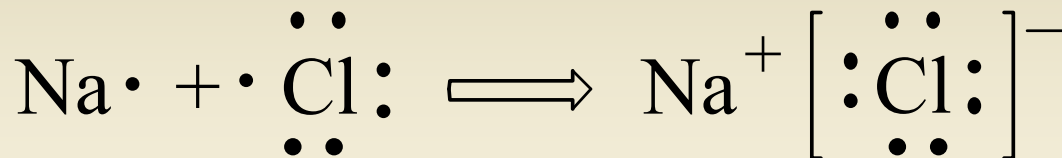
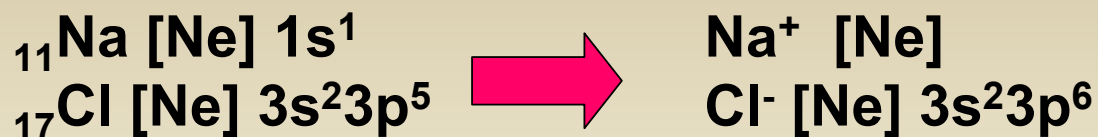
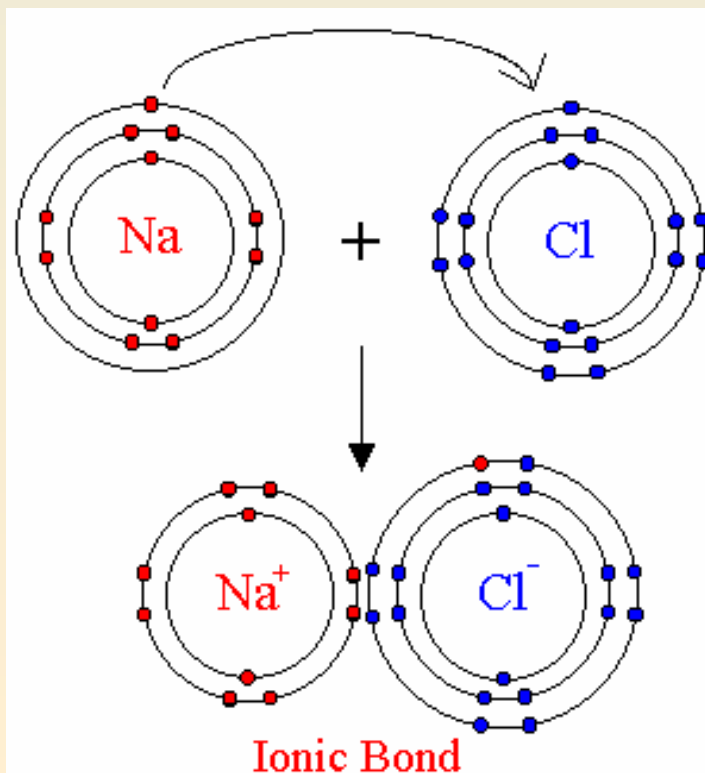


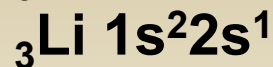
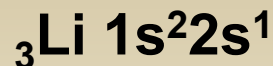
ENLACE QUÍMICO(II). ENLACE IÓNICO



NaCl sólido blanco
p.f = 801°C

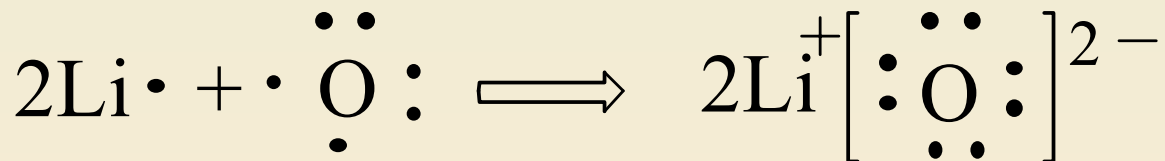


Ejemplo 2 $4\text{Li(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \Rightarrow 2\text{Li}_2\text{O(s)}$ P.f= 1700°C

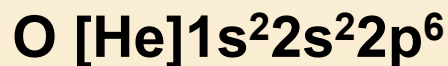
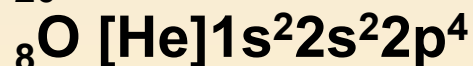


Representación compacta: $\text{O} + 2e^- \Rightarrow \text{O}^{2-}$ y $2\text{Li} \Rightarrow 2\text{Li}^+ + 2e^-$

Fórmulas de puntos de Lewis:



Ejemplo 3 $2\text{Ca(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \Rightarrow \text{CaO(s)}$ p.f = 2580°C.



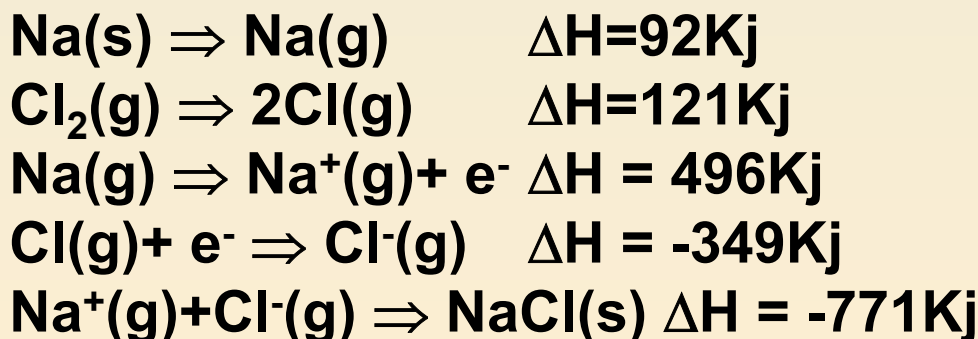
$$F \approx \frac{Q_1 Q_2}{d^2}$$

Formación de sólidos iónicos.

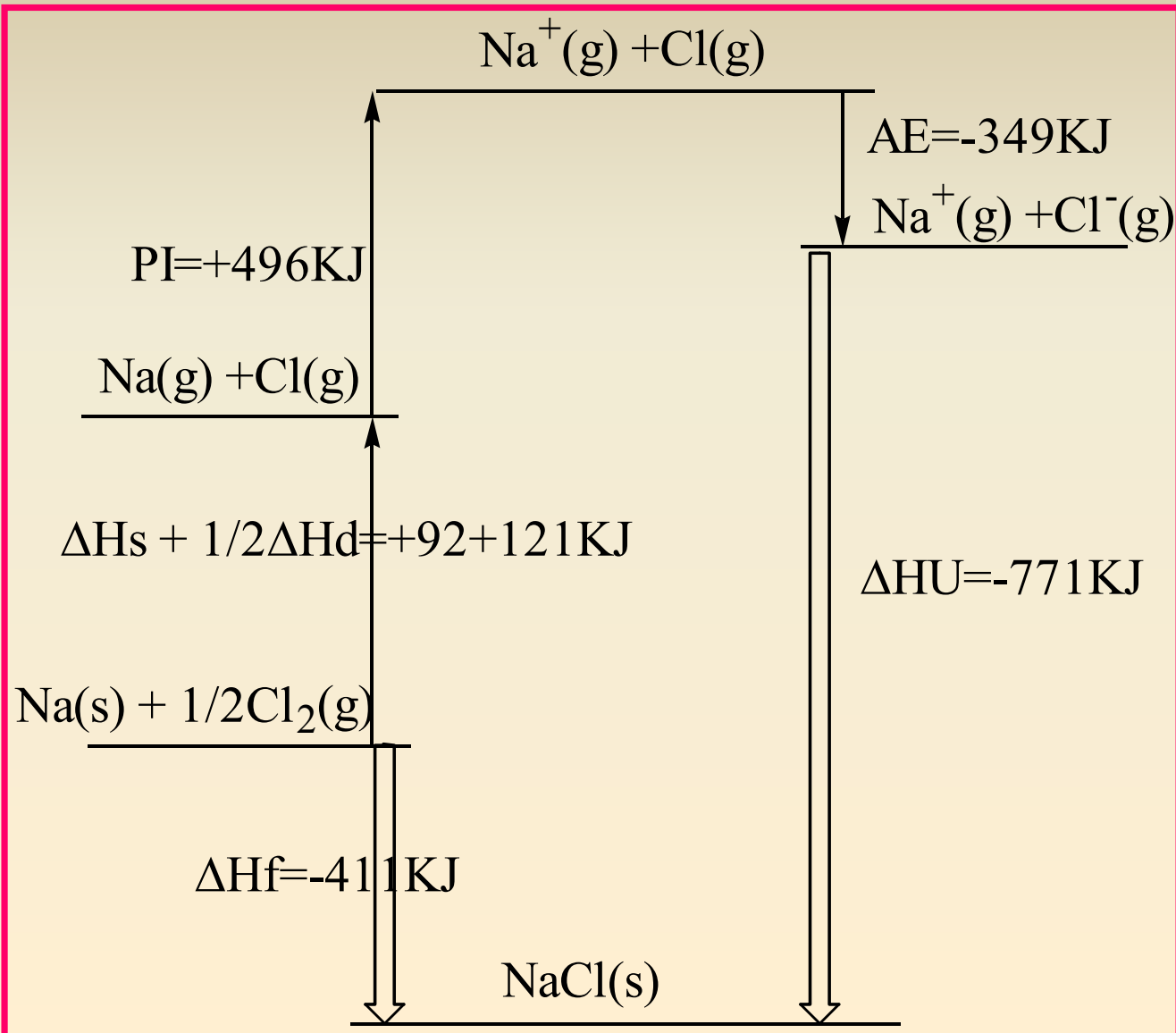
Entalpía de red.

- 1.- $\text{Na(s)} \Rightarrow \text{Na(g)} \quad \Delta H = 92 \text{Kj}$
- 2.- $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{Cl(g)} \quad \Delta H = 121 \text{Kj}$
- 3.- $\text{Na(g)} \Rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^- \quad \Delta H = 496 \text{Kj}$
- 4.- $\text{Cl(g)} + \text{e}^- \Rightarrow \text{Cl}^-(\text{g}) \quad \Delta H = -349 \text{Kj}$
- 5.- $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \Rightarrow \text{NaCl(s)} \quad \Delta H = -771 \text{Kj}$

Hasta ahora: $496 - 349 = 147 \text{Kj}$

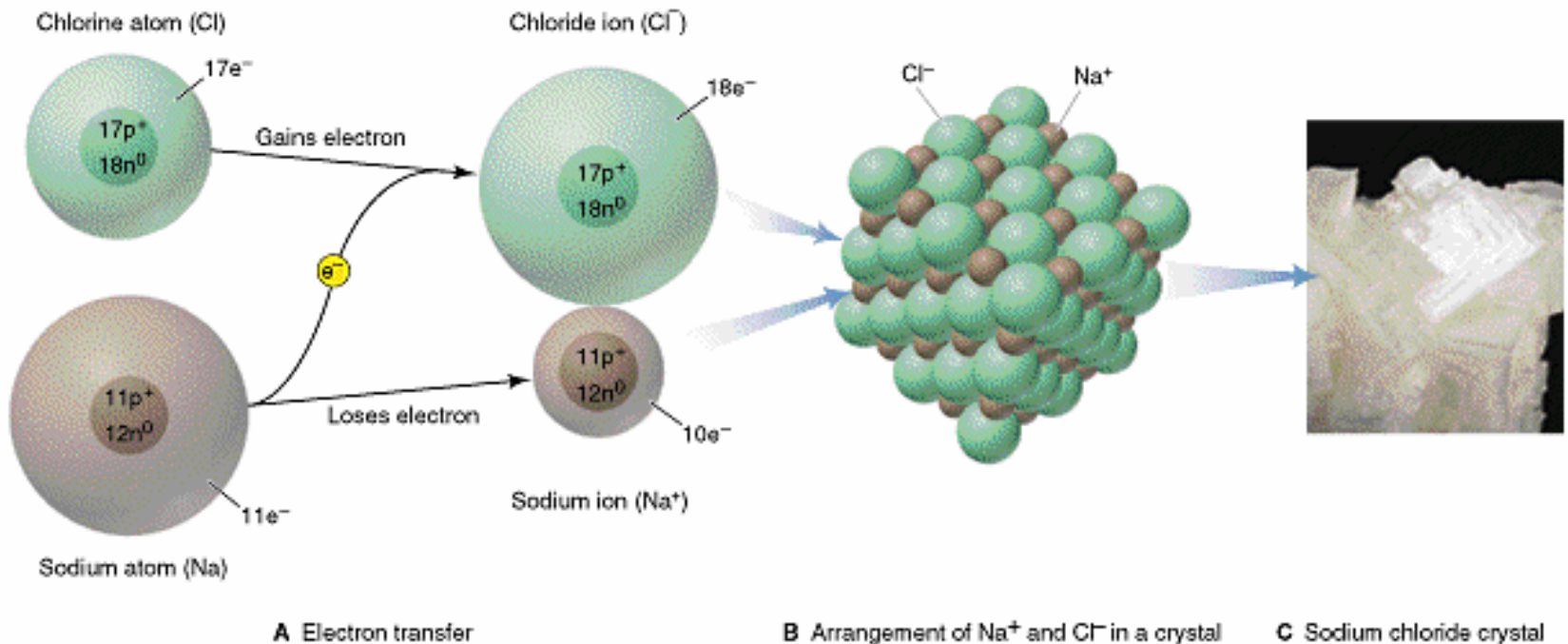


Gráficamente



Se denomina **número de coordinación** al número de vecinos más próximos que tiene un átomo o ion dado

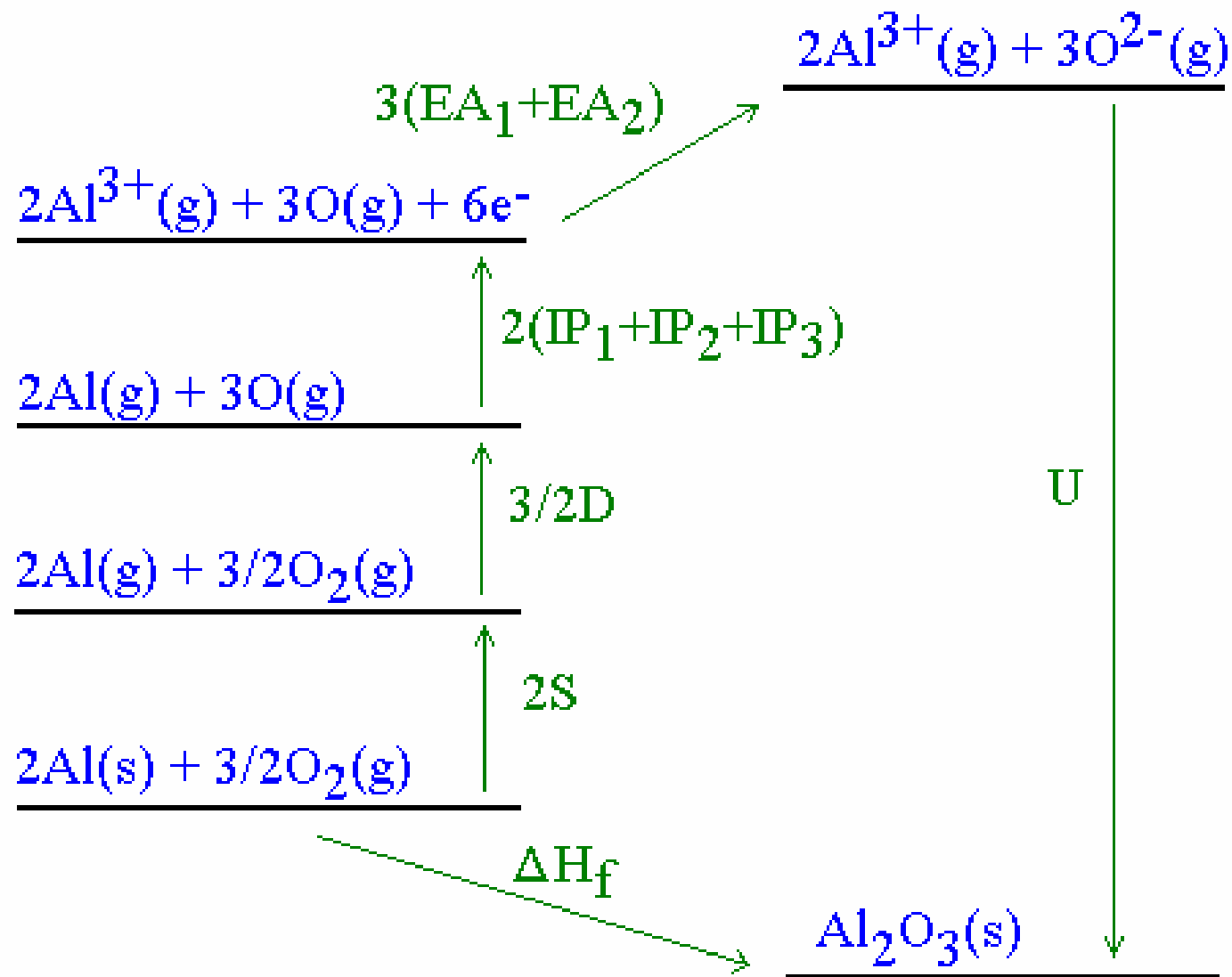
Entalpía de red: . Se define como la entalpia correspondiente al proceso de ruptura de la red para dar iones gaseosos



CICLO DE BORN-HABER

Paso 1. entalpía de sublimación	ΔH_s
Paso 2. Entalpía de disociación	ΔH_d
Paso 3. Potencial de Ionización	PI
Paso 4. Afinidad electrónica	AE
Paso 5. Entalpía de red	ΔH_U
Paso 6. Entalpía de formación	ΔH_f

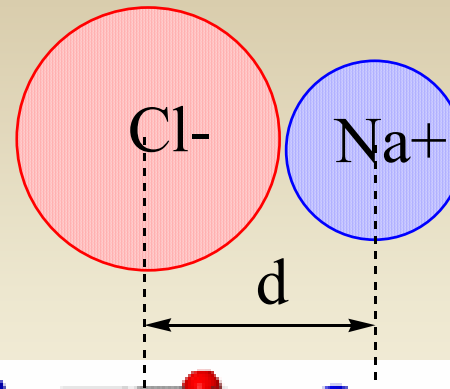
$$\Delta H_f = \Delta H_s + \frac{1}{2} \Delta H_d + PI + AE + \Delta H_U$$



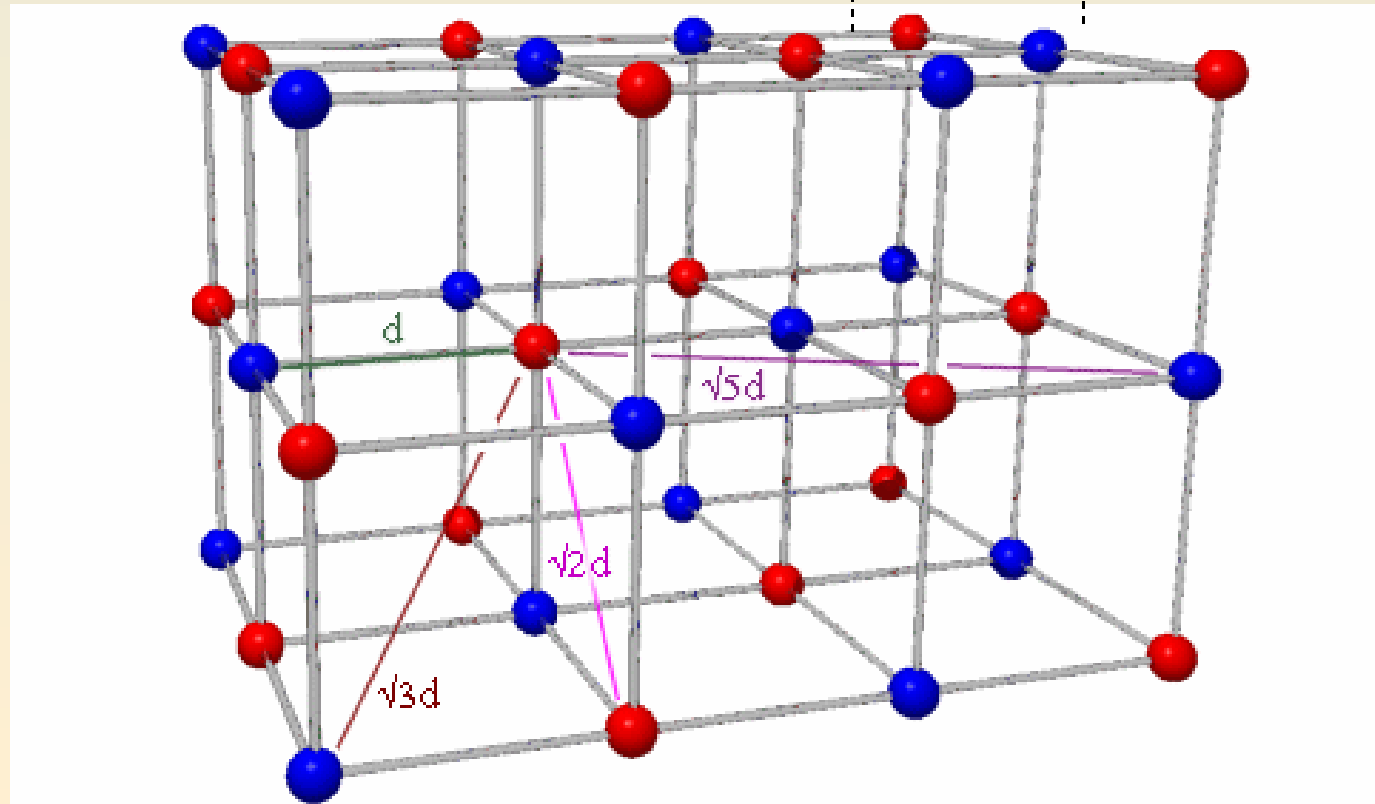
Ecuación de Born-Lande

Energía de atracción

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_+ Z_-}{d}$$

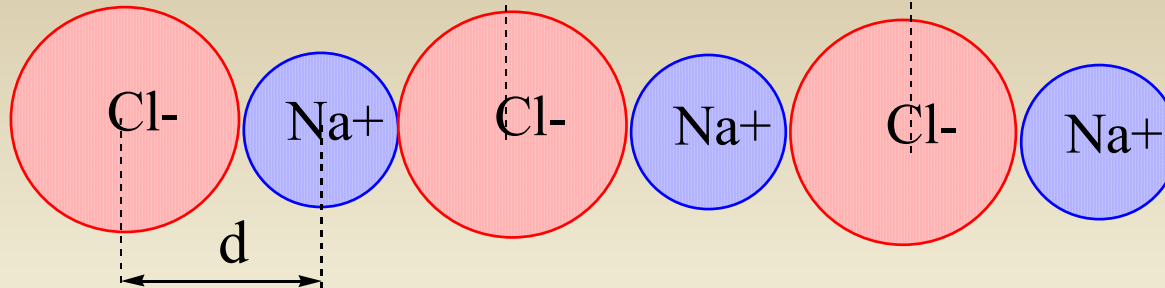


Red de NaCl



Red teórica

Unidimensional



$$E_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z_+Z_-e^2}{d} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z_+Z_-e^2}{2d} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z_+Z_-e^2}{3d} \dots$$

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z_+Z_-e^2}{d} \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} \dots \right]$$

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Z_+Z_-e^2}{d} \times \ln 2$$

la energía de la red será: $2 \times \ln 2 = 1,386$ veces la del par iónico

CONSTANTE DE MADELUNG

Structure	M
NaCl	1.74756
CsCl	1.76267
ZnS (blende)	1.63806
ZnS (wurtzite)	1.64132
CaF ₂	5.03878
TiO ₂	4.816
CDI ₂	4.710
Al ₂ O ₃	25.242

La formula general para un mol de iones será:

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{NMZ_+Z_-e^2}{d}$$

Energía de repulsión:

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{NB}{d^n}$$

Energía total de red

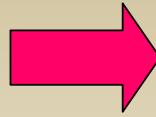
FACTOR DE LANDE

Ion Configuration	n
He	5
Ne	7
Ar	9
Kr	10
Xe	12

$$U = E_{Coulomb} + E_{Repulsión} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{NMZ_+Z_-e^2}{d} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{NB}{d^n}$$

$$U = E_{Coulomb} + E_{Repulsión} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{NMZ_+Z_-e^2}{d} + \frac{NB}{d^n} \right]$$

En equilibrio $d=d_o$



$$\frac{dU}{dd} = 0$$

$$\frac{dU}{dd_o} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{NMZ_+Z_-e^2}{d_o^2} + \frac{NB}{d_o^{n+1}} \right] = 0$$

$$B = \frac{NMZ_+Z_-e^2d_o^{n-1}}{4\pi\epsilon_0n}$$

$$U = \frac{NMZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0d_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Influencia de la entapia de red en las propiedades físicas de los compuestos iónicos

Variación del radio de X⁻ y del punto de fusión para NaX (haluros de sodio)

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Radio del anión Å	1,36	1,81	1,95	2,161
Punto de fusión °C	990	801	755	651

The trends in this table can be understood in terms of Coulomb's law, $E_{Coulomb} = k \frac{Q_1 Q_2}{d}$

- Large ionic charges (large Q_1, Q_2) increase $E_{Coulomb}$.
- Small ionic size (small d) increase $E_{Coulomb}$.

$MgCl_2 > NaCl$ (effect of larger charges)

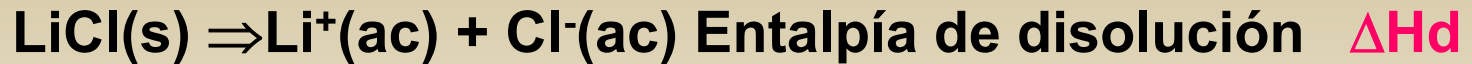
$LiF > LiCl > LiI$ (effect of smaller ionic size)

Comparing ionic lattice energies

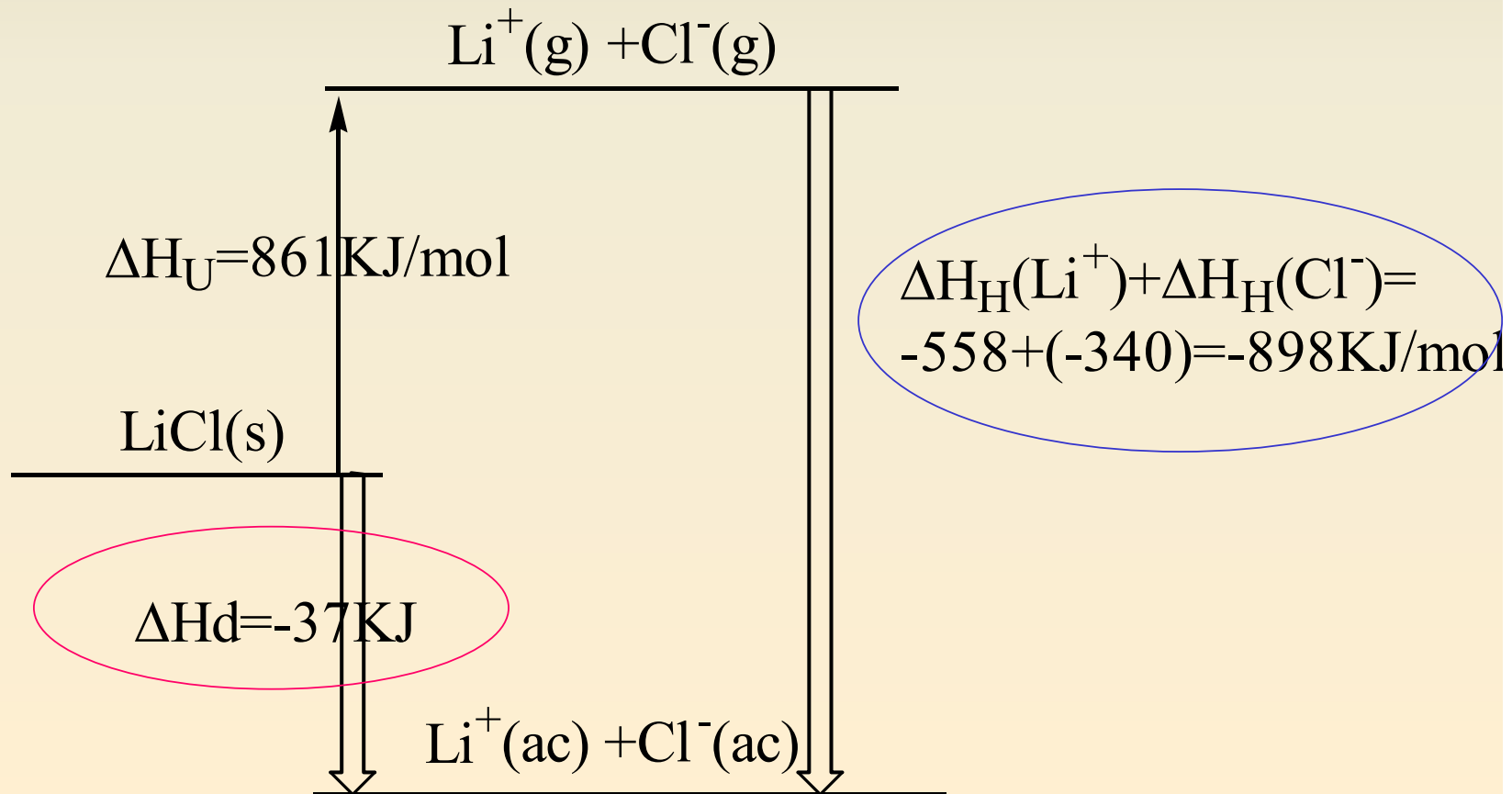
Lattice Energies for Some Ionic Compounds

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		

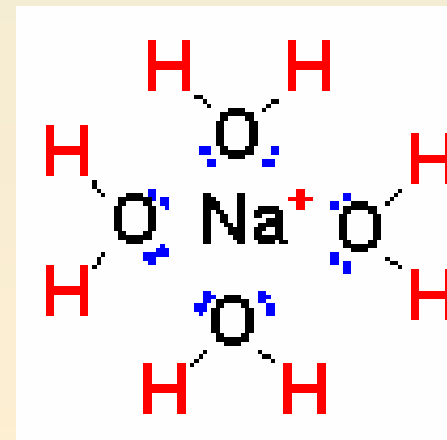
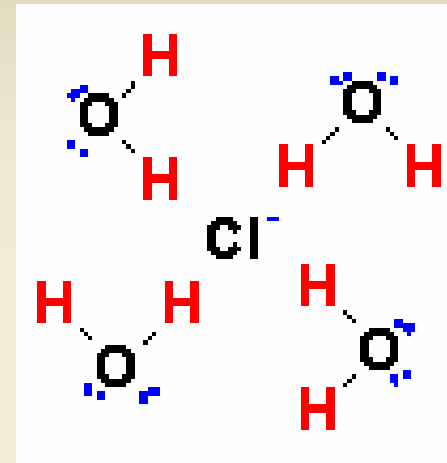
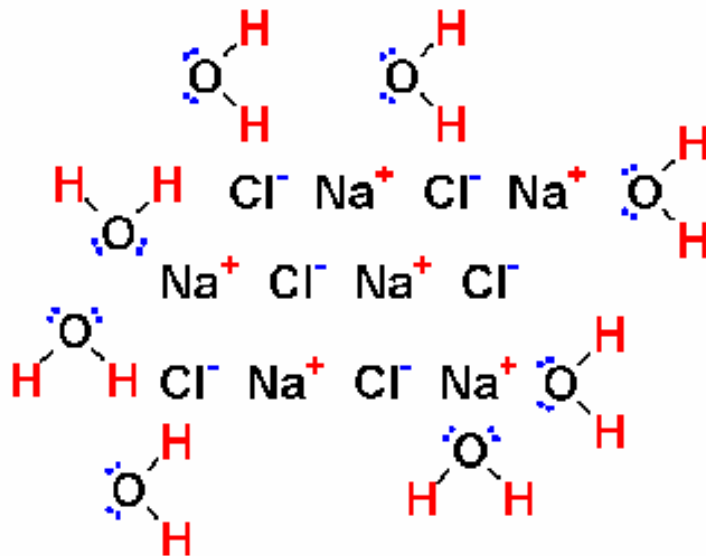
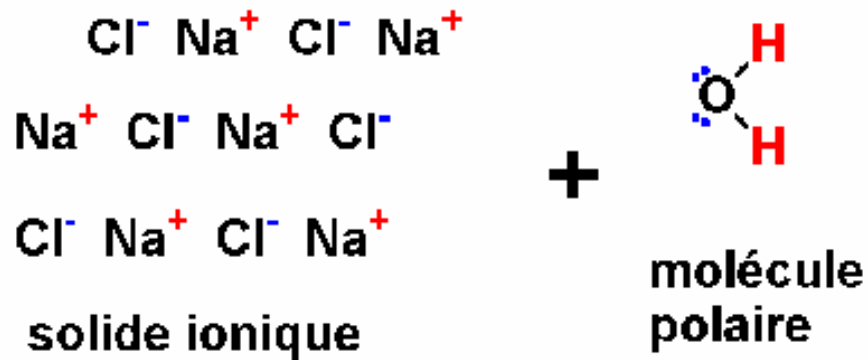
Solubilidad: Hidratación



ΔH_d es la entalpía del proceso de disolución de un sólido iónico



Solubilité: Hydratation



Entalpías de hidratación en KJ/mol de algunos iones

Ion	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-	I^-	Li^+	Be^{2+}	Al^{3+}
ΔH_h	-558	-444	-361	-340	-309	-296	-558	-1435	-2537

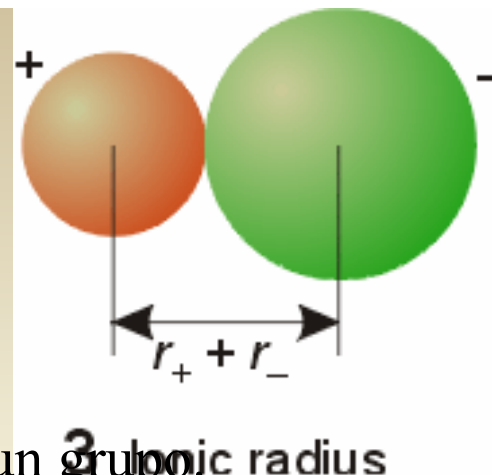
Ej. Variación de la solubilidad de algunos haluros alcalinos

	LiF	LiCl	LiBr	NaCl	KCl	RbCl
Entalpía de hidratación KJ/mol	-1041	-898	-867	-783	-701	-675
Entalpía de red	1046	861	818	787	717	692
Entalpía de disolución	5	-37	-49	4	16	17
Solubilidad mol/l	0,06	14	10	5,4	4,2	6,0

Otras propiedades

- **Sólidos iónicos son duros y quebradizos**
- **Conductividad eléctrica: En estado sólido aislante**
Conductores de segunda especie en disolución

RADIO IONICO



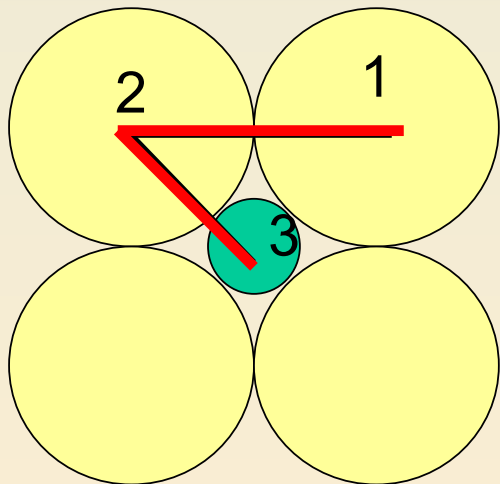
- Los radios ionicos aumentan al bajar en un grupo.
 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$
- Los radios de los iones de la misma carga disminuyen a lo largo de un período $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ $\text{Ca}^{2+} > \text{Ti}^{2+} > \text{V}^{2+}$
- Para iones isoelectronicos los aniones son mayores que los cationes, a medida que aumenta la carga nuclear el tamaño disminuye
 $\text{O}^{2-} > \text{F}^- > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$
- Cuando un ion puede encontrarse con entornos con indices de coordinación diferentes su radio aumenta a medida que lo hace el indice de coordinación. $4 < 6 < 8 < 10 < 12$
- Para un número de coordinación dado el radio iónico disminuye al aumentar el estado de oxidación. $\text{Cr}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cr}^{6+}$

METODOS DE DETERMINACIÓN DE RADIOS IONICOS

Mediante RayosX se puede medir la distancia d_{12} y la distancia d_{23} .

Puesto que $d_{12} = 2r_A$ $r_A = d_{12}/2$

La distancia I-I es el doble del radio del anión.



$$d_{23} = r_A + r_C = \frac{d_{12}}{2} + r_C$$

$$r_C = d_{23} - \frac{d_{12}}{2}$$

Medidas experimentales de MI y de LiX permite calcular los radio de los cationes M^+ y de los aniones X^- respectivamente.

Pauling parte del estudio de estructuras del tipo:



Combinaciones entre un catión y un anión isoelectrónicos con un gas noble.

Na⁺	F⁻	isoelectronicos con Ne
K⁺	Cl⁻	isoelectronicos con Ar
Rb⁺	Br⁻	isoelectronicos con Kr
Cs⁺	I⁻	isoelectronicos con Xe

$$Z_{\text{efectiva}} = Z - S$$

$$r = \frac{C}{Z_{\text{ef}}}$$

C = una constante de proporcionalidad igual para iones isoelectrónicos

$$d = r_A + r_C = \frac{C}{Z_{\text{efAnión}}} + \frac{C}{Z_{\text{efCatión}}}$$

$$C[Z_{\text{efAnión}} + Z_{\text{efCatión}}] = d \times Z_{\text{efAnión}} \times Z_{\text{efCatión}}$$

$$C = \frac{d \times Z_{\text{efAnión}} \times Z_{\text{efCatión}}}{Z_{\text{efAnión}} + Z_{\text{efCatión}}}$$

RADIOS IÓNICOS

Anion radii (6-coordinate) (pm)

Elem.	Rad.	Elem.	Rad.
Cl (-1)	167	O (-2)	126
Br (-1)	182	S (-2)	170
F (-1) 119		Se (-2)	184
I (-1) 206		Te (-2)	207

A.4.1 Cation radii (6-coordinate) (pm)

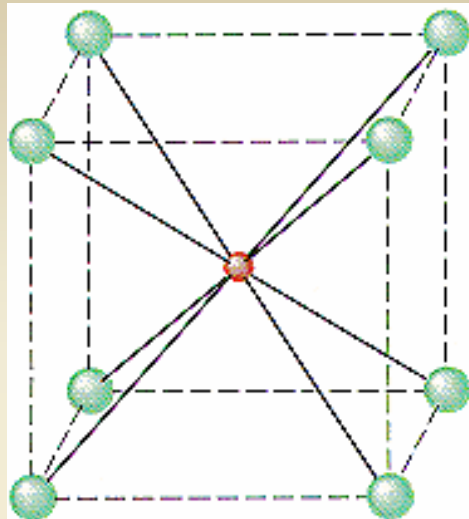
Radii are quoted for common oxidation states up to +3 (4 for Hf, Th, Ti, U, and Zr).

Elem.	Rad.	Elem.	Rad.	Elem.	Rad.	Elem.	Rad.
Ag(+1)	129	Er(+3)	103.0	Mn(+3)	72/78.5*	Ta(+3)	86
Al(+3)	67.5	Eu(+2)	131	Mo(+3)	83	Tb(+3)	106.3
Au(+1)	151	Eu(+3)	108.7	Na(+1)	116	Th(+4)	108
Au(+3)	99	Fe(+2)	75/92.0*	Nb(+3)	86	Ti(+2)	100
Ba(+2)	149	Fe(+3)	69/78.5*	Nd(+3)	112.3	Ti(+3)	81.0
Be(+2)	59	Ga(+3)	76.0	Ni(+2)	83.0	Ti(+4)	74.5
Bi(+3)	117	Gd(+3)	107.8	Pb(+2)	133	Tl(+1)	164
Ca(+2)	114	Hf(+4)	85	Pd(+2)	100	Tl(+3)	102.5
Cd(+2)	109	Hg(+1)	133	Pm(+3)	111	Tm(+3)	102.0
Ce(+3)	115	Hg(+2)	116	Pr(+3)	113	U(+3)	116.5
Ce(+4)	101	Ho(+3)	104.1	Pt(+2)	94	U(+4)	103
Co(+2)	79/88.5*	In(+3)	94.0	Rb(+1)	166	V(+2)	93
Co(+3)	68.5/75*	Ir(+3)	82	Rh(+3)	80.5	V(+3)	78.0
Cr(+2)	87/94*	K(+1)	152	Ru(+3)	82	Y(+3)	104.0
Cr(+3)	75.5	La(+3)	117.2	Sb(+3)	90	Yb(+2)	116
Cs(+1)	181	Li(+1)	90	Sc(+3)	88.5	Yb(+3)	100.8
Cu(+1)	91	Lu(+3)	100.1	Sm(+3)	109.8	Zn(+2)	88.0
Cu(+2)	87	Mg(+2)	86.0	Sr(+2)	132	Zr(+4)	86
Dy(+3)	105.2	Mn(+2)	81/97.0*				

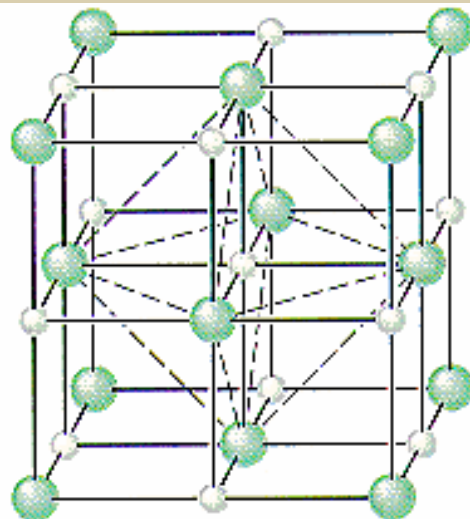
* Low spin and high spin values (section 8.2.3) **Source:**

Shannon, R.D. (1976) 'Revised effective ionic radii in halides and chalcogenides', *Acta Cryst.* **A32**, 751. This includes further oxidation states and coordination numbers.

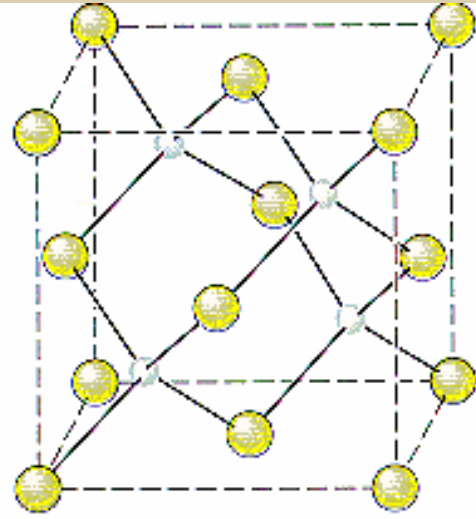
REDES IONICAS



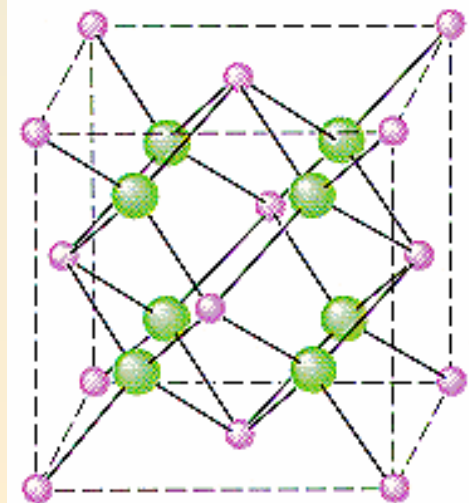
CsCl



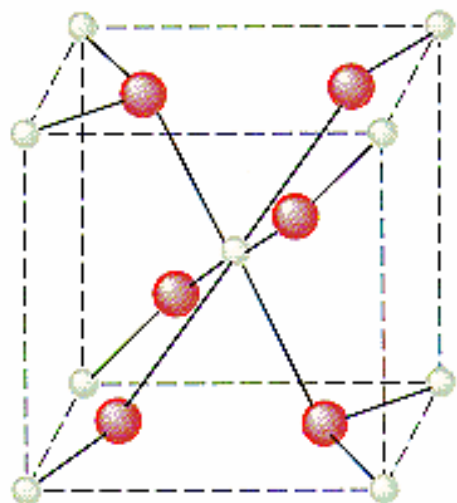
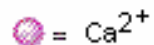
NaCl



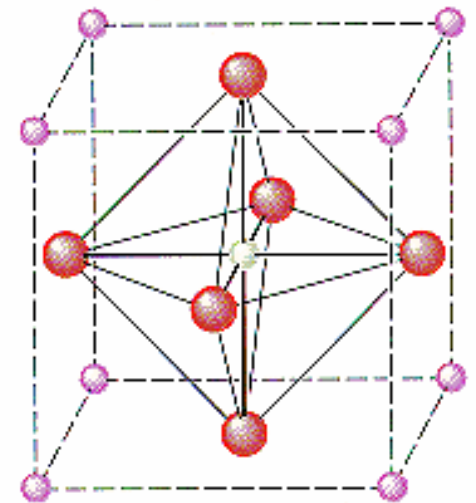
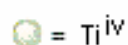
Zinc blende (cubic ZnS)



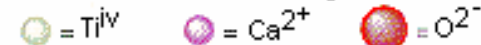
Fluorite (CaF_2)



Rutile (TiO_2)

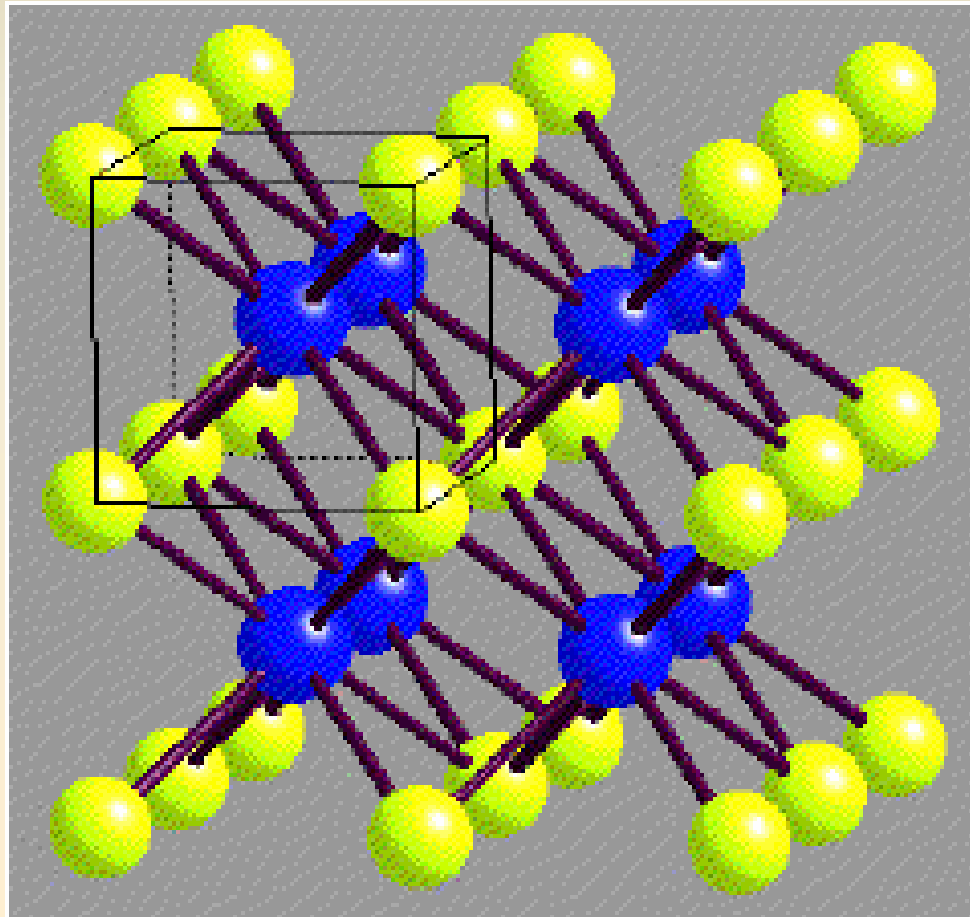


Perovskite (CaTiO_3)



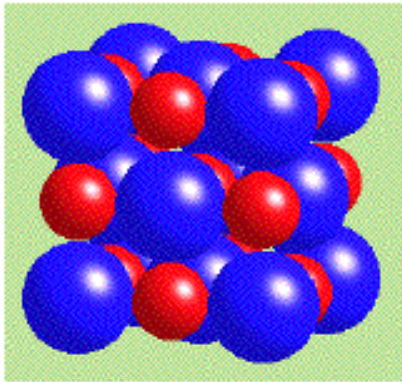
RED CÚBICA CENTRADA EN EL CUERPO O RED DEL CLORURO DE CESIO. CsCl

Indice de coordinación 8

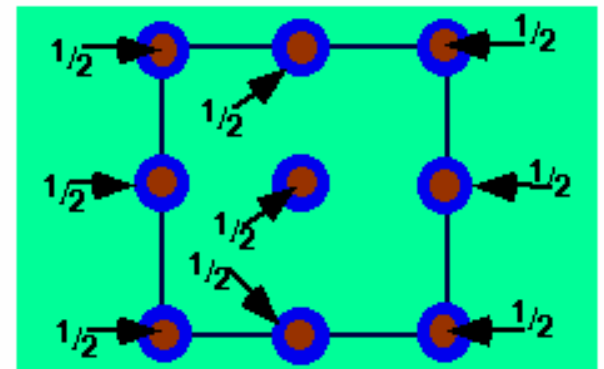
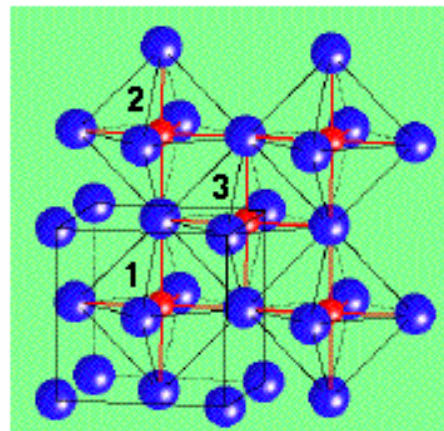
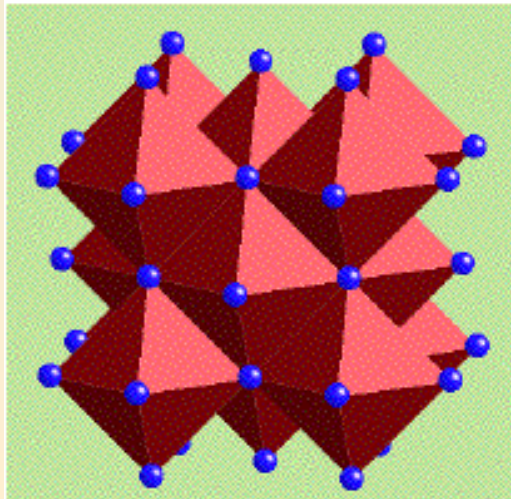
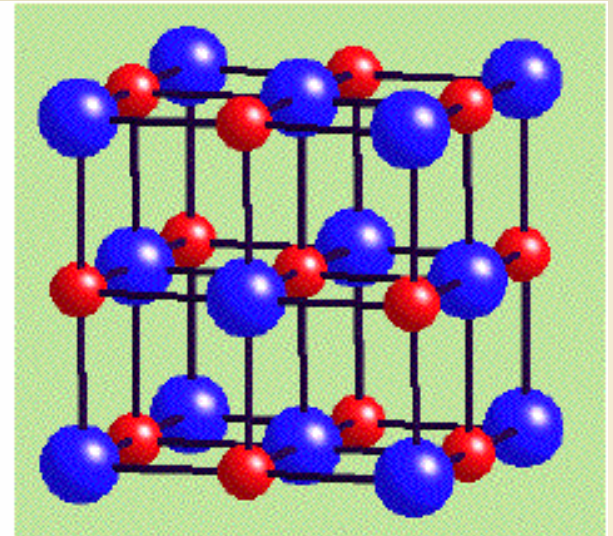


RED CÚBICA CENTRADA EN LAS CARAS O RED DEL CLORURO DE SODIO. NaCl

índice de coordinación es 6.

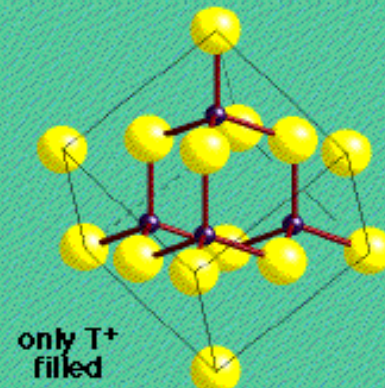
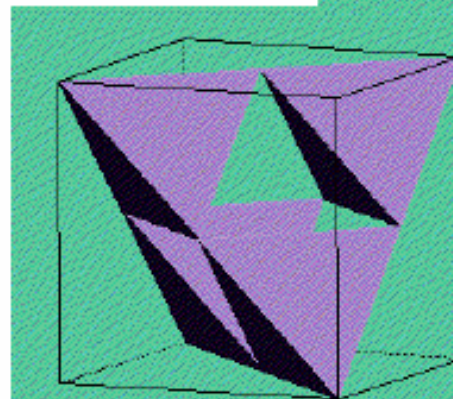
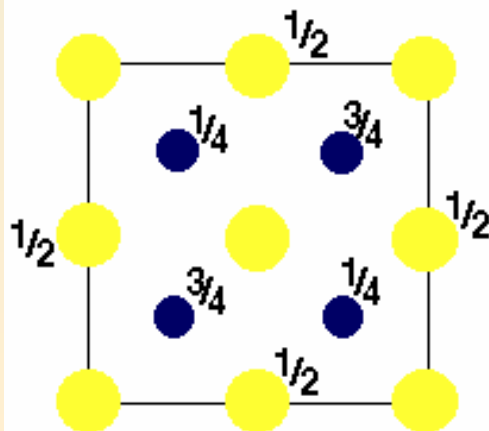
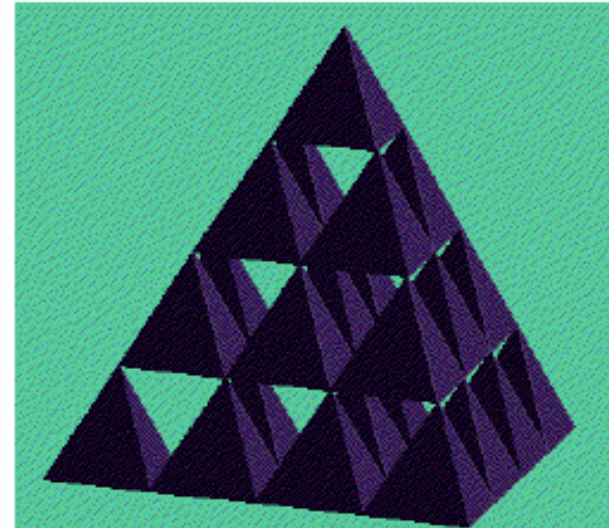
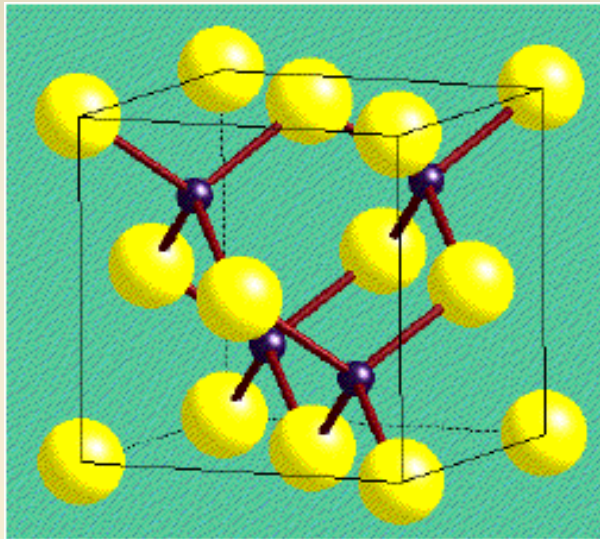


NaCl
Rock Salt
(Halite)



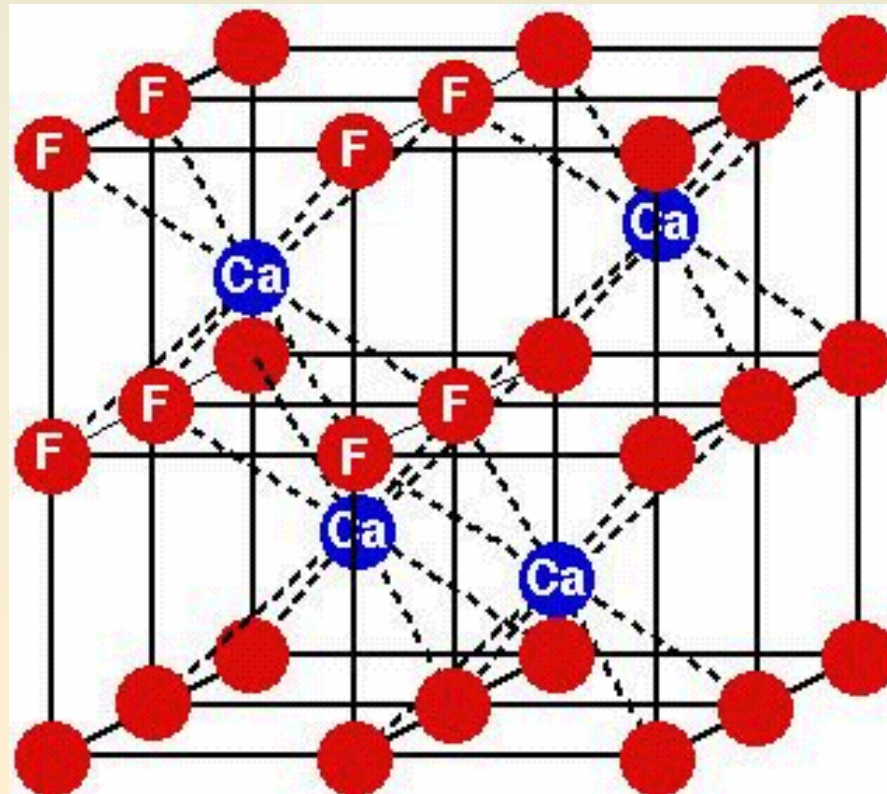
RED TETRAEDRICA O DEL SULFURO DE ZINC. ZnS (BLENDA). RED CUBICA CENTRADA EN LAS CARAS.

Indice de coordinación=4



RED DE LA FLUORITA CaF_2

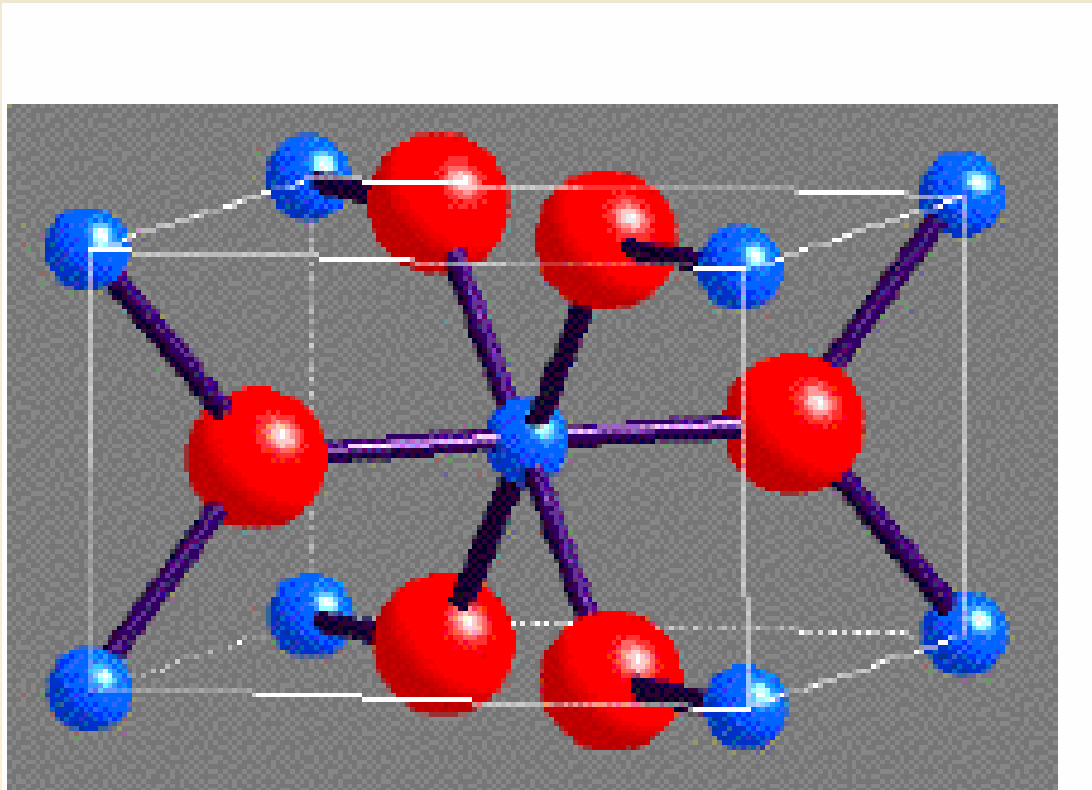
Los iones Ca^{2+} forman una red cúbica centrada en las caras
los iones fluoruro F^- de los que hay el doble ocupan
los huecos tetraédricos



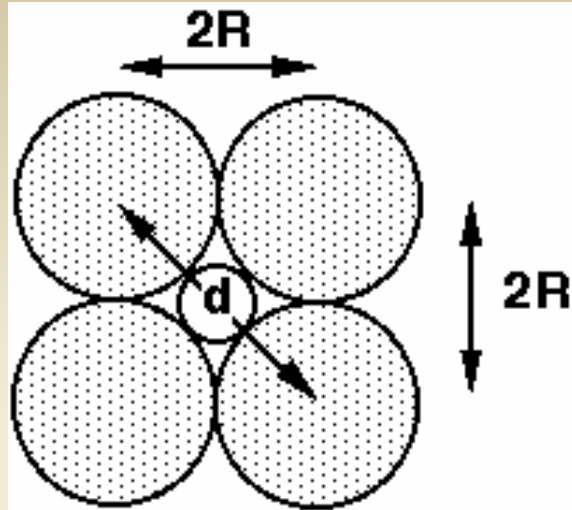
RED DEL RUTILO.

Toma su nombre del rutilo un mineral de TiO_2 .

Cada catión Ti^{4+} se rodea de 6 aniones oxido O^{2-} octaédricamente,
cada aniones oxido se rodea de 3 cationes Titanio en triangulo



INDICES DE COORDINACIÓN



$$d = 2R_{\text{anion}} + 2r_{\text{cation}}$$

$$\text{also } d = \sqrt{(2R_{\text{anion}})^2 + (2R_{\text{anion}})^2}$$

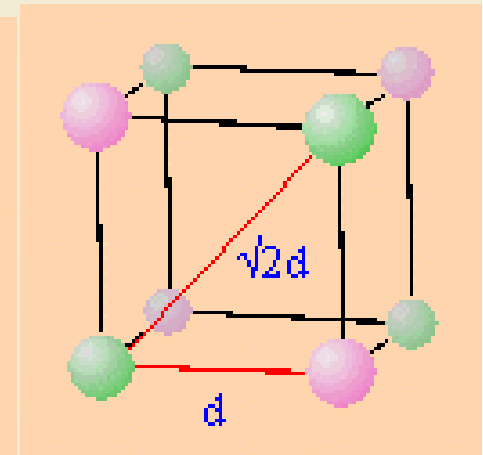
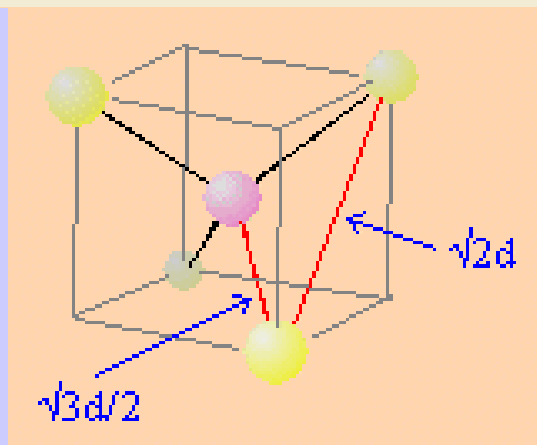
$$\text{Therefore: } r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} = 0.414$$

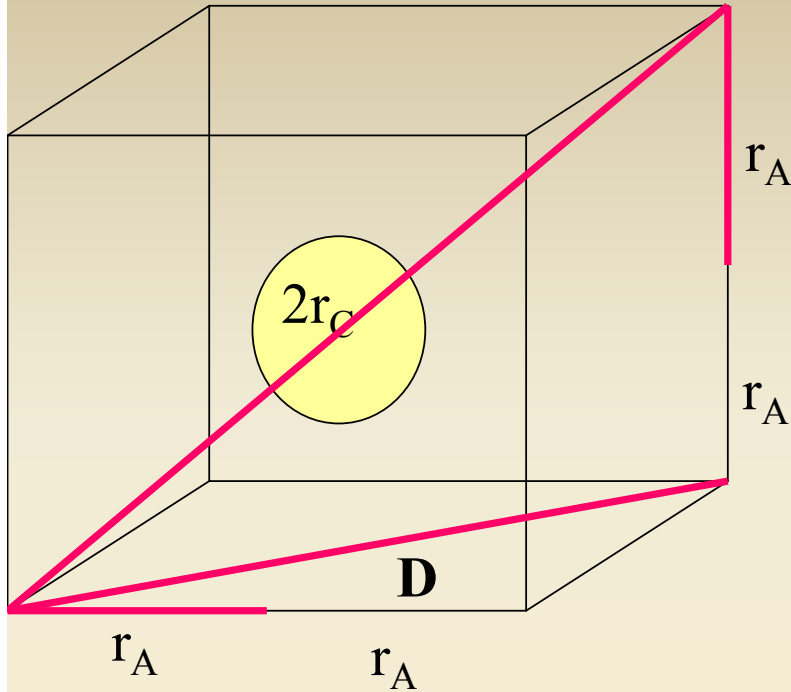
$$\cos 45 = \frac{2r_A}{2r_A + 2r_C} = 0.707$$

$$r_A = 0.707r_A + 0.707r_C$$

$$0.293r_A = 0.707r_C$$

$$\frac{r_C}{r_A} = 0.414$$





$$D^2 = (2r_A)^2 + (2r_A)^2 = 8r_A^2$$

$$2r_A + 2r_C = \sqrt{8r_A^2 + (2r_A)^2} = 2\sqrt{3} r_A$$

$$r_C = \sqrt{3} r_A - r_A$$

$$r_C = (\sqrt{3} - 1)r_A$$

$$r_C / r_A = 0,732$$

Indice de Coordinación	Geometria	r_C/r_A	Red
2	Lineal	$<0,155$	-----
3	Trigonal	0,155-0,225	O ²⁻ en rutilo
4	Tetraedrica	0,225-0,414	ZnS (Blenda)
4	Planocuadrada	0,414-0,732	-----
6	Octaedrica	0,414-0,732	NaCl
8	Cúbica	0,732-1,00	CsCl

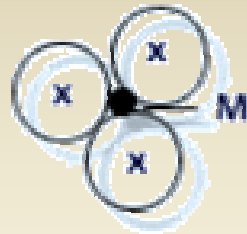
Minima Repulsión

Relación MX

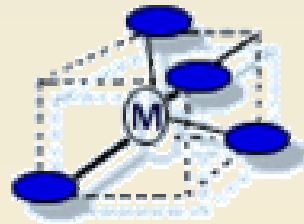
Geometría



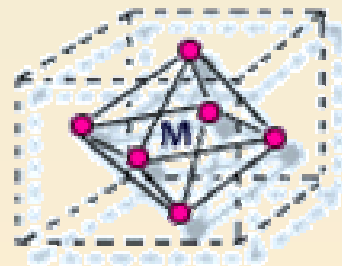
Lineal



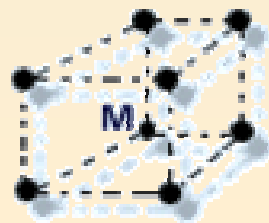
Triangular



Tetraédro



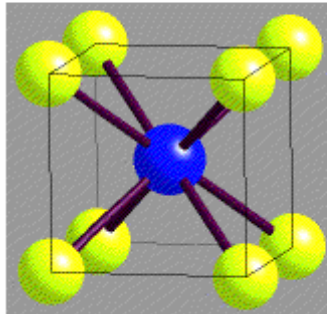
Octaédro



Cúbica

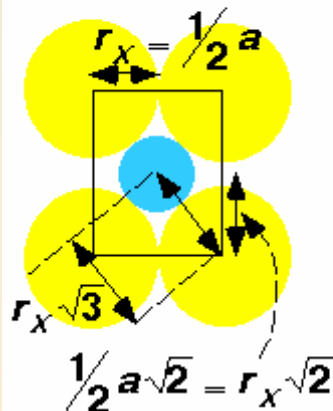
Limiting Radius Ratios

CsCl 8:8



unit cell

cell side a

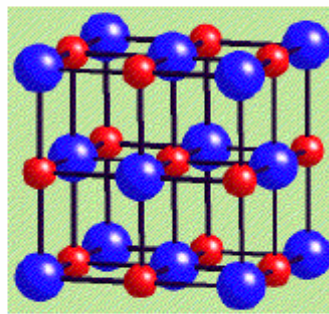


$$r_M + r_X = r_X \sqrt{3}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{3} - 1$$

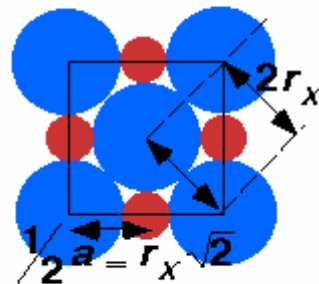
$$= 0.732$$

NaCl 6:6



unit cell

face diagonal $a\sqrt{2}$

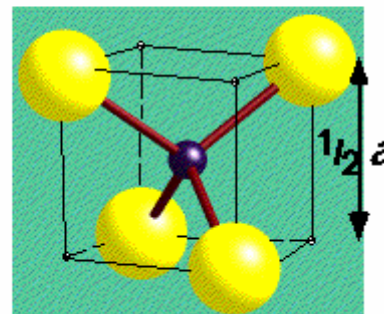


$$r_M + r_X = r_X \sqrt{2}$$

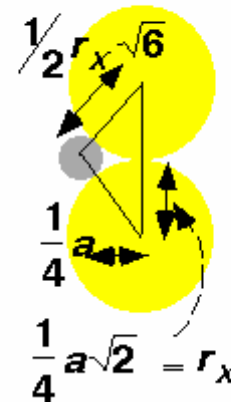
$$r_M / r_X = \sqrt{2} - 1$$

$$= 0.414$$

ZnS 4:4



1/8th unit cell

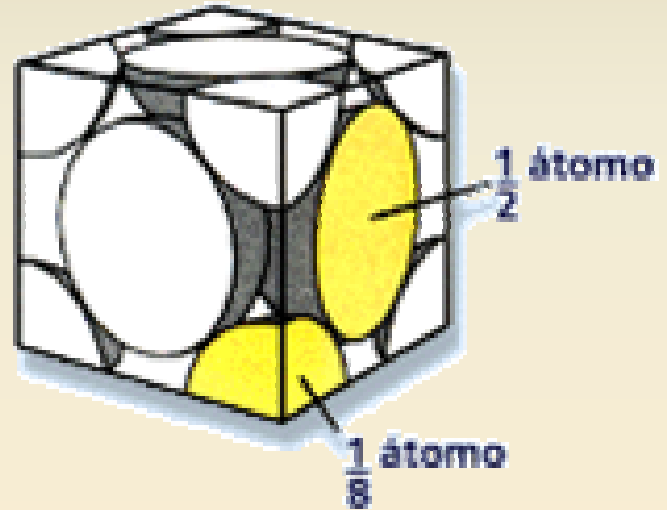
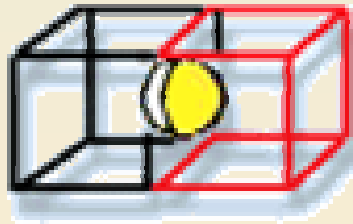
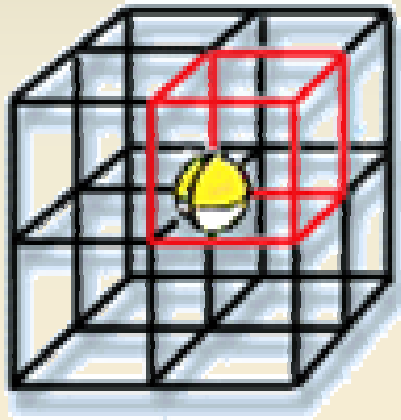


$$r_M + r_X = \frac{1}{2}r_X \sqrt{6}$$

$$r_M / r_X = \frac{1}{2}\sqrt{6} - 1$$

$$= 0.225$$

Calculo del número neto de iones Na^+ y Cl^- en la celda unitaria de NaCl , (cúbica centrada en las caras)



$$8\left(\frac{1}{8}\right) + 6\left(\frac{1}{2}\right) = 4 \text{ iones Cloruro}$$

$$1(1) + 12\left(\frac{1}{4}\right) = 4 \text{ iones Sodio}$$

Por lo que la estequiometría para el NaCl es 1:1

C  racter iónico de los enlaces covalentes

$$E(AB) = \frac{E(AA) + E(BB)}{2}$$

Energ   de Resonancia iónica

$$\Delta(AB) = E(AB) - \left[\frac{E(AA) + E(BB)}{2} \right]$$

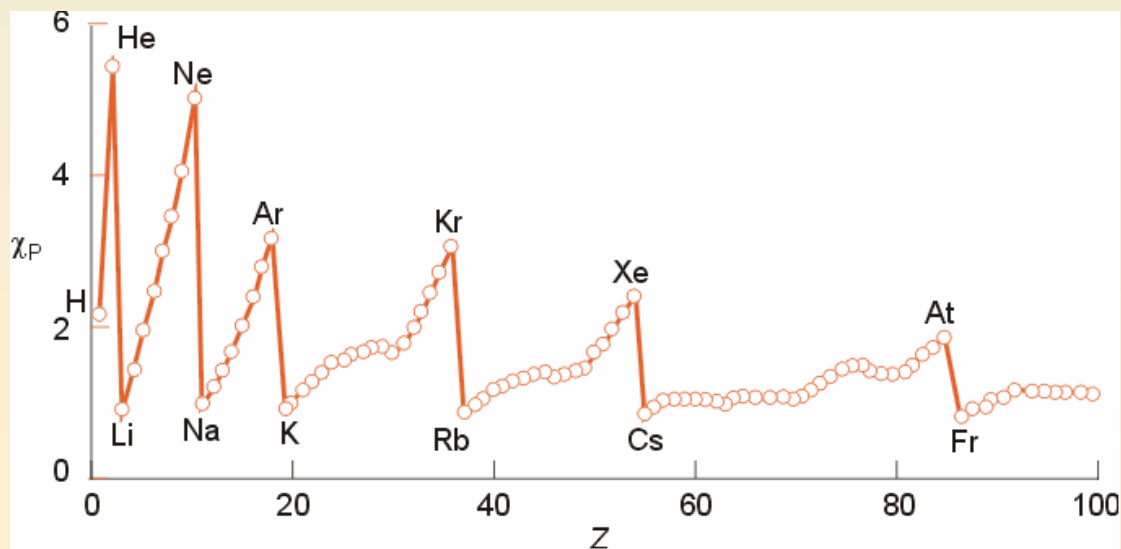
E(AB) se expresa en kJ mol⁻¹ (1 electron volt, 1eV, = 96.48 kJmol⁻¹
   =   _A -    _B representa la diferencia de electronegatividad entre dos elementos.

$$E(AB) = \sqrt{E(AA) + E(BB)} + 96.48(\chi_A - \chi_B)^2$$

BOND	ENERGY		BOND	ENERGY		BOND	ENERGY
H-H	104.2		P-H	76.4		Si-Cl	85.7
C-C	83.1		As-H	58.6		Si-Br	69.1
Si-Si	42.2		O-H	110.6		Si-I	50.9
Ge-Ge	37.6		S-H	81.1		Ge-Cl	97.5
Sn-Sn	34.2		Se-H	66.1		N-F	64.5
N-N	38.4		Te-H	57.5		N-Cl	47.7
P-P	51.3		H-F	134.6		P-Cl	79.1
As-As	32.1		H-Cl	103.2		P-Br	65.4
Sb-Sb	30.2		H-Br	87.5		P-I	51.4
Bi-Bi	25		H-I	71.4		As-F	111.3
O-O	33.2		C-Si	69.3		As-Cl	68.9
S-S	50.9		C-N	69.7		As-Br	56.5
Se-Se	44.0		C-O	84.0		As-I	41.6
Te-Te	33		C-S	62.0		O-F	44.2
F-F	36.6		C-F	105.4		O-Cl	48.5
Cl-Cl	58.0		C-Cl	78.5		S-Cl	59.7
Br-Br	46.1		C-Br	65.9		S-Br	50.7
I-I	36.1		C-I	57.4		Cl-F	60.6
C-H	98.8		Si-O	88.2		Br-Cl	52.3
Si-H	70.4		Si-S	54.2		I-Cl	50.3
N-H	93.4		Si-F	129.3		I-Br	42.5

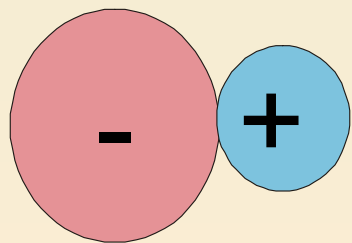
ESCALA DE PAULING

Li 1,0 Be 1,55 B 2,0 C 2,5 N 3,0 O 3,5 F 4,0 Na 0,9 Mg 1,2 Al 1,5
 Si 1,8 P 2,1 S 2,5 Cl 3,0 K 0,8 Ca 1,0 Sc 1,3 Ti 1,55 V 1,6 Cr 1,66
 Mn 1,5 Fe 1,8 Co 1,9 Ni 1,9 Cu 1,9 Zn 1,6 Ga 1,6 Ge 1,8 As 2,0 Se 2,4
 Br 2,8 Rb 0,8 Sr 1,0 Y 1,2 Zr 1,4 Nb 1,6 Mo 1,8 Tc 1,9 Ru 2,2 Rh 2,2
 Pd 2,2 Ag 1,9 Cd 1,7 In 1,7 Sn 1,8 Sb 1,9 Te 2,1 I 2,5 Cs 0,7 Ba 0,9
 La-Lu 1,0-1,2 Hf 1,3 Ta 1,5 W 1,7 Re 1,9 Os 2,2 Ir 2,2 Pt 2,2 Au 2,4
 Hg 1,9 Tl 1,8 Pb 1,9 Bi 1,9 Po 2,0 At 2,2 Fr 0,7 Ra 0,9 Ac 1,1 Th 1,3
 Pa 1,4 U 1,4 Np-No 1,4-1,3

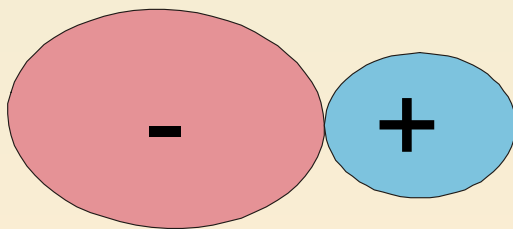


REGLAS DE FAJANS PERMITEN INTERPRETAR EL GRADO DE COVALENCIA DE UN ENLACE IONICO.

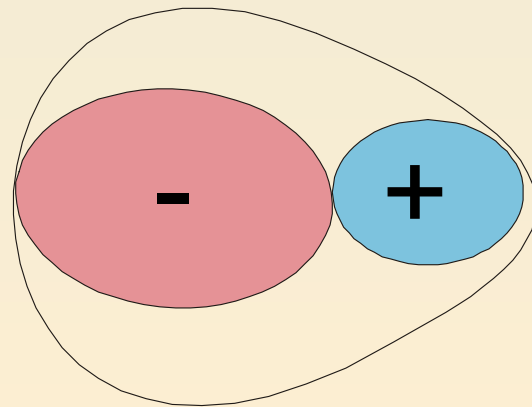
- Los aniones grandes y de alta carga son blandos, es decir, polarizables.
- Los cationes pequeños y de alta carga polarizan más que los grandes de baja carga.
- Los cationes de los metales de transición son más polarizantes que los de los grupos principales. Los electrones d apantallan menos la carga que los p.



Par ionico
idealizado
(Sin polarizar)



Par ionico
polarizado



BeCl ₂	405°C	LiF	870°C	LiBr	547°C
CaCl ₂	772	LiCl	613	NaBr	755
HgCl ₂	276	LiBr	547	KBr	730
		LiI	446		

Radio del anión

Es más polarizable



Grado de covalencia



P.fusión



Radio del Cation

Es menos polarizante



Grado de covalencia



P.fusión



KJ/mol	MgBr ₂	MgI ₂	MnBr ₂	MnI ₂
Entalpía de red experimental	2395	2315	2441	2382
Entalpía de red teórica	2140	1985	2177	2010