

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. Así, 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.

A los cristales iónicos corresponden 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 $\text{Al}^{3+}_2\text{O}^{2-}_3$. 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: $\text{Mg}^{2+}\text{Al}^{3+}_2\text{O}^{2-}_4$, espinela.

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 de este apunte (Figura 2.13 del texto de Smith), muestra las estructuras cristalinas del Na^+Cl^- y del Cs^+Cl^- . En estos dos compuestos solo participan elementos de valencia 1; sin embargo, hay una diferencia en la estructura cristalina. Tal diferencia en estructura cristalina se debe a la diferencia entre

los cocientes $R_{\text{catiónico}} / R_{\text{aniónico}}$ de estos cristales.

La Figura 2 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).

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.

(Materia para el CL3, Cristales)

La Figura 3 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 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, Figura 1 de este apunte, 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.

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^+ .

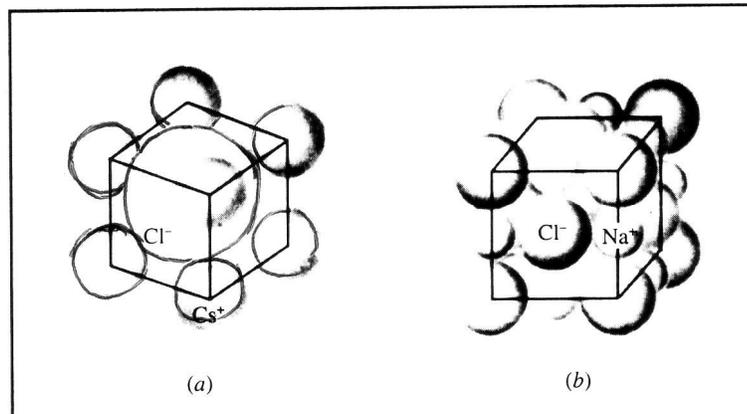


Figura 1. Cristales iónicos de Na^+Cl^- y Cs^+Cl^- . Estos cristales tienen el mismo cociente de cargas entre sus iones, pero los diferentes cocientes entre los radios iónicos pertinentes justifican la diferencia en estructura cristalina.

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

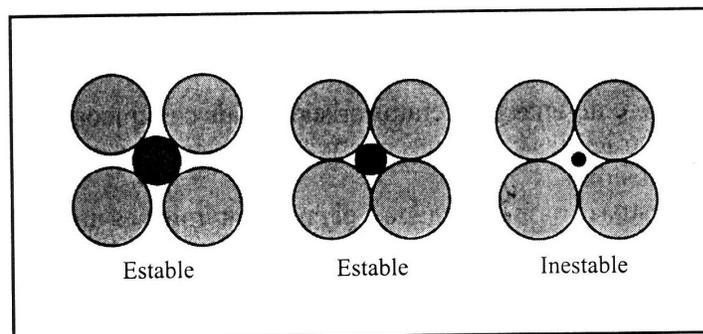


Figura 2. Esquema bidimensional del efecto de los tamaños relativos de los iones de un cristal iónico (factor geométrico), sobre la estabilidad del cristal. Para que la situación sea geoméricamente estable, el catión debe estar en contacto con los aniones de su entorno.

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.)

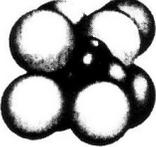
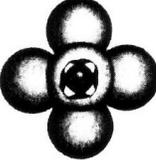
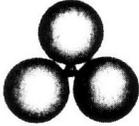
Disposición de iones alrededor del ion central	Rango de relación de radios (radio catiónico a radio aniónico)	
Vértices de un cubo	$>0,732$	
Vértices de un octaedro	$>0,414$	
Vértices de un tetraedro	$\geq 0,225$	
Vértices de un triángulo	$\geq 0,155$	

Figura 3. 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	Cociente entre el número de cargas aniónicas y catiónicas	Radio catiónico	Radio aniónico	Cociente de radios: $R_{\text{catiónico}}/R_{\text{aniónico}}$	Efecto del valor del cociente $R_{\text{catiónico}}/R_{\text{aniónico}}$
Na^+Cl^-	1:1	0,095 nm, $\text{Na}^+(Z=11)$	0,181 nm, $\text{Cl}^-(Z=17)$	$0,095/0,181=$ 0,525	El valor 0,525 pertenece al intervalo de cocientes, 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 $\text{Cs}^+(Z=55)$	0,181 nm, del $\text{Cl}^-(Z=17)$	$0,169/0,181=$ 0,934	El valor 0,934 pertenece al intervalo de cocientes, 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, $\text{Mg}^{2+}(Z=12)$ y 0,099 nm, $\text{Ca}^{2+}(Z=20)$	0,140 nm $\text{O}^{2-}(Z=8)$	$0,065/0,140=$ 0,464 y $0,099/0,140=$ 0,707	Para ambos cristales: Mismo cociente de cargas y mismo intervalo de cociente de radios iónicos del NaCl. Efectivamente, estructura cristalina tipo NaCl.