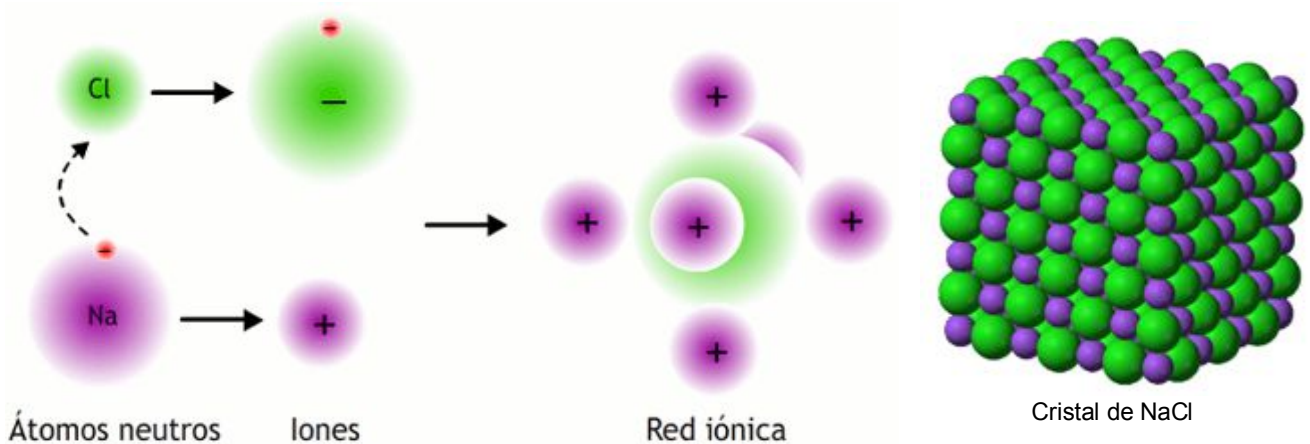


## Enlace Iónico

IES La Magdalena.  
Avilés. Asturias

Si enfrentamos un átomo al que le falten pocos electrones en su capa de valencia para adquirir la configuración de gas noble (muy electronegativo, tendencia a coger electrones), tal como el cloro, con otro cuya electronegatividad sea baja (tendencia a ceder electrones), tal como el sodio, éste cederá un electrón al cloro. Como consecuencia, el cloro se convertirá en un ión negativo (anión) mientras que el sodio se convierte en un ión positivo (catión). Ambos se unen debido a la atracción entre cargas de distinto signo (atracción electrostática).

En realidad este proceso se realiza simultáneamente en un número enorme de átomos con el resultado de que se formarán gran número de iones positivos y negativos que se atraen mutuamente formando una estructura de iones dispuestos en forma muy ordenada. Es lo que se conoce con el nombre de **red iónica o cristal**.



**El proceso fundamental consiste en la transferencia de electrones entre los átomos** (uno cede electrones y el otro los coge), formándose iones de distinto signo que se atraen.

Los iones  $\text{Cl}^-$  (esferas más grandes, verdes) se rodean de iones  $\text{Na}^+$  (esferas más pequeñas, moradas) y éstas, a su vez, son atraídas por los iones negativos formando una red iónica.

(Fuente: Wikimedia)

**Este enlace tendrá lugar entre átomos de electronegatividad muy distinta: entre metales y no metales.**

**En los compuestos iónicos no se puede hablar de moléculas individuales**, sino de grandes agregados. Por tanto, en los compuestos iónicos, **la fórmula no podemos decir que represente una molécula**. Solamente indica la proporción en la que los iones se encuentran combinados.

Ejemplos:

**NaCl.** La relación de iones  $\text{Na}^+$  e iones  $\text{Cl}^-$  es 1:1 (hay el mismo número de ambos).

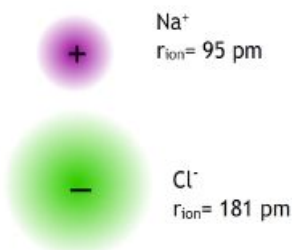
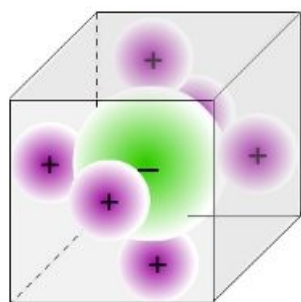
**CaCl<sub>2</sub>.** Hay doble número de iones  $\text{Cl}^-$  que de iones  $\text{Ca}^{2+}$

El número de iones de determinado signo que rodean a otro de signo contrario recibe el nombre de **índice de coordinación del ión** y depende del tamaño relativo de ambos.

Por ejemplo, el cloruro de sodio cristaliza con una estructura en la cual el ión sodio está rodeado de seis iones cloruro y éste de seis iones sodio. Se dice que el índice de coordinación (IC) es 6 (también, 6:6).

- Los compuestos tipo AB suelen adquirir la estructura del NaCl, IC=6 o del CsCl, IC=8.
- Los compuestos tipo AB<sub>2</sub> adoptan, generalmente, las del TiO<sub>2</sub> (rutilo) con IC= 6:3 o las del CaF<sub>2</sub> (fluorita) IC= 8:4.

**NaCl.** Estructura cúbica centrada en las caras. **I.C. = 6**



Los sólidos iónicos con índice de coordinación (IC) seis, dan lugar a la estructura denominada **cúbica centrada en las caras** (ver figura).

Es la estructura de los cristales de NaCl.

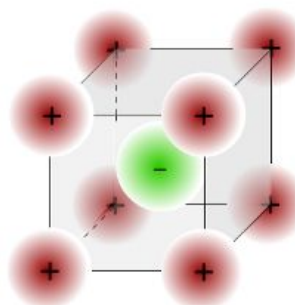
Como se puede observar existe una gran diferencia de tamaño entre el anión cloruro y el catión sodio.

Los sólidos iónicos con índice de coordinación (IC) ocho, dan lugar a la estructura denominada **cúbica centrada en el cuerpo** (ver figura).

Es la estructura de los cristales de CsCl.

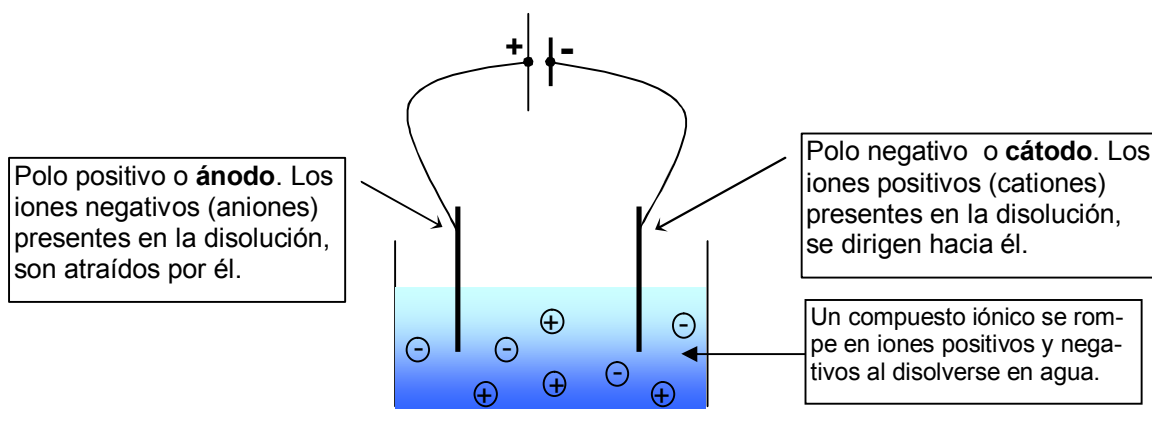
En esta ocasión los tamaños del anión y del catión son similares.

**CsCl.** Estructura cúbica centrada en el cuerpo. **I.C. = 8**



Los compuestos iónicos tienen las siguientes propiedades:

- **Son sólidos cristalinos** como revela su estructura muy ordenada y compacta.
- **Poseen puntos de fusión y ebullición elevados**, ya que el enlace iónico es de una gran fortaleza, y para que el compuesto se convierta en líquido o en gas es necesario romper esos enlaces, para lo cual hay que suministrar una cantidad considerable de energía.
- **Son duros**, ya que para rayar un sólido es necesario romper cierto número de enlaces y el enlace es muy fuerte.
- **Si son solubles en agua**, al disolverse se rompen en iones positivos y negativos (las sustancias que al romperse dan iones reciben el nombre de **electrolitos**)
- **En estado sólido no conducen la electricidad**, ya que los iones están fuertemente unidos y no hay cargas libres que puedan circular.
- **Fundidos o en disolución acuosa son buenos conductores de la corriente eléctrica** debido a la existencia de iones (átomos con carga) que se dirigen a los electrodos de polaridad contraria.



Las sales son compuestos iónicos, a pesar de lo cual muchas de ellas no son solubles en agua. Determinar si un compuesto va a ser soluble en agua no es fácil, ya que la disolución de una sal en agua es un proceso bastante complejo. De manera general podemos decir que la solubilidad es más probable:

Ampliación

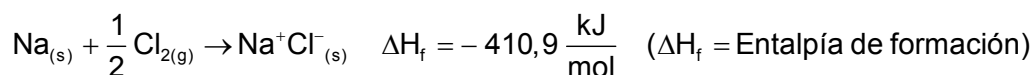
- Si los iones **no tienen carga elevada**. A mayor carga, mayor atracción y, por consiguiente, más dificultad para romper la red cristalina.
- Si los iones **son muy pequeños**. Iones pequeños hacen que la distancia entre cargas sea menor y esto condiciona (ley de Coulomb) que la fuerza de atracción sea mayor.

Ejemplos:

- ✓ El NaCl es soluble, los iones tienen poca carga y son bastante grandes.
- ✓ El AgCl, sin embargo, es muy insoluble debido, probablemente, a que el ión Ag<sup>+</sup> es pequeño.
- ✓ Los carbonatos de los metales alcalinos (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ...) son solubles, probablemente debido a la pequeña carga de los cationes, +1. Sin embargo, los carbonatos de los metales alcalino-térreos o metales divalentes (CaCO<sub>3</sub>, PbCO<sub>3</sub> ...) son insolubles debido a la mayor carga de los cationes, que es ahora +2.
- ✓ Idéntica razón sirve para justificar la solubilidad de los sulfuros de los metales alcalinos (Na<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>S...) frente a la elevada insolubilidad de los sulfuros de los metales divalentes (PbS, CuS...)

### Formación de sólidos iónicos. Ciclo de Born-Haber

En la formación de un sólido iónico a partir de los elementos, como todo proceso químico, se pondrá en juego una determinada cantidad de energía. El proceso se puede representar como:

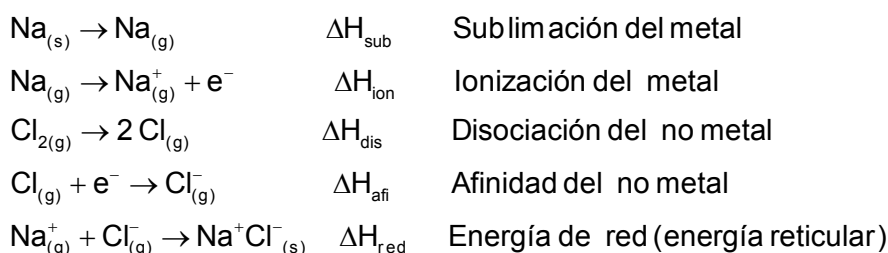


#### NOTA

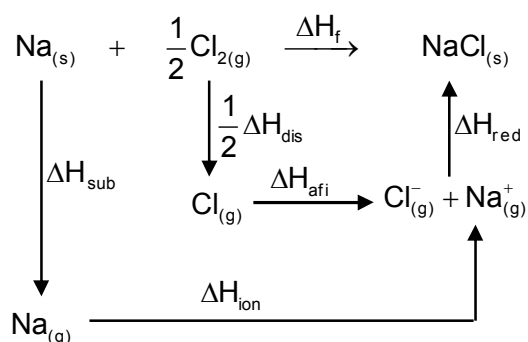
$\Delta H_f$  **incremento de entalpía**, no es más que el calor absorbido o desprendido **a presión constante**.

Como  $\Delta H = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$ . Si:  $\Delta H < 0$ , **reacción exotérmica**. Si:  $\Delta H > 0$ , **reacción endotérmica**.

Se puede estudiar más detalladamente el proceso de formación si consideramos los procesos intermedios que pueden estar involucrados en la formación del sólido iónico. Estos procesos son:



Los procesos descritos pueden escribirse en forma de ciclo (**ciclo de Born-Haber**):



Del ciclo se deduce la siguiente relación:

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{ion}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{afi}} + \Delta H_{\text{red}}$$

**Esta relación se puede usar para calcular uno cualquiera de los términos energéticos si se conocen todos los demás.**

Es particularmente útil para evaluar afinidades electrónicas.

La energía de red (energía reticular) es el término exotérmico más importante del ciclo (la afinidad electrónica y el calor de formación también son exotérmicos).

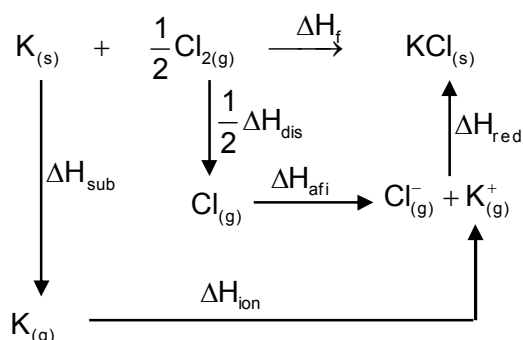
Los términos endotérmicos son: energía de sublimación, energía de ionización y energía de disociación.

### Ejemplo 1 (Oviedo. 2012-2013)

Construya el ciclo de Born-Haber y calcule la energía de red ( $\Delta H_{\text{red}}$ ) del  $\text{KCl}_{(s)}$  a partir de los siguientes datos: Entalpía estándar de formación del  $\text{KCl}_{(s)}$  [ $\Delta H_f(\text{KCl})$ ] =  $-437 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Entalpía de sublimación del  $\text{K}_{(s)}$  [ $\Delta H_s \text{K}_{(s)}$ ] =  $89,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Entalpía de disociación del  $\text{Cl}_{2(g)}$  [ $\Delta H_d \text{Cl}_{2(g)}$ ] =  $244 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Primera energía de ionización del  $\text{K}_{(g)}$  [ $\Delta H_{\text{ion}} \text{K}_{(g)}$ ] =  $418,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Afinidad electrónica del  $\text{Cl}_{2(g)}$  [ $\Delta H_{\text{afi}} \text{Cl}_{2(g)}$ ] =  $-349 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

### Solución:

El ciclo de Born-Haber solicitado será:



De donde:

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{ion}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{afi}} + \Delta H_{\text{red}}$$

Despejando el dato solicitado:

$$\Delta H_{\text{red}} = \Delta H_f - (\Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{ion}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dis}} + \Delta H_{\text{afi}})$$

Sustituyendo los datos:

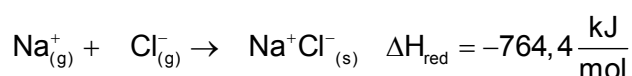
$$\Delta H_{\text{red}} = -437 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (89,24 + 418,9 + \frac{244}{2} - 349) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -718,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El valor fuertemente exotérmico indica que el cristal es mucho más estable (menor energía) que los iones separados. Si una vez formado el cristal tratamos de separar los iones habrá que suministrar una cantidad igual de energía (718,14 kJ/mol).

### Formación de sólidos iónicos. Energía de red

**La energía de red (o energía reticular) es la energía desprendida en la formación de un cristal iónico cuando los iones gaseosos se llevan hasta sus posiciones en el sólido desde una distancia infinita.**

Por ejemplo para el cloruro de sodio:



Como se puede observar el cristal es más estable (tiene menos energía) que los iones aislados debido a que entre los iones de signo contrario se establecen fuerzas de atracción electrostática.

**El valor de la energía de red nos da una idea de la estabilidad de los cristales iónicos. Energías de red elevadas darán lugar a cristales muy estables.**

La energía de red se puede calcular a partir de la siguiente expresión (para compuestos tipo AB):

$$\Delta H_{\text{red}} = - \frac{(Z^+)(Z^-) e^2 N_A}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Cargas de los iones  
 $Z^+$  = carga ion +  
 $Z^-$  = carga ion -  
 Ejemplo:  $Z = 1$  para  $\text{Na}^+$

Número de Avogadro

Constante de **Madelung**.  
Su valor depende de la disposición geométrica de los iones.

Constante. se puede calcular o determinar experimentalmente. Para el NaCl es del orden de 9

Distancia de equilibrio entre los iones en el cristal

Se puede ver que los factores que determinan la energía de red son:

- La carga de los iones (Z). Es el término más importante. La energía de red para un compuesto tipo  $\text{A}^{2+}\text{B}^{2-}$  es cuatro veces superior a la de otro tipo  $\text{A}^+\text{B}^-$ .
- La geometría de la red (recogida en la constante de Madelung). La importancia de la geometría es menor, ya que los valores de A para varias geometrías no son muy diferentes.
- La distancia entre los iones.

Por tanto se puede concluir que **la energía de red aumenta (es más negativa)**:

- **Al aumentar la carga de los iones**
- **Al disminuir la separación entre iones.** Esto es, para iones pequeños.
- Al aumentar la constante de Madelung (geometría del cristal), aunque ya se ha comentado que este efecto es pequeño.

A la vista de todo lo dicho se puede entender ahora el porqué de la insolubilidad de compuestos iónicos formados por iones pequeños o con cargas elevadas (ver comentario sobre la solubilidad de las sales en pag. 3).

**Ejemplo 2** (Oviedo. 2011-2012)

Explique la diferencia en los valores de la energía de red del LiF(s) ( $1030 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y del KF(s) ( $808 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), si ambos presentan el mismo tipo de estructura cristalina. Indique, de forma razonada, el compuesto que presentará un valor mayor punto de fusión normal.

**Solución:**

Tal como se ha visto más arriba la energía de red aumenta:

- **Al aumentar la carga de los iones**
- **Al disminuir la separación entre iones.** Esto es, para iones pequeños.
- Al aumentar la constante de Madelung (geometría del cristal), aunque ya se ha comentado que este efecto es pequeño.

Como se dice en el enunciado que la geometría es idéntica para ambos sólidos nos centraremos en analizar los otros dos factores.

Ambos son compuestos tipo AB y la carga de los iones (Z) es 1 en ambos casos.

Sin embargo el catión  $\text{Li}^+$  es más pequeño que el  $\text{K}^+$ , ya que el primero tiene sólo una capa, mientras que el potasio tendrá tres. Esto condiciona que la distancia anión-catión sea más pequeña en el LiF que en el KF. Como la fuerza de atracción electrostática es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, los iones estarán más fuertemente unidos en el LiF que presentará, por tanto, una energía de red más negativa.

A la hora de fundir un sólido iónico para separar sus iones habrá que aportar una energía igual a la desprendida en su formación. Luego el LiF tendrá un punto de fusión más elevado que el KF.

**Ejemplo 3** (Oviedo. 2010-2011)

Dados los siguientes compuestos: KF(s) y CaO(s) indique el que presenta el valor más negativo de la entalpía de red. Justifique su respuesta. Suponga que los dos compuestos presentan la misma estructura cristalina y que las distancias entre los iones en cada compuesto son:  $d(\text{Ca-O}) = 240 \text{ pm}$ ;  $d(\text{K-F}) = 271 \text{ pm}$

**Solución:**

Aunque ambos compuestos son tipo AB la carga de los iones (Z) es 1 para el KF y 2 para el CaO. Como ya se ha explicado, es el factor carga el más importante a la hora de determinar el valor de la energía de red. A mayor carga energías de red más negativas (la energía de red depende del cuadrado de la carga)

Los valores para las distancias interiónicas son, además, más pequeñas para el CaO, lo que significa una energía de red más negativa (la energía de red es inversamente proporcional a la distancia entre los iones).

Como ambos factores van en la misma dirección estamos en condiciones de afirmar que **el CaO poseerá una energía de red mucho más negativa**, será un compuestos mucho más estable, lo que determinará una baja solubilidad y puntos de fusión y ebullición elevados.