
QUÍMICA

Bachillerato Internacional

Química Estructural I
Enlace Iónico y Metálico

Prof. Jorge Rojo Carrascosa

Índice general

1. QUÍMICA ESTRUCTURAL I	2
1.1. ENLACE IÓNICO	2
1.1.1. ENERGÍA RETICULAR	3
1.1.2. CICLO DE BORN-HABER	4
1.2. ENLACE METÁLICO	5
1.3. PROBLEMAS RESUELTOS	7

Capítulo 1

QUÍMICA ESTRUCTURAL I

Cuando se estudia la constitución de las sustancias (gases, líquidos o sólidos) se encuentra que éstas están formadas por agrupaciones de átomos denominados, *moléculas*. Éstas pueden dar lugar a sustancias neutras, moléculas sin carga eléctrica, o a sustancias con carga, dando lugar a los iones. Estas uniones entre átomos o grupos de átomos es lo que se denomina **enlace químico**.

El enlace químico entre los distintos átomos se realiza a través de fuerzas de atracción eléctricas entre los electrones de cada uno de ellos y los núcleos de los otros. Cediendo, captando o compartiendo electrones de la última capa, los elementos alcanzan una mayor estabilidad y rebajan su energía dando lugar a sustancias compuestas. En su estudio nos encontramos que la mayoría de las moléculas tienen combinaciones de uno u otro tipo, sin embargo su gran complejidad hace que nos centremos en los casos extremos, dando lugar a enlaces covalentes, metálico e iónico según la electronegatividad de los átomos que se unen.

Además de los enlaces principales entre los átomos también existen **enlaces intermoleculares**, de menor energía que los enlaces intramoleculares y cuyos máximos exponentes son el enlace de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals.

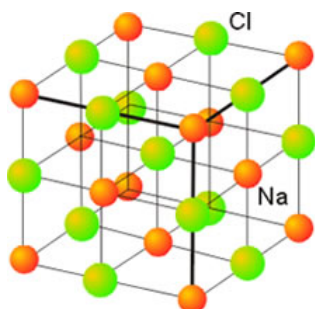
1.1. ENLACE IÓNICO

La unión entre un átomo muy metálico con otro elemento de carácter no metálico da lugar a enlaces iónicos, estas uniones dan lugar a **cristales iónicos**. Las unidades características del enlace sólo se presentan cuando se encuentran en estado gaseoso, es decir, su fórmula iónica da la proporción en la que se encuentran los iones para la existencia de neutralidad eléctrica en el cristal pero no la cantidad de los mismos. Ejemplos son CsCl, LiF, NaBr,...

Este enlace se considera que se produce en dos procesos:

- Ionización: El átomo de carácter metálico cede uno o varios electrones al átomo de elevada afinidad electrónica (no metálico), convirtiéndose respectivamente en una catión y en un anión pero ambos con estructura de gas noble. Este proceso es energéticamente desfavorable.
- Atracción electrostática: Formación del enlace por atracción electrostática entre los iones de carga opuesta. Por tanto, el enlace se produce por transferencia de electrones de un átomo a otro. Al ser este proceso energéticamente favorable y mayor que en la formación de los iones el proceso global genera un proceso exotérmico (libera energía).

Los **cristales iónicos o redes iónicas** son agrupaciones de iones en los que cada uno de ellos se rodea del mayor número posible de iones de signo contrario, este hecho está marcado por tres factores, la estequiometría del compuesto, el tamaño relativo de los iones y el carácter covalente del enlace iónico. Por tanto, se define el **índice de coordinación** como el número de iones de un mismo signo que rodean a otro de signo distinto, según sea la red (cúbica (fcc, bcc), tetragonal, hexagonal, ...) el IC será igual en ambos iones o distinto.



Por ejemplo el cloruro sodico, NaCl , con estructura fcc, es un cristal iónico cuya estructura es cúbica centrada en caras donde los iones positivos (Na^+) y negativos (Cl^-) se encuentran separados $1/2$ de la diagonal de una celda cúbica, dando lugar a cuatro unidades de NaCl cada unidad cúbica. Ambos iones tienen un IC de 6.

1.1.1. ENERGÍA RETICULAR

La **energía reticular** ($[U] = \text{J/mol}$), es la energía liberada en la formación de un mol de cristal iónico en estado sólido a partir de sus iones en estado gaseoso. Teóricamente, se parte de la fuerza de coulomb entre cargas y se añaden las contribuciones pertenecientes a las repulsiones electrónicas entre las nubes electrónicas y los núcleos de los iones al acercarse al formar la red (representa una disminución en la energía de formación del cristal), denominado *factor de compresibilidad* y por otra parte, a la acción de cada ión sobre todos los iones que forman la red (esto provoca el aumento de la fuerza del enlace), factor denominado *constante de Madelung*.

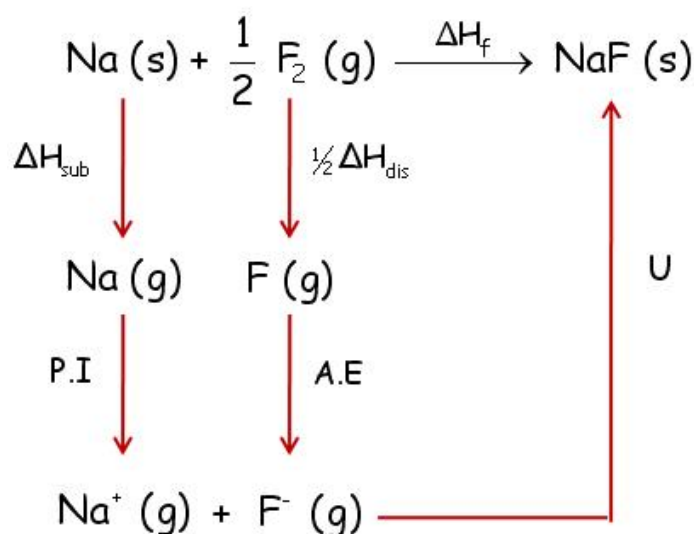
$$U = \frac{N_A Z_1 Z_2 e^2}{R_{eq}} A \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Donde A es la constante de madlung y n es el coeficiente de compresibilidad o exponente de Born-Lande.

De la expresión teórica de la Energía reticular podemos deducir que cuanto mayor sean las cargas de los iones o menor sean sus radios iónicos mayor será en valor absoluto la Energía Reticular. Así, por ejemplo, en los cloruros alcalinos el orden creciente de energía reticular sería $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} > \text{RbCl}$, y en cuanto a las cargas por ejemplo tendríamos $\text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$.

1.1.2. CICLO DE BORN-HABER

Experimentalmente la energía reticular puede hallarse a partir del **ciclo de Born-Haber**. Este ciclo se basa en la utilización de los ciclos termodinámicos y el fundamento de estos ciclos en la ley de Hess, *la ΔH de una reacción es independiente del camino seguido, sólo depende de las sustancias que reaccionan y sus productos*, por tanto es una suma de procesos parciales.



Ciclo de Born Haber para el NaF.

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{Sub.}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{Dis.}} + \Delta H_{\text{P.I.}} + \Delta H_{\text{A.E.}} + U$$

La entalpía de formación de un compuesto iónico se puede medir directamente a partir de sus elementos en estado estandar o a partir de las etapas intermedias. Si

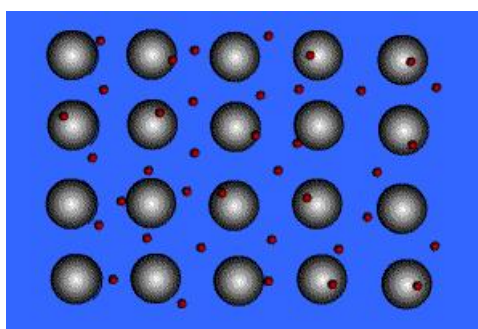
ésta es negativa, el cristal es estable, si no es así, la energía del cristal es mayor que la de los elementos por separado y no se formará el cristal.

Como consecuencia de la fortaleza de la red iónica se suelen presentar en forma sólida, son duros y tienen altos puntos de fusión y ebullición. Son solubles en disolventes polares (H_2O , no en los disolventes orgánicos) como consecuencia de las interacciones ión-dipolo, en estado sólido no conducen la corriente eléctrica pero sí fundidos o disueltos al estar los iones en movilidad. Por tanto, a mayor energía reticular más difícil es romper el cristal, menor es la solubilidad, mayores son los puntos de fusión y de ebullición y el cristal es más duro.

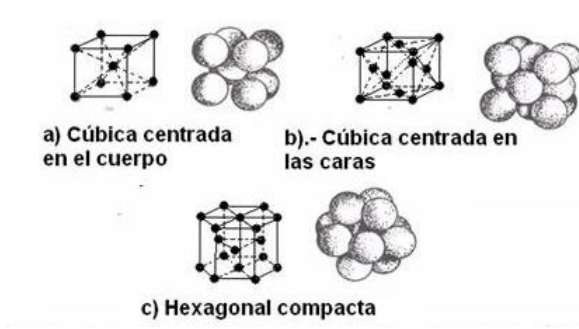
1.2. ENLACE METÁLICO

Se da exclusivamente en los elementos metálicos y sus aleaciones. Los metales tienden a tener fácilmente electrones libres en su estructura, de ahí su alta conductividad eléctrica y térmica y sus bajos valores en la energía de ionización. Esto provoca que los electrones de enlace no estén sujetos a ningún átomo y se puedan mover libremente por la estructura cristalina dando lugar a lo que se conoce como *nube electrónica* del metal o gas electrónico.

Su estructura consiste en un conjunto de iones positivos colocados en los vértices de la red metálica. Las redes más características que forman los metales son la red cúbica centrada en el cuerpo o en las caras y la red hexagonal compacta.



Mar de electrones en metales.



Típicas estructuras de metales.

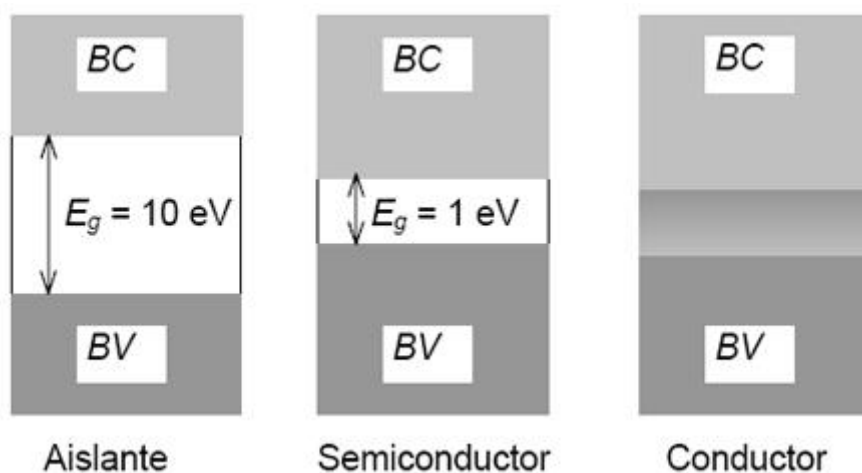
Para la formación de este enlace se necesita que el elemento tenga orbitales desocupados y bajos potenciales de ionización. En un principio la explicación de este enlace se fundamentaba en las atracciones electrostáticas entre los iones de la red y el gas electrónico pero al aplicar la teoría cuántica se obtuvo la **teoría de bandas**

de energía, más formal y cuyos resultados encajan con los valores experimentales.

En ésta, los electrones de valencia ocupan orbitales que pertenecen al conjunto de todos los átomos que forman la molécula, siendo condición indispensable para formar un orbital molecular que exista suficiente solapamiento entre el orbital de un átomo y los orbitales atómicos de átomos contiguos.

Al combinar N orbitales atómicos de N átomos se obtendrán N orbitales moleculares, al aumentar el número de átomos disminuye la energía entre los orbitales moleculares y podemos considerar un continuo de energías, siendo esto lo que se conoce como **banda de energía**. Éstas, dependiendo del solapamiento de los orbitales atómicos de los que parten podrán ser más o menos anchas, lo que puede provocar que las distintas bandas de energía puedan estar mas o menos próximas e incluso superponerse.

Dependiendo de este hecho tenemos materiales conductores, semiconductores o aislantes.



Bandas de energía en materiales metálicos.

Los metales son sólidos a T^a ambiente (excepto el Hg) y sus puntos de fusión y ebullición varían mucho para definirlos como altos o bajos. Son dúctiles (se estiran en hilos) y maleables (cambian su forma). Al reflejar la luz tienen un brillo característico denominado brillo metálico, son buenos conductores del calor y de la electricidad pero al aumentar la temperatura, aumenta, tanto la energía cinética de los electrones como la oscilación de los cationes, lo que provoca una resistencia en la conductividad eléctrica.

1.3. PROBLEMAS RESUELTOS

1. Razona la veracidad de la siguiente afirmación: *Si la afinidad electrónica no es capaz de contrarrestar el potencial de ionización no se formará cristal iónico.*

Falso. Como sabemos, en la formación de un enlace iónico existen dos etapas. La primera consiste en la formación de los dos iones, catión y anión, a partir de sus elementos en forma gaseosa y la segunda es la atracción electrostática de ambos iones (energía reticular). Por tanto, la formación del cristal iónico tendrá lugar si la energía involucrada en las dos etapas es favorable, mas concretamente, si su entalpía de formación es exotérmica.

En la formación de los iones no sólo están involucradas la afinidad electrónica y el potencial de ionización, también hay que tener en cuenta las energías de sublimación y de disociación. Entonces, para que exista formación del cristal es necesario que las energías desprendidas (afinidad electrónica y reticular) sean mayores que las absorbidas (potencial de ionización, sublimación y disociación).

2. Ordena razonadamente, de mayor a menor temperatura de fusión, los cloruros de los metales alcalinos.

Los cloruros alcalinos son LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl. Como vemos, todos tienen el mismo anión pero distinto catión, el cuál, aumenta de tamaño según descendemos en el grupo. Puesto que la energía reticular depende inversamente del tamaño de los iones, cuanto mayor sean estos, menor es la energía reticular y por tanto, su temperatura de fusión.

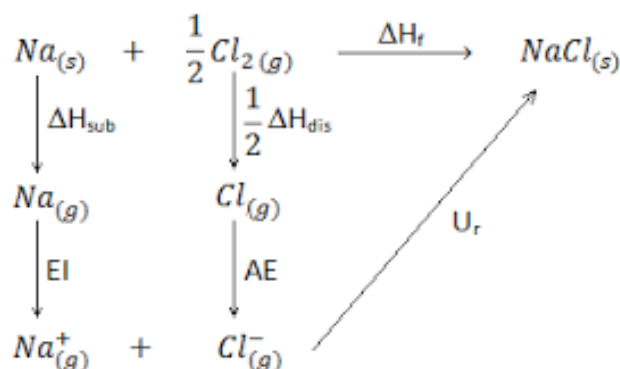


3. Realice los siguientes apartados:

- a) Haga un esquema del ciclo de Born-Haber para el NaCl.
- b) Calcule la energía reticular del NaCl(s), a partir de los siguientes datos:

Datos: Entalpía de sublimación del sodio = 108 kJ/mol; Entalpía de disociación del cloro = 243,2 kJ/mol; Entalpía de ionización del sodio = 495,7 kJ/mol; Afinidad electrónica del cloro = -348,0 kJ/mol; Entalpía de formación del cloruro de sodio = -401,8 kJ/mol.

- a) Ciclo de Born-Haber para el NaCl



Ciclo de Born Haber para el NaCl.

- b) Teniendo en cuenta las distintas energías involucradas y despejando la energía reticular, nos queda

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{Sub.}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{Dis.}} + \Delta H_{\text{P.I.}} + \Delta H_{\text{A.E.}} + U$$

$$U = \Delta H_f - \Delta H_{\text{Sub.}} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{Dis.}} - \Delta H_{\text{P.I.}} - \Delta H_{\text{A.E.}} = -900,7 \text{ kJ/mol}$$

4. Justifique la veracidad de las siguientes afirmaciones:

- El agua pura es mala conductora de la electricidad.
 - El cloruro de sodio, en estado sólido, conduce la electricidad.
 - La disolución formada por cloruro de sodio en agua conduce la electricidad.
 - El hierro es buen conductor de la electricidad pero no del calor.
- El agua pura es un electrolito muy débil y como todos ellos, son malos conductores de la electricidad al tener muy pocos iones disueltos en la disolución.
 - El NaCl es un cristal iónico y por tanto no conduce la electricidad en estado sólido. Sin embargo, fundido o disuelto si sería conuctor.
 - Cuando echamos NaCl en agua, se disocia en sus iones y son estos los que conducen la electricidad, por tanto, su disolución es conductora.
 - El hierro es un metal y como todos los metales, son buenos conductores de la electricidad y el calor.