

ENLACE IÓNICO

Este tipo de enlace primario se produce entre elementos muy electropositivos y muy electronegativos. Así se forman aniones y cationes, cada uno con simetría bastante esférica; en efecto, la estructura electrónica de estos iones es similar a la del respectivo gas noble próximo. El enlace iónico se debe a fuerzas de atracción electrostática entre cargas positivas y negativas, y forma cristales.

Esas fuerzas de atracción deben igualarse, como en cualquier tipo de enlace, con las fuerzas repulsivas de corto alcance ión-ión, debidas a que las nubes electrónicas de átomos vecinos no pueden superponerse.

A los cristales iónicos se les asocian fórmulas químicas precisas (estequiométricas), que hacen explícita la necesaria neutralidad eléctrica del cristal: Na^+Cl^- , Cs^+Cl^- , $\text{Na}_2^+\text{O}^{2-}$, $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$, y $\text{Al}_2^{3+}\text{O}_3^{2-}$. Nótese que *todos* los cristales están formados por un gran número de átomos como mínimo, para ser estables. Además, no todos los cristales iónicos están formados por sólo dos elementos; e.g., podría haber dos tipos de cationes y uno de aniones; ejemplo: $\text{Mg}^{2+}\text{Al}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, espinela.

A cada catión (o anión), se le asocia un radio iónico característico, de medición a veces compleja, que precisa el volumen en que un catión dado no puede ser penetrado por un anión específico, o viceversa.

Debido a la simetría electrónica esférica de los iones participantes, estos iones presentan enlaces no direccionales (también de simetría esférica: esferas cargadas). De esta manera, un primer anión y un primer catión se pueden unir en cualquier dirección; sin embargo, para continuar formando un cristal estable se deben respetar dos tipos de condiciones:

- una relacionada con la neutralidad electrón del cristal, a través del cociente de cargas
- y la otra con la necesaria compatibilidad geométrica del ordenamiento, teniendo en cuenta los radios iónicos relativos de los iones participantes, caracterizada a través del cociente de radios iónicos.

La Figura 1 ilustra, en un ejemplo bidimensional, el caso de un catión demasiado pequeño como para formar una estructura estable con aniones de tamaño relativo grande. Se observa que el catión estará en una posición

inestable (no hay una posición única de mayor estabilidad). La Figura 2 muestra, para cristales iónicos 3D binarios, la relación entre el referido cociente de radios iónicos y el número de coordinación del cristal. El número de coordinación es el número de aniones en contacto con un catión, o viceversa; este número controla la estructura cristalina.

El efecto de la neutralidad iónica es bastante claro sobre la estructura cristalina: un cristal MN no puede ser igual a uno M_2N , independientemente de los radios iónicos involucrados.

El efecto geométrico se mostrará considerando cristales que tienen el mismo cociente de cargas (1 a 1), pero diferente cociente entre los radios iónicos ($R_{\text{catiónico}}/R_{\text{aniónico}}$), ver Tabla 1. Este último factor hace que los cristales correspondientes presenten, como consecuencia, estructuras cristalinas diferentes. La Figura 2.13 del texto de Smith, En Figura 3 de este apunte (Figura 2.13 del texto de Smith), muestra las estructuras cristalinas del Na^+Cl^- y del Cs^+Cl^- : la diferencia en estructura cristalina se justifica, ver Tabla 1, por la diferencia entre los cocientes $R_{\text{catiónico}}/R_{\text{aniónico}}$ de cada cristal.

En la Tabla 2 se muestran las energías de varios cristales iónicos con el mismo cociente de carga (=1). En dicha tabla se observa:

- Para un mismo anión (Cl u O, en la tabla), al crecer el tamaño del catión al bajar en un Período de la Tabla Periódica, menor es la energía de red molar (energía de enlaces para un mol de átomos). Ello se debe al aumento de la distancia entre los núcleos de vecinos próximos, para efectos del cálculo de la energía de atracción electrostática.
- Cuando aumenta la carga de los iones involucrados, aumenta la energía reticular. En este ejemplo, el producto $Z_{\text{catiónico}} * Z_{\text{aniónico}}$ pasa de $1*1=1$ a $2*2=4$ al pasar de los cloruros a los óxidos, lo cual afecta notablemente la energía de atracción electrostática, así como la temperatura de fusión.

Obsérvese que un indicador aproximado y no plenamente riguroso de la energía de enlace, es la temperatura de fusión del material, T_F . No obstante, usaremos ampliamente este indicador de estabilidad de un cristal, como una primera aproximación, por ser más accesible e intuitivo.

Figura 11.2.
Configuraciones de coordinaciones estables e inestables para sólidos iónicos.

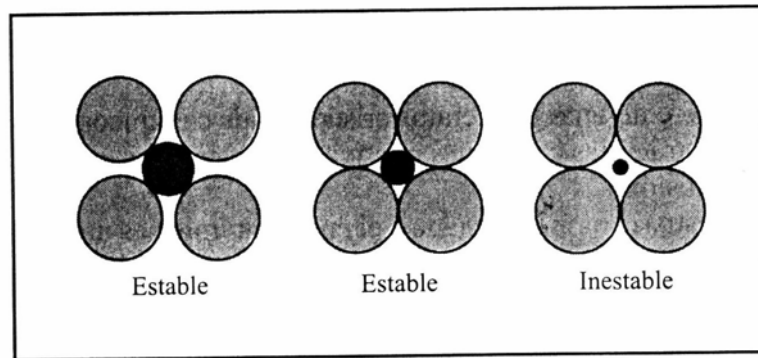


Figura 1. Esquema bidimensional del efecto de los tamaños relativos de los iones de un cristal iónico (factor geométrico), sobre la estabilidad del cristal. Para que la situación sea geoméricamente estable, el catión debe estar en contacto con los aniones de su entorno.

Figura 11.3.
Relaciones de radios para los índices de coordinación de 8, 6, 4 y 3 aniones rodeando a un catión central en sólidos iónicos. (Según W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, «Introduction to Ceramics», 2.ª ed., Wiley, 1976.)

Disposición de iones alrededor del ion central	Rango de relación de radios (radio catiónico a radio aniónico)	
Vértices de un cubo	$\geq 0,732$	
Vértices de un octaedro	$\geq 0,414$	
Vértices de un tetraedro	$\geq 0,225$	
Vértices de un triángulo	$\geq 0,155$	

Figura 2. Efecto del cociente de radios iónicos sobre el número de coordinación de cristales iónicos 3D binarios. El número de coordinación es el número de primeros vecinos de un ión. Esto se obtiene de consideraciones geométricas relacionadas con que, para tener una estructura estable, un catión debe estar en contacto con los aniones próximos; de lo contrario, el ordenamiento debería cambiar o podría no haber solución posible. Así, para un cociente menor que 0,155, no hay cristal estable posible.

Tabla 1. Ejemplos del efecto del cociente entre radios iónicos (factor geométrico) sobre la estructura cristalina de cristales iónicos.

Cristal iónico	Cuociente entre el número de cargas aniónicas y catiónicas	Radio catiónico	Radio aniónico	Cuociente de radios: $R_{\text{catiónico}}/R_{\text{aniónico}}$	Efecto del valor del cuociente $R_{\text{catiónico}}/R_{\text{aniónico}}$
Na^+Cl^-	1:1	0,095 nm, $\text{Na}^+(\text{Z}=11)$	0,181 nm, $\text{Cl}^-(\text{Z}=17)$	$0,095/0,181=$ 0,525	El valor 0,525 pertenece al intervalo de cuocientes, obtenido por criterios geométricos, entre 0,414 y 0,732 , ver Figura 2 . Esto implica que el ión menor tendrá 6 vecinos mayores. Así se explica la estructura clásica del NaCl
Cs^+Cl^-	1:1	0,169 nm, del $\text{Cs}^+(\text{Z}=55)$	0,181 nm, del $\text{Cl}^-(\text{Z}=17)$	$0,169/0,181=$ 0,934	El valor 0,934 pertenece al intervalo de cuocientes, obtenido por criterios geométricos, mayor o igual a 0,732 , ver Figura 2 . Esto implica que el ión menor tendrá 8 vecinos mayores. Así se explica la estructura clásica del CsCl , la cual es típica de radios suficientemente similares.
$\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ y $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$	2:2=1 2:2=1	0,065 nm, $\text{Mg}^{2+}(\text{Z}=12)$ y 0,099 nm, $\text{Ca}^{2+}(\text{Z}=20)$	0,140 nm $\text{O}^{2-}(\text{Z}=8)$	$0,065/0,140=$ 0,464 y $0,099/0,140=$ 0,707	Para ambos cristales: Mismo cuociente de cargas y mismo intervalo de cuociente de radios iónicos del NaCl. Efectivamente, estructura cristalina tipo NaCl.

Figura 2.13. Disposiciones de empaquetamiento iónico en (a) CsCl y (b) NaCl . Ocho iones Cl^- se pueden empaquetar en torno a un ion Cs^+ , pero sólo seis iones Cl^- se pueden empaquetar en torno a un ion Na^+ .

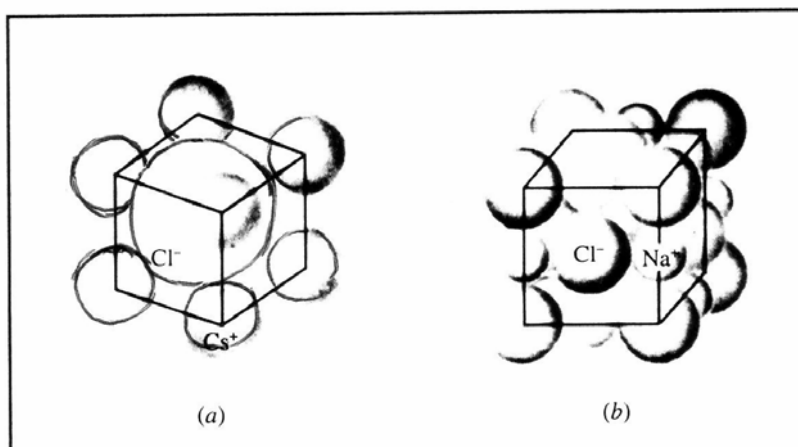


Figura 3. Cristales iónicos de Na^+Cl^- y Cs^+Cl^- . Estos cristales tienen el mismo cociente de cargas entre sus iones, pero los diferentes cocientes entre los radios iónicos pertinentes justifican la diferencia en estructura cristalina.

Tabla 2. Efecto de la distancia internuclear y del producto de las cargas iónicas sobre la energía de red de cristales iónicos

Cristal: Cloruros de metales del Período I	$R_{\text{catiónico}}[\text{nm}]$ + ($R_{\text{aniónico}} = 0,181 [\text{nm}]$)	Energías de red*, [kJ/mol]	T_F , [°C]	n'	Cristal: Óxidos de metales del Período II	$R_{\text{catiónico}}[\text{nm}]$ + ($R_{\text{aniónico}} = 0,140 [\text{nm}]$)	Energías de red*, [kJ/mol]	T_F , [°C]
Li^+Cl^-	0,060 + 0,181	- 198	613	2	-----	-----	-----	-----
Na^+Cl^-	0,095 + 0,181	- 183	801	3	$\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$	0,065 + 0,140	- 3.932	2.800
K^+Cl^-	0,133 + 0,181	- 164	776	4	$\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$	0,099 + 0,140	- 3.583	2.580
Rb^+Cl^-	0,148 + 0,181	- 160	715	5	$\text{Sr}^{2+}\text{O}^{2-}$	0,113 + 0,140	- 3.311	2.431
Cs^+Cl^-	0,169+ 0,181	- 155	646	6	$\text{Ba}^{2+}\text{O}^{2-}$	0,135 + 0,140	- 3.127	1.923

T_F : Temperatura de fusión del cristal

n' : Número cuántico del nivel más externo del catión

*: Mientras menor es la energía de red, más estable es el cristal.