

Enlace iónico

Química inorgánica

YouTube <https://youtu.be/3nYsnk6evLI>

Compuestos iónicos

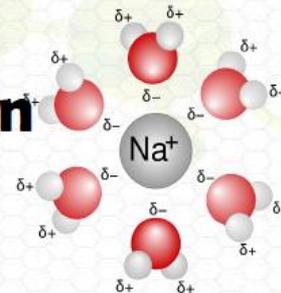
Propiedades de las sustancias iónicas

+ - Los puntos de fusión y ebullición son relativamente altos

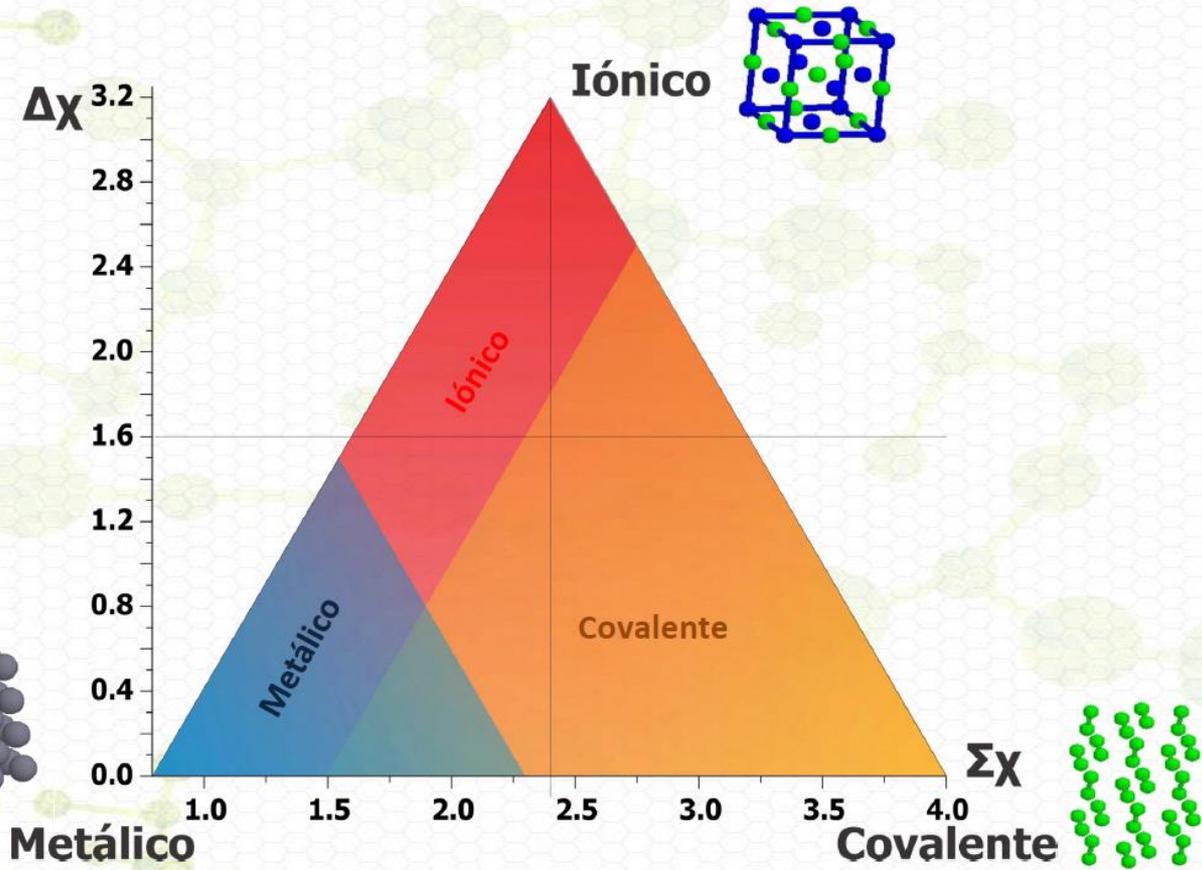
+ - Presentan bajas conductividades eléctricas como sólidas pero altas cuando están fundidas o disueltas.

+ - Son sustancias duras pero frágiles.

+ - Son sustancias generalmente solubles en disolventes polares



Triángulo de Van Arkel-Ketelaar



Modelo iónico

1

Supone la existencia de iones (partículas eléctricamente cargadas).

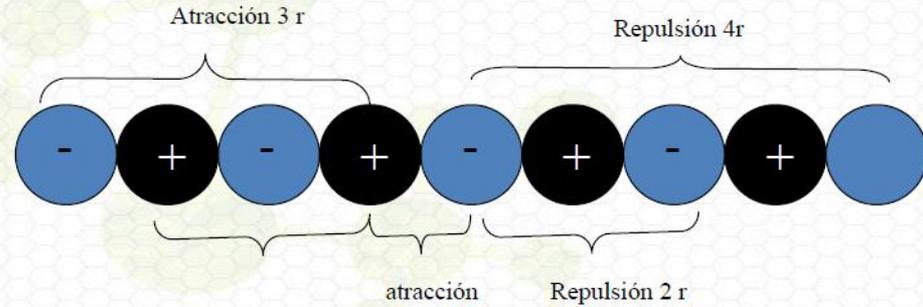
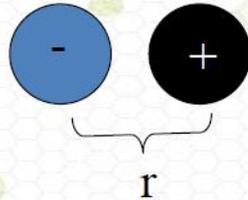
2

Se forman entre metales muy activos (IA(1), IIA(2), parte IIIA(3) y algunos estados de oxidación de metales de transición bajos) y no metales muy activos (VIIA(17), VI(16) y nitrógeno).

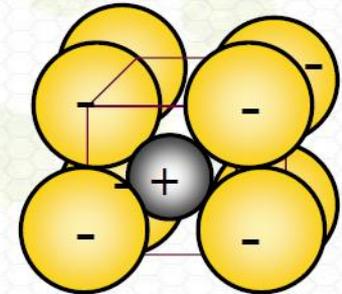
3

Las energía de ionización y afinidad electrónica deben ser convenientes, para que el proceso global consuma la mínima energía posible

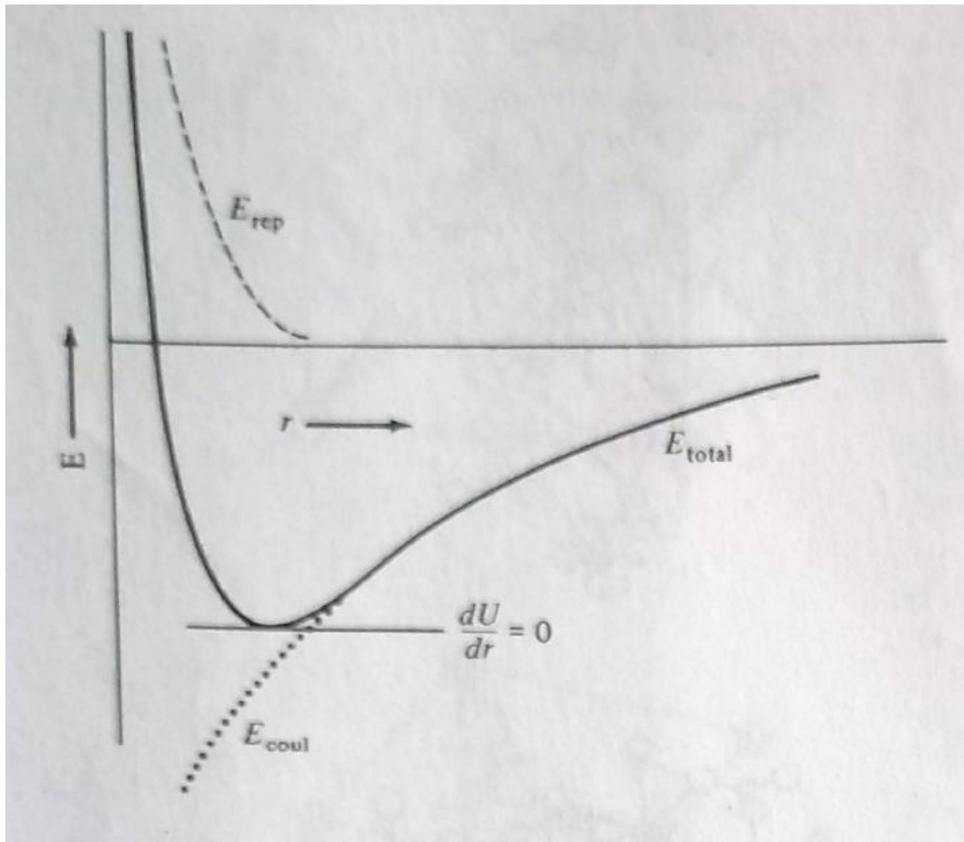
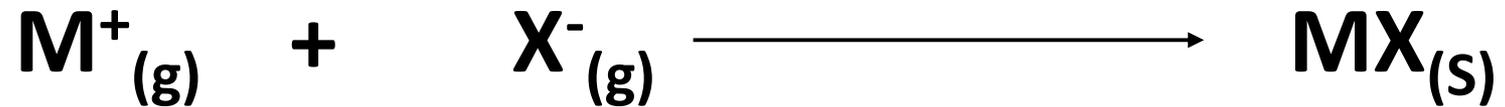
Formación de cristales



La formación de cristales tridimensionales se explica porque la forma permite maximizar las energías de atracción y minimizar las energías de repulsión.



Energía de red cristalina



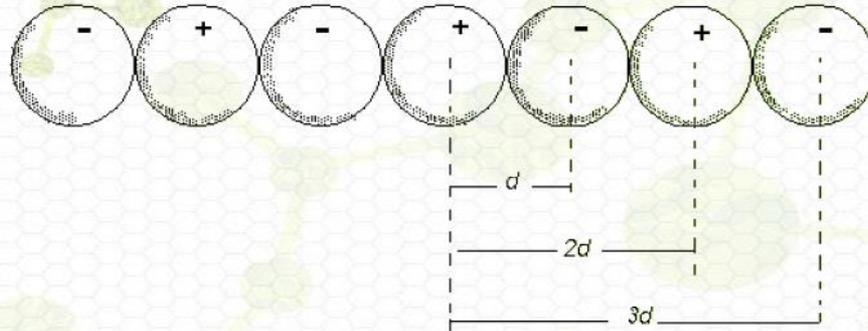
$$E_C = \frac{Z^+ Z^-}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_C = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

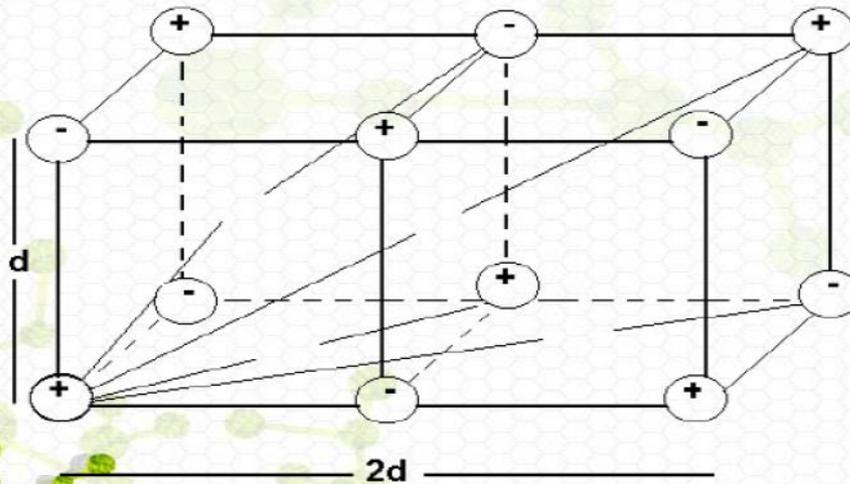
$$E_C = \frac{AZ^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Ecuación de Born Lande

Constante de Madelung

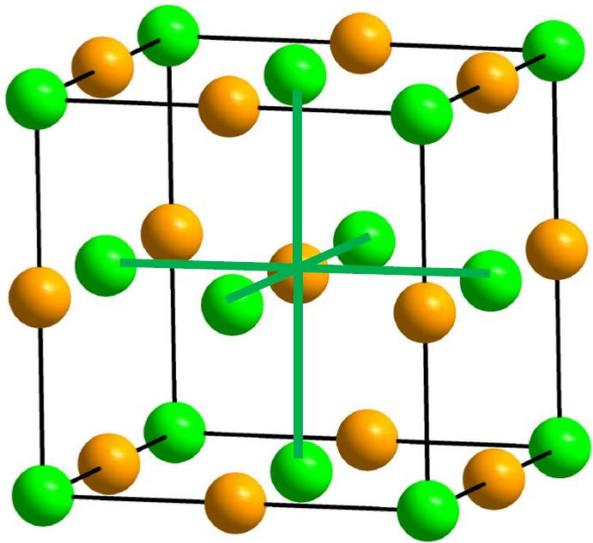


$$A = -2 + \frac{2}{2} - \frac{2}{3} + \frac{2}{4} - \frac{2}{5} + \dots$$

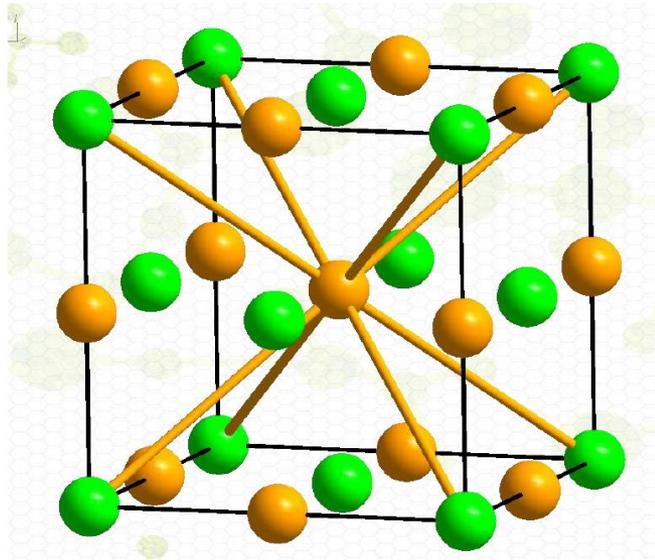
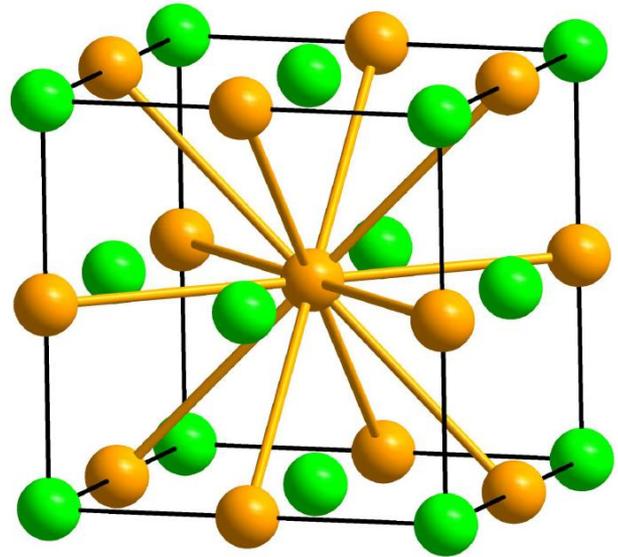


$$X = -\frac{6}{d} + \frac{12}{d\sqrt{2}} - \frac{8}{d\sqrt{3}} + \frac{6}{2d} - \frac{24}{d\sqrt{5}} + \frac{24}{d\sqrt{6}}$$

6



7



CONSTANTE DE MADELUNG, A

Sistema cristalino	Estructura "tipo"	A
Cúbico	NaCl	1.74756
	CsCl	1.76267
	ZnS (blenda)	1.63806
	CaF ₂	2.51939
	Cu ₂ O	2.22124
Hexagonal	ZnS (wurtzita)	1.64132
	CdI ₂	2.2440
Tetragonal	TiO ₂ (rutilo)	2.4080
Trigonal	Al ₂ O ₃ (corindón)	4.1719

La **constante de Madelung (A)** es un factor geométrico, únicamente depende de la estructura cristalina, no del tamaño ni de la carga de los iones.

Energía de red cristalina

$$E_R = \frac{B}{r^n}$$

$$U = E_C + E_R = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n}$$

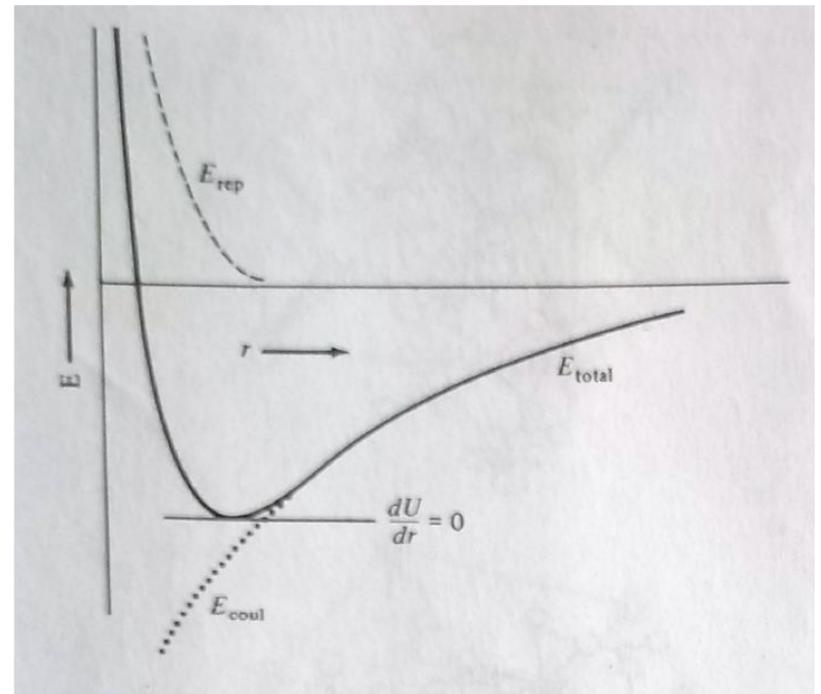
$$\frac{dU}{dr} = 0 = -\frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{nNB}{r^{n+1}}$$

$$B = \frac{-AZ^+Z^-e^2 r^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$$

$$U_0 = \frac{AZ^+Z^-Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0 n}$$

$$U_0 = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Ecuación de Born Lande



ECUACIÓN DE **BORN-LANDÉ**

$$U_o = \frac{Z^+ Z^- e^2 N A}{4\pi \epsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

n= Exponente de Born

A= Constante de Madelung

N= Número de Avogadro

Z+= Carga del catión

Z-= Carga del anión

ϵ_o = Permitividad al vacío

r_o = Distancia interatómica

EXPONENTE DE BORN, **n**

Configuración del Ión	n
Li ⁺ , He	5
Na ⁺ , F ⁻ , Ne	7
K ⁺ , Cl ⁻ , Ar ó Cu ⁺	9
Rb ⁺ , Br ⁻ , Kr ó Ag ⁺	10
Cs ⁺ , I ⁻ , Xe u Au ⁺	12

$$U_o = \frac{1.39 * 10^5 \text{ kJmol}^{-1} \text{ pm} Z^+ Z^- A}{r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

$$A = 1.74756 \text{ (Tabla 4.1)}$$

$$N = 6.022 \times 10^{23} \text{ pares de iones mol}^{-1}, \text{ el número de Avogadro}$$

$$Z^+ = +1, \text{ la carga del ion Na}^+$$

$$Z^- = -1, \text{ la carga del ion Cl}^-$$

$$e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ C, la carga del electrón (Apéndice B)}$$

$$\pi = 3.14159$$

$$\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ (Apéndice B)}$$

$$r_0 = 2.814 \times 10^{-10} \text{ m, el valor experimental. Si no se dispone de él, puede estimarse como}$$

$$2.83 \times 10^{-10} \text{ m, la suma de los radios de Na}^+ \text{ y Cl}^- \text{ (Tabla 4.4).}$$

$$n = 8, \text{ el promedio de los valores para Na}^+ \text{ y Cl}^- \text{ (Tabla 4.2).}$$

$$U_0 = 1.39 \times 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ pm} \left(\frac{Z^+ Z^- A}{r_0} \right) \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

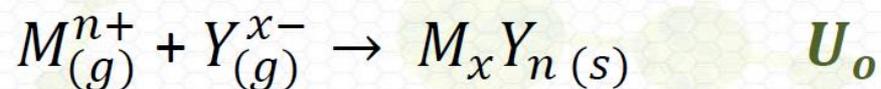
Para el NaCl

$$U_0 = -755 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \text{Calculado}$$

$$-770 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad \text{Experimental}$$

Energía de red o reticular (U_0)

Es la energía desprendida en la formación de **un mol** de un **compuesto iónico sólido** a partir de sus **iones en estado gaseoso**



U_0 es difícil de determinar experimentalmente por lo que se recurre a métodos indirecto aplicando la **ley de Hess**. Es lo que se conoce como ciclo de **Born y Haber**

Ley de Hess: Cuando los reactivos se convierten a productos, el cambio de entalpía es el mismo, independientemente de que la reacción se efectúe en un paso o en varios pasos.

$$U_0 = 1.39 \times 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ pm} \left(\frac{Z^+ Z^- A}{r_0} \right) \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

	NaCl	CaF ₂	AlCl ₃
Z ⁺	1	2	3
Z ⁻	-1	-1	-1
A	1.7476	2.5193	8.303
r ₀	281 pm	233	234
n	(7+9)/2	(7+9)/2	(7+9)/2
U₀	- 756.41	-2,630.13	-12,946.83

Ec de Kapustinskii

$$U_0 = \frac{120\,200\nu Z^+Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{34.5}{r_0} \right) (\text{kJ mol}^{-1})$$

ν es el número de iones por fórmula

NaCl=2

CaF₂= 3

Al₂O₃=5

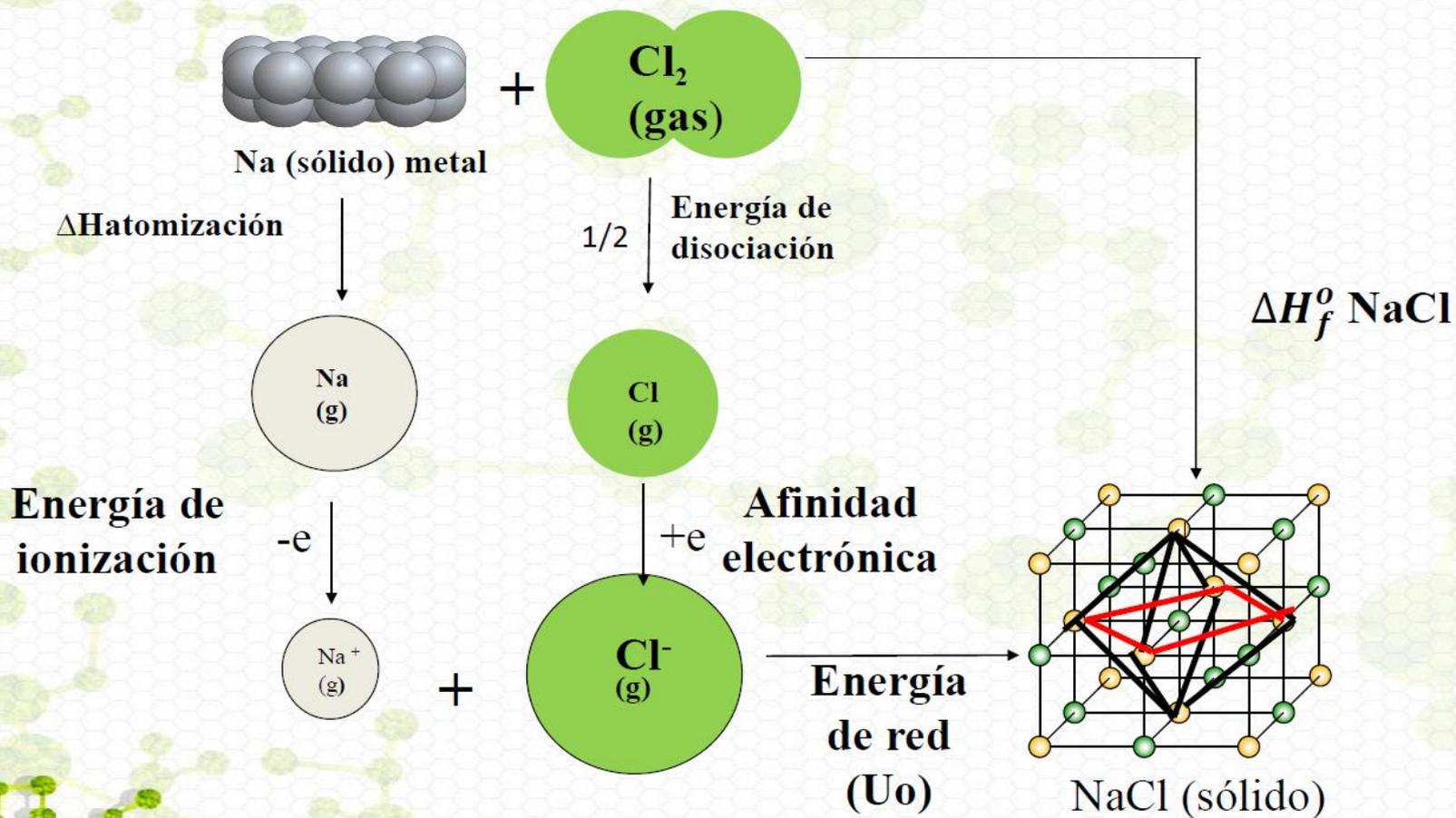
r_0 = suma de radios iónicos

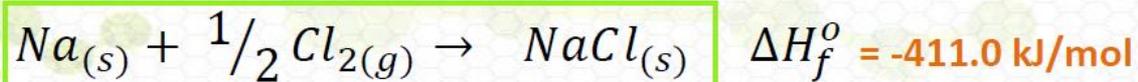
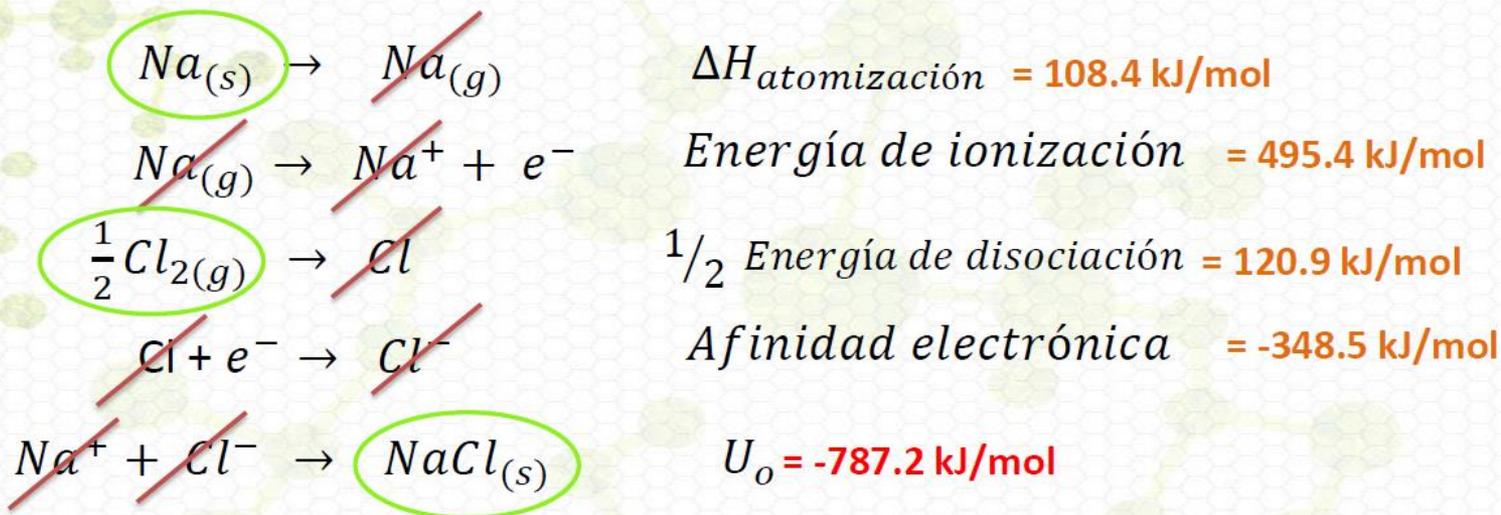
4.4 (Continuación)

Número de coordinación ^b	pm	Ion	Número de coordinación ^b	pm	Ion	Número de coordinación ^b	pm
3	116	In ³⁺	4	76		6	75
4	117		6	94	Mo ⁶⁺	4	55
6	119		8	106		5	64
6	22	Ir ³⁺	6	82		6	73
4 EA	77	Ir ⁴⁺	6	76.5		7	87
4 CU EA	78	Ir ⁵⁺	6	71	N ³⁻	4	132
6 EB	75	K ¹⁻	—	313 ^c	N ³⁺	6	30
EA	92	K ¹⁺	4	151	N ⁵⁺	3	4.4
8 EA	106		6	152		6	27
4 EA	63		7	160	Na ¹⁻	—	276 ^c
5	72		8	165	Na ¹⁺	4	113
6 EB	69		9	169		5	114
EA	78.5		10	173		6	116
8 EA	92		12	178		7	126
6	72.5	La ³⁺	6	117.2		8	132
4	39		7	124		9	138
6	194		8	130		12	153
4	61		9	135.6	Nb ³⁺	6	86
5	69		10	141	Nb ⁴⁺	6	82
6	76		12	150		8	93
6	107.8	Li ¹⁺	4	73	Nb ⁵⁺	4	62
7	114		6	90		6	78
8	119.3		8	106		7	83
9	124.7	Lu ³⁺	6	100.1		8	88
6	87		8	111.7	Nd ²⁺	8	143
4	53		9	117.2		9	14
6	67	Mg ²⁺	4	71	Nd ³⁺	6	1
1	-24		5	80		8	
2	-4		6	86		9	
4	72		8	103		12	
6	85	Mn ²⁺	4 EA	80	Ni ²⁺	4	
7	90		5 EA	89		4 CU	
8	97		6 EB	81		5	
3	111		EA	97		6	
6	133		7 EA	104	Ni ³⁺	6 EB	
2	83		8	110		EA	
4	110	Mn ³⁺	5	72	Ni ⁴⁺	6 EA	
6	116		6 EB	72	No ²⁺	6	
8	128		EA	78.5	Np ²⁺		
6	104.1	Mn ⁴⁺	4	53	Np ³⁺		
8	115.5		6	67	Np ⁴⁺		
9	121.2	Mn ⁵⁺	4	47			
10	126	Mn ⁶⁺	4	39.5	Np ⁵⁺		
6	206	Mn ⁷⁺	4	39			
3 PI	58		6	60			
6	109	Mo ³⁺	6	83			
4	56	Mo ⁴⁺	6				
6	67	Mo ⁵⁺	4				

Radios ionicos

Ciclo de Born-Haber



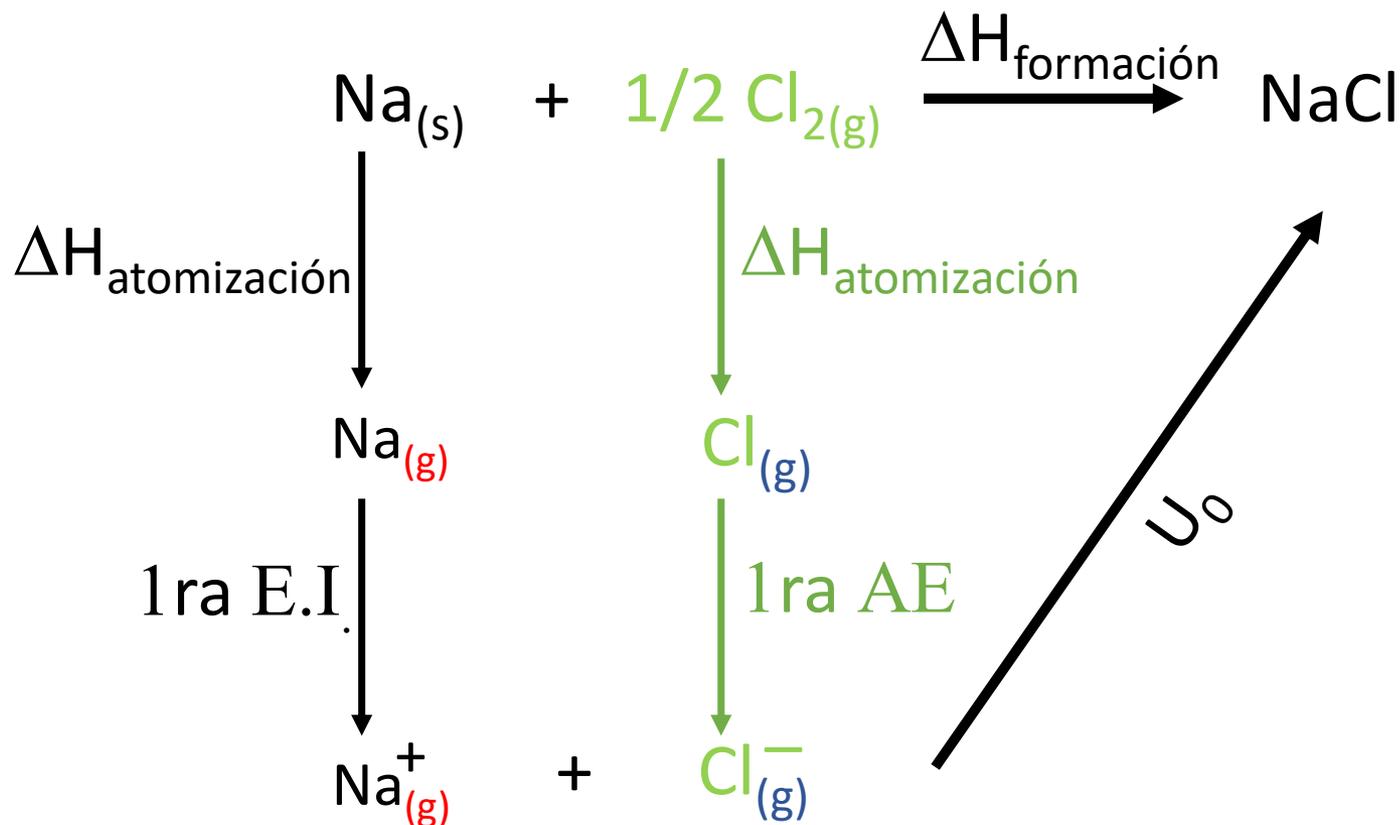


$$\Delta H_o = \Delta H_{\text{atomización}} + \text{Energía de ionización} + \frac{1}{2} \text{Energía de disociación} + \text{Afinidad electrónica} + U_o$$



$$= \Delta H_{\text{atomización}}$$

Ciclo de Born y Haber

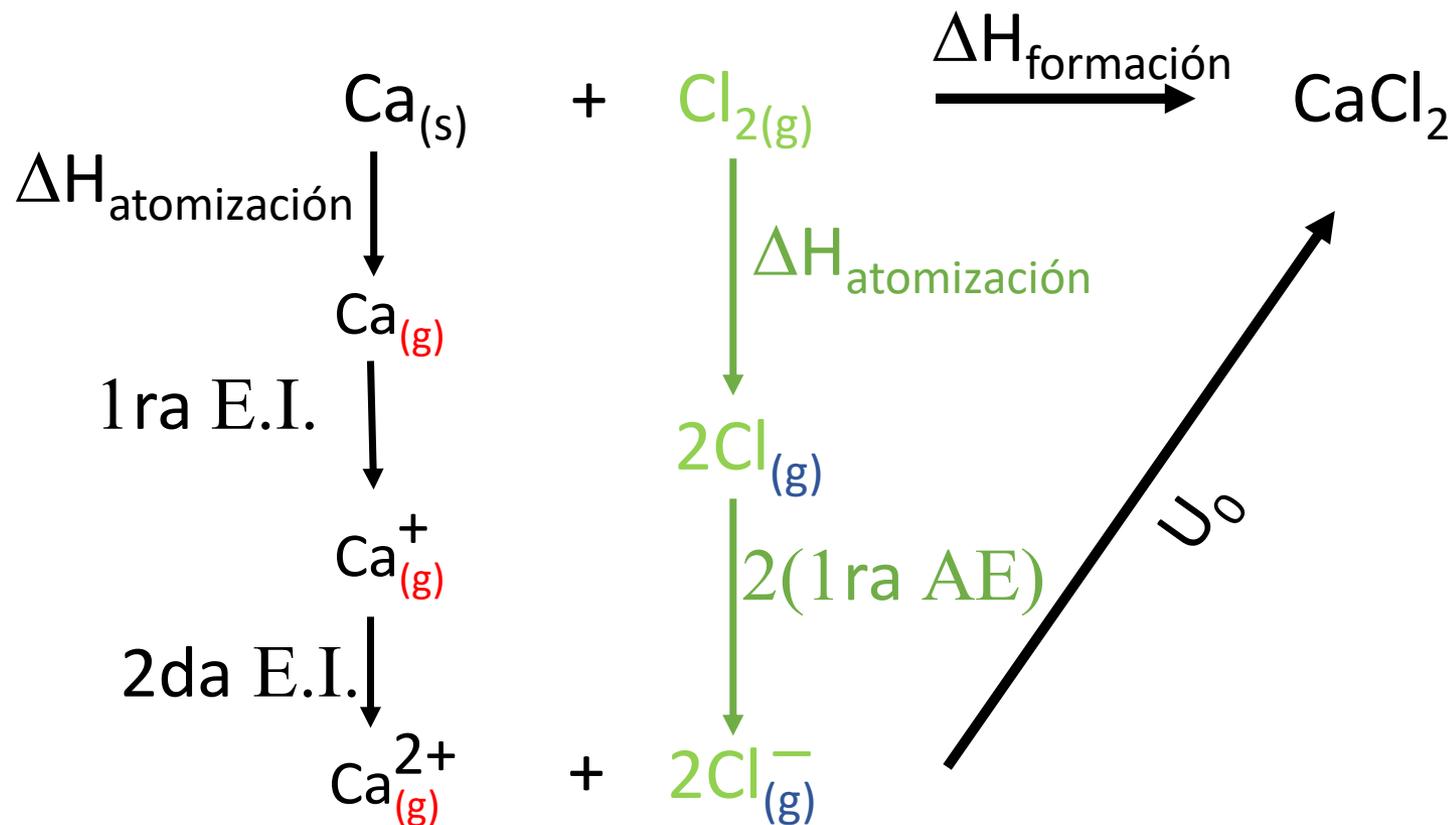


$$\Delta H_{\text{formación}} = \Delta H_{\text{atomización Na}} + \Delta H_{\text{atomización Cl}}$$

$$\text{1ra E.I.}_{\text{Na}} + \text{1ra AE}_{\text{Cl}} + U_0$$

$$-381 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ciclo de Born y Haber



$$\Delta H_{\text{formación}} = \Delta H_{\text{atomización Ca}} + 2\Delta H_{\text{atomización Cl}} +$$

$$1\text{ra E.I.}_{\text{Na}} + 2\text{da E.I.} + 2(1\text{ra AE}_{\text{Cl}}) + U_0$$

$$U_0 = -2\,180 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Entalpía de Formación

NaCl

$$U_0^{298} = -757 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{EI}} = +496 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{AE}} = -349 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{A}_{\text{Cl}}} = +121 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{A}_{\text{Na}}} = +108 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Sigma = -381 \text{ kJ mol}^{-1}$$

NaCl₂

$$U_0 = -2\,180$$

$$\Delta H_{\text{A}_{\text{Na}}} = +108$$

$$\Delta H_{\text{EI}_1} = +496$$

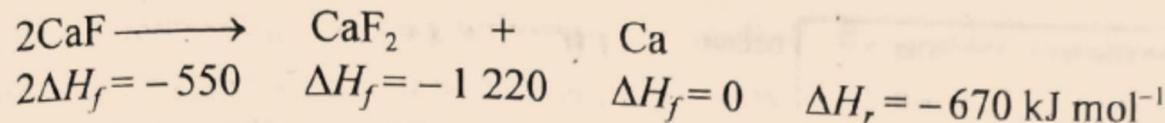
$$\Delta H_{\text{EI}_2} = +4\,562$$

$$2\Delta H_{\text{AE}} = -698$$

$$\Delta H_{\text{A}_{\text{Cl}}} = +242$$

$$\Delta H_f = +2\,530 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 U_0 &= -795 \\
 \Delta H_{A_{Ca}} &= +178 \\
 \Delta H_{EI} &= +590 \\
 \Delta H_{AE} &= -328 \\
 \Delta H_{A_F} &= +79 \\
 \hline
 \Delta H_f &= \pm 276 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$



<i>Term</i>	<i>CuCl</i>	<i>CuCl₂</i>
$\Delta H_{A_{Cu}}$	+338	+338
ΔH_{EI_1}	+746	+746
ΔH_{EI_2}		+1958
$\Delta H_{A_{Cl_2}}$	+121	+242
ΔH_{AE}	-349	-698
U_0	-973	-2772
ΔH_f	-117	-186

Sistema cristalino	Estructura "tipo"	A
Cúbico	NaCl	1.74756
	CsCl	1.76267
	ZnS (blenda)	1.63806
	CaF₂	2.51939
	Cu₂O	2.22124
Hexagonal	ZnS (wurtzita)	1.64132
	CdI₂	2.2440
Tetragonal	TiO₂ (rutilo)	2.4080
Trigonal	Al₂O₃ (corindón)	4.1719

Configuración del Ión	<i>n</i>
Li⁺, He	5
Na⁺, F⁻, Ne	7
K⁺, Cl⁻, Ar ó Cu⁺	9
Rb⁺, Br⁻, Kr ó Ag⁺	10
Cs⁺, I⁻, Xe u Au⁺	12

La clase se encuentra en los videos

Energía de red cristalina <https://youtu.be/3nYsnk6evLI>

Ciclo de Born y Haber video de la clase en zoom <https://youtu.be/Laxo2-G7LHw>

YouTube