzas electrostáticas y forman compuestos iónicos  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$



Ejemplo:

Na:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$   $\text{Na}^+$ :  $1s^2 2s^2 2p^6$

Cl:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$   $\text{Cl}^-$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Puede observarse que ambos iones presentan la estructura del gas noble más cercano.

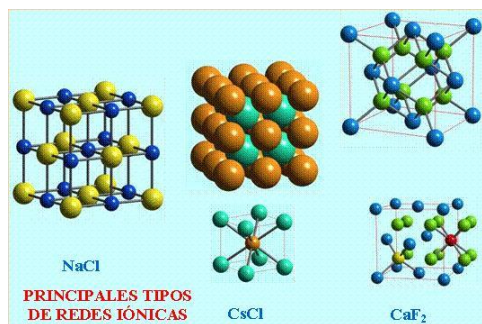
**MUY IMPORTANTE:** En los sólidos formados mediante enlace iónico, conocidos como **sólidos iónicos**, **no existen verdaderas moléculas**, sino estructuras tridimensionales teóricamente infinitas, donde cada ion está rodeado por iones de signo contrario y ejerce una atracción en todas las direcciones del espacio. La fórmula NaCl no representa a una molécula, sino que indica la estequiometría del compuesto, es decir la proporción

de los iones  $\text{Na}^+$  y los iones  $\text{Cl}^-$  que hay en el cristal. No significa que un  $\text{Na}^+$  se une con un  $\text{Cl}^-$ , sino que por cada  $\text{Na}^+$  hay un  $\text{Cl}^-$ .

### Redes cristalinas iónicas. Índice de coordinación.

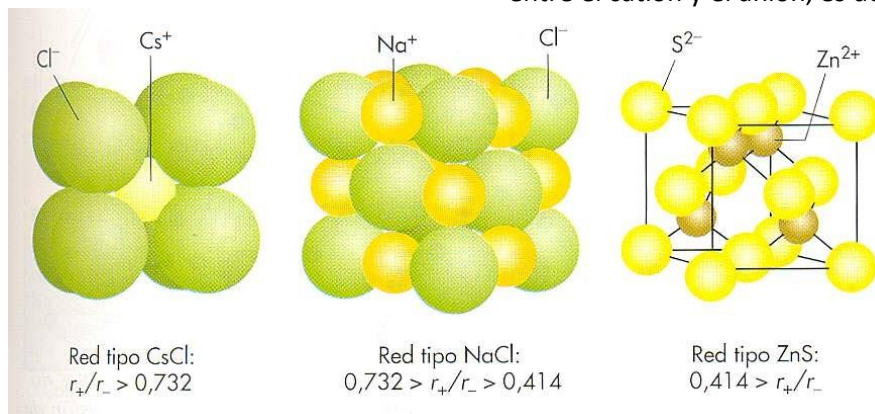
El concepto de cristal en química es distinto al del lenguaje cotidiano, que un químico llamaría vidrio. La definición simple (RAE) de cristal es “*Sólido cuyos átomos y moléculas están regular y repetidamente distribuidos en el espacio*”. Sabemos que los iones se unen por atracción electrostática. Ahora bien, esta atracción se dará en cualquier dirección. Por ejemplo, un ión  $\text{Na}^+$  atraerá a todos los iones  $\text{Cl}^-$  que encuentre a su alrededor, y viceversa. Se trata de un **enlace no direccional** (recordemos que el covalente era direccional).

No se formarán moléculas. Los átomos se disponrán ordenadamente formando una **red iónica**. Esta red estará constituida por miles de millones de aniones y cationes intercalados (siempre en la proporción que indica la fórmula).



Ahora bien, no todas las redes iónicas tienen la misma estructura. La forma dependerá del número de aniones de los que sea capaz de rodearse un catión, (y viceversa). Y esto depende, en última instancia, del tamaño relativo de los iones que se unen. Un catión pequeño, como el  $\text{Na}^+$  (0,95 Å) sólo podrá rodearse de 6 aniones  $\text{Cl}^-$  (1,81 Å), mucho mayores. Sin embargo, un catión  $\text{Cs}^+$  (1,69 Å) puede rodearse de hasta 8 aniones  $\text{Cl}^-$ .

El número de cationes de los que puede rodearse un anión (y viceversa, es el mismo número para la misma sustancia) se denomina **índice de coordinación (IC)**, y depende, como ya hemos dicho, del tamaño relativo entre el catión y el anión, es decir, del cociente.



## Concepto de energía reticular o de red

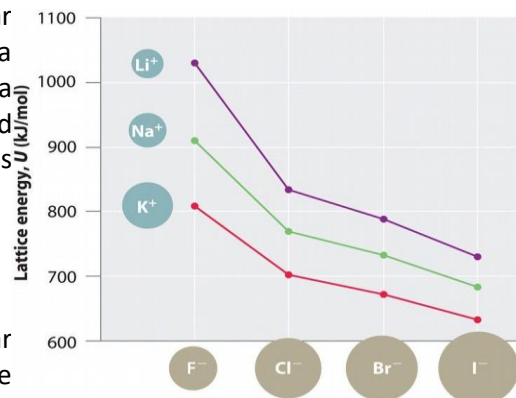
La **energía reticular o energía de red** es la energía requerida para separar completamente un mol de un cristal iónico en sus iones gaseosos. Otra manera de definirla es la energía desprendida al formar un mol de cristal a partir de sus elementos en estado gaseoso. Es una medida de la estabilidad de un cristal iónico, ya que cuanto mayor es, más estable es el cristal, más difícil será romper el cristal.

Se representa por  $E_r$  o  $U$ :

(Si se separa un cristal en sus iones, debo dar energía)

(Si se forma un cristal a partir de sus iones, se desprende energía)

Simplificando mucho podríamos pensar que la energía asociada a formar un cristal sería la energía asociada a formar los iones que lo forman que luego se unirían sin más: la energía de ionización (formar el catión siempre implica aportar energía) y la afinidad electrónica (formar el anión varía según el elemento, aunque libera energía en no metales). Pero si usamos un ejemplo como el NaCl, la energía de ionización Na son 496 kJ/mol (dada por nosotros, positiva), y la AE del Cl son 349 kJ/mol (desprendida, negativa), por lo que teóricamente habría que aportar energía para formarlo ( $496 - 349 = +147$ ), cuando experimentalmente no es así ya que es un proceso que libera energía, por eso no se trata simplemente de formar iones, sino de formar un cristal tridimensional con ellos y hay otros factores.



### Factores de los que depende la energía de red, y cálculo teórico

La energía de red se representa con la letra  $U$ , y depende cualitativamente (Coulomb / Born-Landé) de:

- Radio de los iones: si el radio es mayor, disminuirá  $U$  ya que estarán más lejos y se atraerán menos.
- Carga de los iones: si la carga es mayor, aumentará  $U$ , ya que se atraerán más.
- Tipo de red / número de coordinación: no hay solamente atracciones entre iones de carga opuesta adyacentes, sino también atracción y repulsión entre iones que no son totalmente adyacentes. Esta dependencia, asumiendo un cristal tridimensional indefinido, se refleja en una suma infinita de términos que convergen a un valor, la constante de Madelung ( $M$ ), que depende de la geometría de la red.

Ecuación de Born-Landé para calcular la Energía Reticular  $U$ :

$$U_r = - \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2 \cdot N_A \cdot A}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$Z_1$  y  $Z_2$ : cargas del catión y del anión en valor absoluto

$e$ : carga del electrón

$N_A$ : número de Avogadro

$A$ : constante de Madelung

$n$ : coeficiente de Born o factor de compresibilidad

Nunca nos van a pedir que la calculemos.

Pero sí nos puede servir para comparar la estabilidad de dos compuestos iónicos, cuanto mayor es, más estable es el cristal. Prescindiendo de las constantes, la  $U_r$  en valor absoluto es directamente proporcional al producto de las cargas de los iones (en valor absoluto) e inversamente proporcional a la distancia que los separa.

$U_r \propto Z_1 \cdot Z_2 / d_0$  Así, basta observar la relación carga-radio

Recordar que la  $U_r$  lleva signo - cuando se forma el cristal ( $E$  desprendida) y signo + cuando se rompe el cristal ( $E$  aportada)

**Efecto de la distancia internuclear.** Cuanto más grande sea la distancia entre los iones, menor será la **energía reticular** y menos estable será el cristal iónico formado. Por el contrario, cuanto más pequeños sean los iones y, por tanto, más se aproximen, mayor será la energía reticular. Por ejemplo, si comparamos la energía reticular para dos compuestos en los que sólo cambia el tamaño del anión, tenemos:

Energía reticular del cloruro sódico, NaCl = -767 kJ/mol

Energía reticular del fluoruro sódico, NaF = -910 kJ/mol,

Al ser negativas, indica que se desprende, se desprende más  $U$  en el caso del NaF que en el NaCl, en valor absoluto

$U(\text{NaF}) > U(\text{NaCl})$ ; ya que el  $\text{Na}^+$  está en los dos, decidirá el anión,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{F}^-$ , y como el  $r(\text{F}^-) < r(\text{Cl}^-)$ ,  $U(\text{NaF}) > U(\text{NaCl})$

Vemos que el fluoruro sódico, cuyos iones están más próximos entre sí porque el fluoruro es más pequeño que el cloruro (puedes revisar si quieres la variación periódica del radio atómico) tiene una **energía reticular** mayor que el cloruro sódico (desprende más energía al formarse) y por tanto es más estable.

**Efecto del producto de cargas.** Cuanto mayor es el producto de cargas, mayor es la **energía reticular** desprendida y mayor la estabilidad de la red. Si comparamos dos compuestos en los que cambia la carga del catión, tendremos:

Energía reticular del cloruro sódico, NaCl (producto de cargas en valor absoluto:  $1 \cdot 1 = 1$ ) = -767 kJ/mol

Energía reticular del cloruro de magnesio, MgCl<sub>2</sub> (producto de cargas en valor absoluto:  $2 \cdot 1 = 2$ ) = -2326 kJ/mol

Por tanto, cuanto mayor es la carga de los iones, más grande es la fuerza de atracción electrostática entre los mismos y por ello es mayor la energía reticular.

A mayor **energía reticular** de un compuesto, más difícil será fundirlo, evaporarlo o rayarlo.

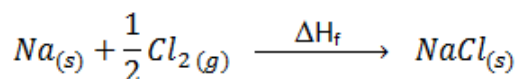
### Cálculo práctico de la energía de red. Ciclo de Born-Haber

Aunque aún no hayáis dado la termoquímica, se llama entalpía  $\Delta H$  de una reacción al calor o energía desprendida o absorbida para que se produzca, se mide en kJ/mol. Sabemos que la entalpía es una función de estado. Por tanto, su variación en cualquier proceso sólo depende de los estados inicial y final. No importa el camino. Podemos suponer un proceso teórico para calcular la entalpía de formación de un cristal iónico a partir de los elementos en estado estándar o natural. Este proceso fue propuesto en 1919 por **Max Born** y **Fritz Haber**, y se conoce como ciclo de Born-Haber. Lo veremos aplicado a la formación del cloruro de sodio NaCl.

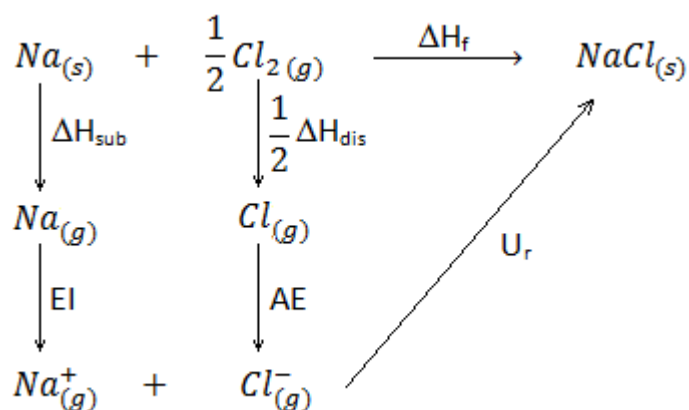
Aplicando la Ley de Hess (no importa que aún no la sepáis), se puede calcular indirectamente la energía reticular o de red  $U_r$ .

Este ciclo se basa, por así decirlo, en desglosar el proceso global en un conjunto de procesos parciales.

La reacción química global que tendrá lugar para la formación del compuesto iónico, será aquella en la que se parte de las sustancias más estables en la naturaleza (a temperatura ambiente) para los elementos que forman la red cristalina. Siguiendo con el ejemplo del NaCl, la forma más estable del sodio puro en la naturaleza es el sodio metálico, sólido, Na(s). Para el cloro, la forma más estable es el cloro gaseoso diatómico, Cl<sub>2(g)</sub>. La reacción será:



Esta es la reacción directa de formación del NaCl(s) que tiene una entalpía de formación  $\Delta H_f$  que por medio de un camino indirecto, podemos desglosarla en otras reacciones



$\Delta H_{sub}$ : entalpía de sublimación del sodio. (*Sublimación: paso de sólido a gas*). Como inicialmente tenemos el sodio en estado sólido, y en la ecuación de la energía reticular aparece en estado gaseoso y catiónico, debemos aportar dicha energía de sublimación para pasarlo de sólido a gas. Es una energía aportada por nosotros.

**EI**: energía de ionización del sodio. Una vez que se halla en estado vapor, el sodio debe ionizarse, lo cual implica perder un electrón para quedar como catión sodio. Es una energía aportada por nosotros.

#### Y así, ya tenemos formado el Na<sup>+</sup>(g)

$\Delta H_{dis}$ : entalpía de disociación del cloro. Puesto que el cloro se halla en forma gaseosa pero diatómica, deben romperse las moléculas de Cl<sub>2</sub> para tener átomos gaseosos independientes. Puesto que tenemos 1/2 mol de Cl<sub>2</sub>, debemos poner también 1/2 delante de dicha entalpía (sólo necesitaremos la mitad, ya que esta energía vendrá dada en kJ/mol). Es una energía aportada por nosotros.

**AE:** afinidad electrónica del cloro. Una vez que el cloro se ha dissociado y se halla como átomos individuales, pero neutros, deben captar un electrón para quedar como aniones cloro, desprendiendo una energía que conocemos como afinidad electrónica. Es una energía desprendida.

**Y así, ya tenemos formado el Cl<sup>-</sup>(g)**

Una vez tenemos los iones **Na<sup>+</sup>(g)** y **Cl<sup>-</sup>(g)**, **forman directamente el NaCl(s)**, desprendiéndose la energía reticular **U**

Así, finalmente, a partir del Ciclo de Born-Haber podemos plantear una ecuación, ya que la energía del proceso global,  $\Delta H_f$ , es igual a la suma de las energías de todos los procesos parciales implicados:

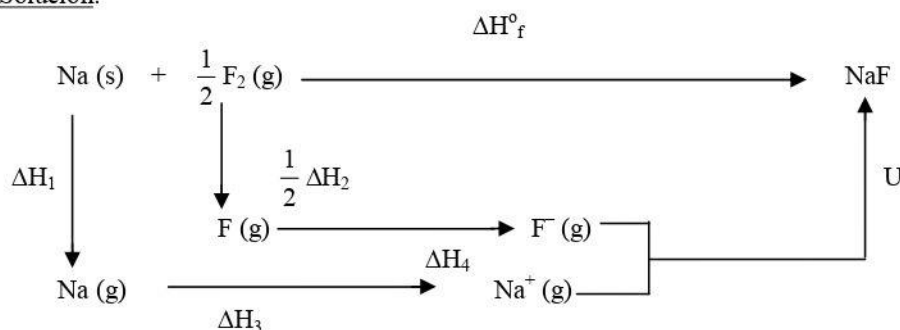
$$\Delta H_f = U_r + \Delta H_{sub} + EI + \frac{1}{2} \Delta H_{dis} + AE$$

$$U_r = \Delta H_f - \Delta H_{sub} - EI - \frac{1}{2} \Delta H_{dis} - AE$$

**Ejemplo**

**Dibuja el ciclo de Born-Haber y calcula la energía de red del NaF (s) a partir de los siguientes datos: entalpía estándar de formación del NaF (s) igual a  $-573,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; entalpía de sublimación del Na (s) igual a  $107,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; entalpía de disociación de F<sub>2</sub> (g) igual a  $159,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; energía de ionización del Na (s) igual a  $495,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; afinidad electrónica del F (g) igual a  $-328 \text{ kJ mol}^{-1}$  (ya la han puesto negativa, desprendida)**

Solución:



La energía reticular se obtiene despejándola de la ecuación:

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_s^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_d^\circ + \Delta H_{ioniza}^\circ + \Delta H_{afini}^\circ + \Delta H_{red} \Rightarrow \Delta H_{red} = \Delta H_f^\circ - (\Delta H_s^\circ + \frac{1}{2} \Delta H_d^\circ + \Delta H_{ioniza}^\circ + \Delta H_{afini}^\circ) = -573,6 - 107,3 - 79,5 - 495,8 + 328 = -928,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Resultado:  $\Delta H_{red} = -928,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .**

**Factores que afectan a la fortaleza del enlace iónico.**

**La energía reticular o de red** es una medida de la estabilidad del cristal iónico, y cuanto mayor sea más difícil será romper el cristal o fundirlo (mayor  $T_{fus}$ ), más compacta será la red cristalina.

**Cargas iónicas.** Un compuesto iónico es más estable cuanto menor sea la carga de sus iones.

**Tamaño de los iones.** Un compuesto iónico es más estable cuanto más compacta sea la red cristalina y, por tanto, cuanto más parecidos sean el tamaño del anión y del catión. Teniendo en cuenta que los cationes son de menor tamaño que los átomos correspondientes, y los aniones, de mayor tamaño, se puede afirmar que un compuesto iónico será más estable cuanto mayor sea el catión y menor sea el anión.

**Diferencia de electronegatividades.** Un compuesto iónico será más estable cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividades entre los átomos de partida.

**Propiedades de los compuestos iónicos.**

La fuerza electrostática que mantiene unidos los iones es bastante intensa. Esto confiere a los compuestos iónicos las siguientes propiedades:

No forman moléculas, sino redes cristalinas tridimensionales.

Tienen elevados puntos de fusión  $T_f$  y ebullición  $T_e$ .

Son sólidos a temperatura ambiente. (asociado a  $T_f$  y  $T_e$ , la energía reticular es alta)

Son duros (alta resistencia a ser rallados), pero quebradizos (frágiles).

En estado sólido son aislantes del calor y la corriente eléctrica, pero sí conducen la corriente fundidos o en disolución.

La mayoría *son solubles en disolventes polares*, como el agua, pero son insolubles en disolventes apolares (aceite, gasolina)

Ejemplos de compuestos iónicos: sales, óxidos de metales, hidróxidos.

**PAU**

No ha salido nada del enlace iónico en los últimos años, al menos desde 2017. Buscaré de antes.