

TEMA 44

Substàncies Iòniques.

Aspectes energètics en la formació de cristalls iònics.

Reconeixement i utilització de compostos iònics.

44.1 Substàncies Iòniques

44.2 La Geometria de la Xarxa Cristal·lina

44.2.1. Radis Iònics

44.2.2 Xarxes d'empaquetament compacte

44.2.3 Estructures que deriven de les xarxes d'empaquetament cúbic compacte

44.2.4 Estructures que deriven de les xarxes d'empaquetament hexagonal compacte

44.2.5 Altres estructures

44.3 Les energies iòniques de les xarxes cristal·lines

44.3.1 Càlcul de l'energia de la xarxa cristal·lina

44.3.2 Formació de l'enllaç iònic

44.3.3 Efectes de la grandària dels ions sobre el nombre de coordinació, l'estructura cristal·lina i sobre l'energia

44.4 Reconeixement i utilització de substàncies iòniques

44

Substàncies Iòniques. Aspectes energètics en la formació de cristalls iònics. Reconeixement i utilització de compostos iònics.**44.1 Substàncies Iòniques**

L'enllaç iònic es produeix quan hi ha una transferència d'electrons entre àtoms o molècules, resultant-ne espècies químiques amb càrrega elèctrica ben definida que s'anomenem ions i que quedaran unides per interacció electrostàtica. Per tant estarem parlant d'un tipus d'enllaç fort i adireccional. Les forces d'atracció electrostàtiques obliguen als ions a formar estructures que maximitzin les forces d'atracció i minimitzin les forces de repulsió. Aquestes estructures són altament ordenades i corresponen a ordenaments geomètrics infinits.

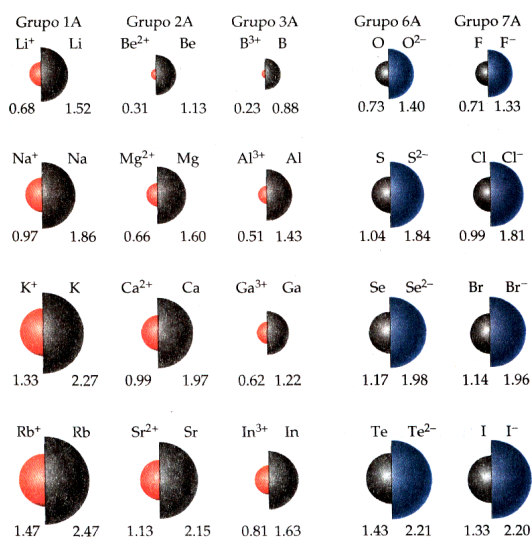
En el model de l'enllaç iònic imaginem les partícules enllaçades com si fossin entitats esfèriques que tenen una càrrega neta positiva o negativa. Una distribució esfèrica de càrrega es comporta com si la càrrega neta estigués concentrada en al centre de l'esfera. Per tant la major simplificació del model de l'enllaç iònic és que podem calcular les forces electrostàtiques que actuen entre els ions utilitzant la llei de Coulomb, com si els ions fossin càrregues puntuals. Aquest enfoc no és exacte (però permet calcular correctament els ordres de magnitud) i haurà de ser refinat.

Els exemples més típics de substàncies iòniques són les que provenen de la reacció entre elements molt electropositius (com per exemple metalls alcalins) amb elements molt electronegatius (com per exemple els halògens). La millor evidència independent de l'existència de compostos iònics resulta de les investigacions espectroscòpiques. En el cas del NaCl es mostra que el nucli de clor es troba envoltat per un octet complet d'electrons de valència. Estudis amb raigs X, que mesuren la densitat d'electrons arreu del cristall, demostren que el NaCl està format per grups esfèrics de 10 i 18 electrons que corresponen als ions sodi i clorur respectivament. Per tant, no hi ha dubte que els ions existeixen i que les forces cohesives del cristall es deuen a l'atracció mútua de les espècies oposadament carregades.

44.2 La Geometria de la Xarxa Cristal·lina**44.2.1. Radis Iònics**

En general els ions positius són més petits que els àtoms neutres i els ions negatius són més grans que els àtoms neutres tal i com podem veure en el dibuix.

Quan un àtom perd electrons per formar un ió positiu els electrons que es perden provenen sempre del nivell amb el major valor del nombre quàntic principal. Un àtom de sodi per exemple, amb configuració $[\text{Ne}] 3s^1$, quan perd un electró



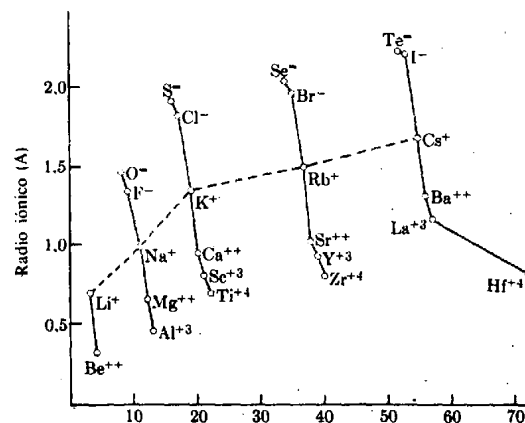
perd l'electró 3s exposant el nucli més petit de neon, que es troba "a sota". Es formen molts ions positius per la pèrdua d'electrons dels nivells externs dels àtoms neutres; en aquests casos, els ions reflecteixen les grandàries més petites dels nuclis interns de gas noble que exposats al formar-se els ions.

Quan un metall de transició forma un ió positiu, el subnivell extern s es buida primer que el d. Per exemple, el ferro, amb configuració electrònica $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, pot formar l'ió Fe^{2+} amb configuració electrònica $[\text{Ar}] 3d^6$ i l'ió Fe^{3+} amb configuració electrònica $[\text{Ar}] 3d^5$. En el canvi $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ es buida el nivell extern, cosa que suposa una disminució del radi. El pas $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ suposa una disminució de la repulsió electrònica per tant la grandària torna a disminuir.

Quan es formen ions negatius a partir dels àtoms neutres s'afegiran electrons al nivell extern, la qual cosa augmenta la repulsió entre els electrons, produint-se un augment del radi.

Fixem-nos ara com varien els radis iònics en funció del nombre atòmic. Si ens fixem en qualsevol seqüència isoelectrònica el radi iònic disminueix a mesura que augmenta el nombre atòmic. Això és degut a que a mesura que augmenta la càrrega nuclear el núvol d'electrons tendeix a contreure's.

També s'observa que en una família donada, el radi iònic augmenta a mesura que augmenta el nombre atòmic. En el potassi es produeix una certa discontinuïtat. Després del potassi, els radis iònics dels membres d'una família no augmenten tant ràpidament. Això és degut a que entre el potassi i el rubidi hi ha la primera sèrie de transició i, a mesura que aquests elements addicionals entren en la taula periòdica, la càrrega nuclear creixent tendeix a fer que els àtoms i els seus ions es contreguin. Per tant els ions que venen després de les sèries de transició són més petits del que d'entrada podríem pensar.

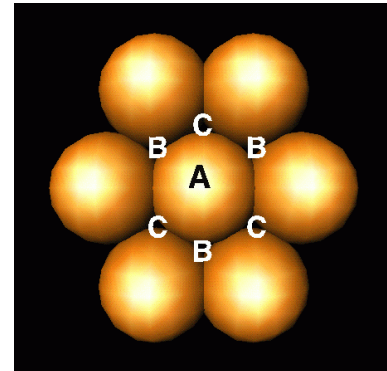


Un altre exemple de com disminueix el radi iònic al llarg d'una sèrie la constitueix la família dels lantànids. En els lantànids es van afegint electrons 4f per donar configuracions electròniques del tipus $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$. Tots els lantànids formen ions $+3$: dos electrons procedents de l'orbital 6s i un electró 4f. La grandària d'aquests ions es fa progressivament més petita a mesura que augmenta el nombre atòmic. Aquesta disminució s'anomena contracció lantànida.

44.2.2 Xarxes d'empaquetament compacte

Les estructures dels sòlids cristal·lins són aquelles que permeten el contacte més íntim entre els ions, per tal de maximitzar les forces d'atracció i aconseguir la mínima energia possible. Els ions, els àtoms de sòlids metàl·lics i moltes molècules es poden prendre com a esferes. Per tant resulta interessant considerar la manera en què esferes de la mateixa grandària es poden disposar de la manera més eficient possible, és a dir, deixant el mínim espai lliure possible.

La manera més eficient en què podem disposar esferes en un pla és envoltant cada esfera amb 6 esferes més. És possible posar-hi al damunt una altra capa d'esferes que queden encaixades en les depressions que hi ha entre les esferes; suposem que les esferes es col·loquen en els llocs B. Considerem ara la possibilitat d'afegir-hi una tercera capa. Resulta que es pot fer de dues maneres diferents. En l'estructura anomenada **empaquetament hexagonal compacta**, les esferes de la tercera capa es fan encaixar just al damunt de les esferes de la primera capa (llocs A) donant lloc a una estructura ABAB...



També és possible fer encaixar les esferes de la tercera capa de manera que no quedin al damunt de les de la primera capa (llocs C). Obtenim aleshores una estructura anomenada **empaquetament compacte cúbic**. En aquest cas és la quarta capa la que quedarà just al damunt de la primera que dona lloc a una estructura ABCABC... Aquesta estructura rep aquest nom, perquè és equivalent a la xarxa cúbica centrada en les cares.

En ambdós casos les esferes ocupen el 74% de l'espai disponible. En les dues xarxes d'empaquetament compacte, cada esfera està en contacte directe amb un total de 12 esferes: 6 en la mateixa capa, 3 de la capa inferior i 3 de la capa superior. Diem, doncs, que el nombre de coordinació és de 12.

Espais Buits en les Estructures Compactes

Les estructures cristal·lines de molts compostos binaris dels tipus AB, AB₂ i A₂B estan relacionades de manera senzilla amb les estructures d'empaquetament compacte. Amb molta freqüència, l'ió B es pot representar mitjançant esferes amb una estructura d'empaquetament compacte mentre que l'ió A ocupa els intersticis o espais buits entre les esferes de B. D'aquests espais buits n'hi ha de tres tipus, els llocs triangulars, els llocs tetraèdrics i els llocs octaèdrics.


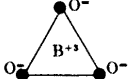
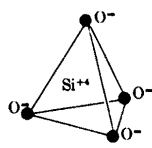
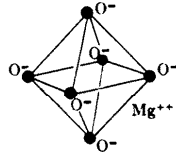
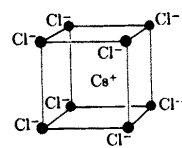
Els **llocs triangulars** es situen entre tres esferes contigües d'un mateix pla. Hi ha 6 llocs triangulars envoltant cada esfera. La relació entre els radis de les esferes petites i les grans ha de ser **menor de 0,15**.

Els **llocs tetraèdrics** es situen entre una esfera i les tres esferes que estan en contacte amb la capa superior i amb la capa inferior respectivament. Per tant, hi ha dos llocs tetraèdrics per cada esfera. Cada esfera està envoltada de 8 llocs tetraèdrics, que en el cas d'una estructura cúbica compacta formen un cub. La relació de radis ha de ser **menor de 0,22**.

Els **llocs octaèdrics** són els que queden envoltats per 6 esferes que resulta que queden disposades en els vèrtex d'un octàedre regular. Recordem que al construir la segona capa de l'empaquetament compacte les esferes es disposen en la meitat de les depressions de la part superior de la primera capa. Els espais buits sobre els que es situen les esferes són llocs tetraèdrics i els espais buits sobre els que no es munta cap esfera són llocs octaèdrics. Per cada esfera de l'estructura només hi ha un lloc octaèdric, per tant el nombre de llocs octaèdrics és la meitat dels tetraèdrics. Cada esfera està envoltada per 6 llocs octaèdrics, que en el cas d'una estructura d'empaquetament compacta cúbic els llocs es disposen en forma d'octàedre. La relació de radis ha de ser **menor de 0,41**.

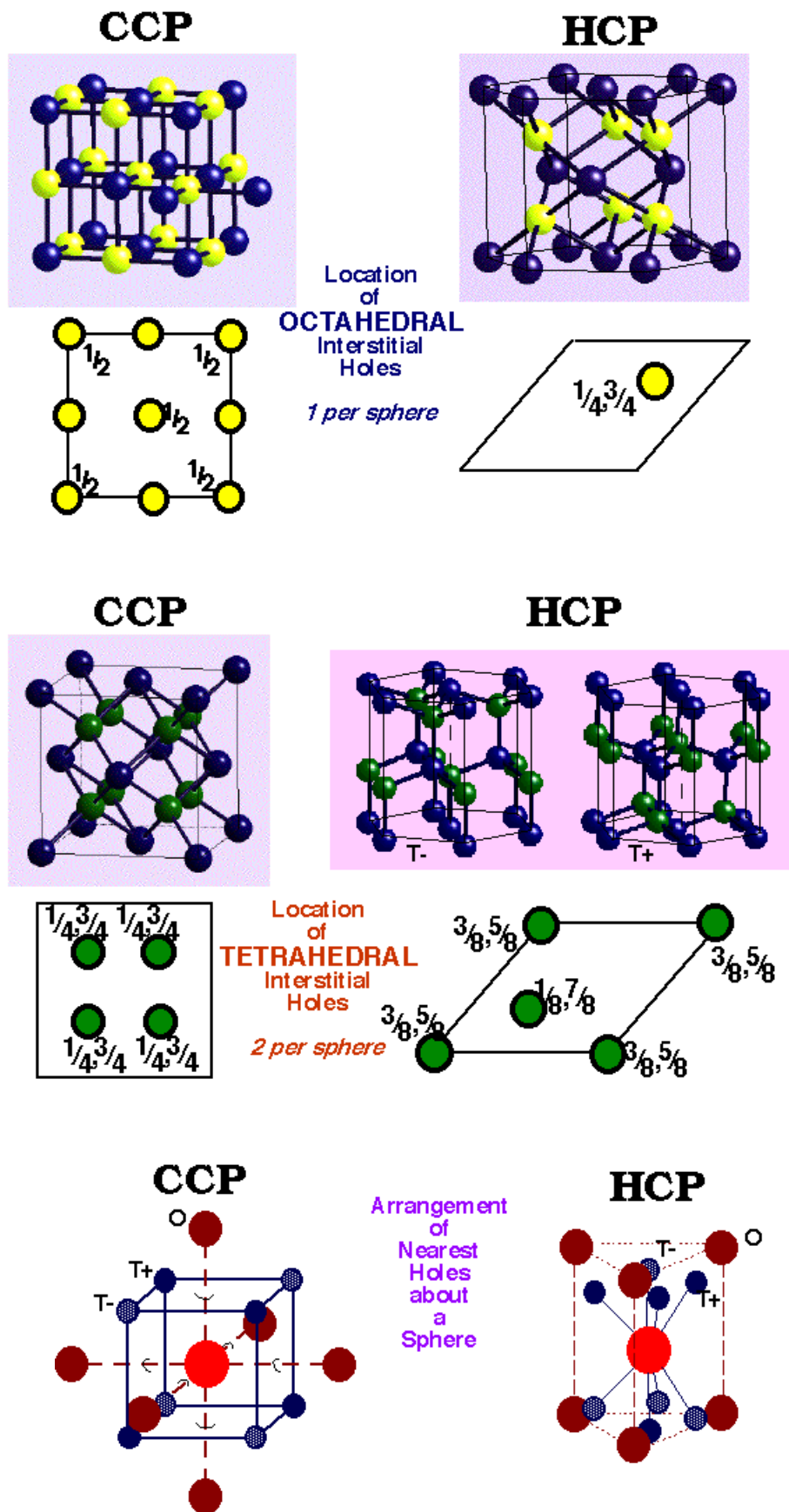
Si la relació de radis és molt superior a 0,41 aleshores les esferes poden adoptar una disposició que no és una estructura d'empaquetament compacte. Les esferes petites ocupen l'espai situat entre 8 esferes grans que formen un cub si la relació de radis és **menor de 0,73**.

Tot això ho trobem resumit a la taula següent:

Ordenamientos de empaquetamiento local			
Número de coordinación del catión	Relación de radios	Geometría	Ejemplos
2	0-0,155	Lineal	$F^- - H^+ - F^-$ 
3	0,155-0,225	Triangular	
4	0,225-0,414	Tetraédrica	
6	0,414-0,732	Octaédrica	
8	0,732-1,0	Cúbica	

Fixem-nos en què la relació de radis determina, no la grandària màxima que s'ha d'establir per a que els ions més petits càpiguen en els llocs buits, si no que determina a partir de quin radi s'hi col·loquen. Això és així en la majoria dels casos, perquè d'aquesta manera els ions grans amb càrregues idèntiques s'han de separar (disminuint les repulsions) per permetre la cabuda dels ions petits. D'altra banda l'apropament entre els ions de diferent càrrega és màxim (maximitzant les forces d'atracció). La relació entre els radis dels ions, doncs determina el nombre màxim de coordinació o nombre de veïns immediats que poden agrupar-se al voltant d'un ió central.

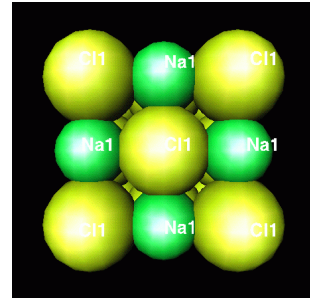
Situació de tots els llocs octaèdrics i tetraèdrics



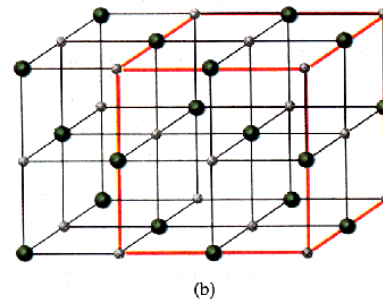
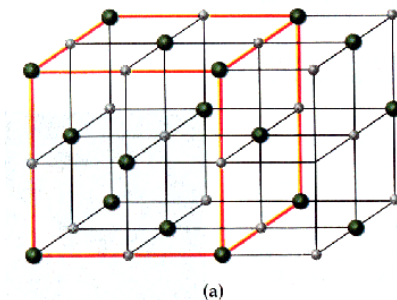
44.2.3 Estructures que es deriven de les xarxes d'empaquetament cúbic compacte

Xarxa del Clorur de Sodi

En el NaCl la relació de radis és de 0,54. Si els ions clorur es disposessin exactament en una estructura d'empaquetament compacte, els ions sodi serien massa grans per cabre en els llocs octaèdrics. Però són força petits per cabre justament en un cub centrat en el cos d'ions clorur. El que passa aleshores és que s'expandeix l'estructura compacte dels ions clorur per poder acomodar els ions sodi.



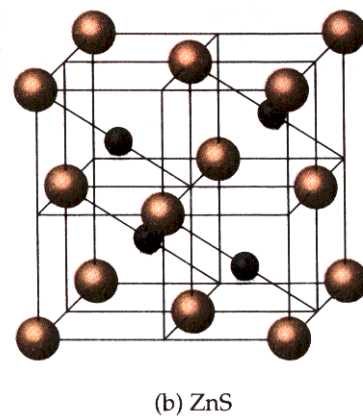
Així doncs, en la xarxa del clorur de sodi els ions clorur formen una xarxa cúbica centrada en les cares i els ions sodi ocupen llocs octaèdrics, formant també una xarxa cúbica centrada en les cares. Per tant cada ió sodi està envoltat per 6 ions clorur i cada ió clor per 6 ions sodi. Els ions clorur que estan al llarg de la diagonal d'una cara del cub no es toquen.



Com per cada esfera hi ha un lloc octaèdric i donat que hi ha el mateix nombre d'ions clorur que d'ions sodi, tots els llocs octaèdrics estan ocupats per ions sodi. Molts altres compostos del tipus AB tenen la mateixa estructura del cristall del clorur de sodi: Halurs de Li, Na, K, Rb, NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I , AgF, AgCl, AgBr; òxids i sulfurs de Mg, Ca, Sr, Ba

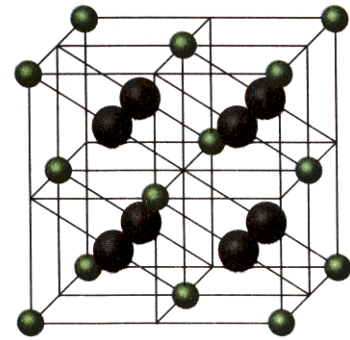
Xarxa de la Blenda de Zinc

L'estructura de la blenda de zinc (ZnS) és una estructura comuna a compostos del tipus AB. Els ions sulfur formen una xarxa cúbica centrada en les cares que té un empaquetament quasi compacte, amb els ions Zinc ocupant llocs tetraèdrics alternats. Només la meitat dels llocs tetraèdrics estan ocupats. Els ions Zinc ocupen llocs tetraèdrics i per tant el seu número de coordinació és quatre. El número de coordinació dels ions sulfur també és quatre, tal i com es veu a la figura. Com que els llocs tetraèdrics són petits, es troba l'estructura de la blenda de zinc en els compostos en què l'ió positiu és bastant més petit que l'anió: CuCl, CuBr, CuI, AgI, BeS.



Xarxa de la Fluorita i de la Antifluorita

Alguns compostos amb l'estequiometria 1:2 cristal·litzen en l'estructura de la fluorita CaF_2 . La relació de radis entre els ions és de 0,73. Els ions calci formen una xarxa cúbica centrada en les cares i els ions fluorur ocupen tots els llocs tetraèdrics. Els ions calci tenen un nombre de coordinació 8 i els ions fluorur tenen un nombre de coordinació 4. Aquest cristall, però també es pot entendre d'una altra manera: Els ions fluorur formen un sistema de cubs centrats en el cos, amb la meitat dels centres ocupats per ions calci. En la xarxa de l'antifluorita són els anions els que formen la xarxa cúbica i els cations els que ocupen tots els llocs tetraèdrics. Cristal·litzen en l'estructura de la fluorita: SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 , HfO_2 , UO_2 . I de l'antifluorita els òxids i sulfurs de Li, Na, K, i Rb.

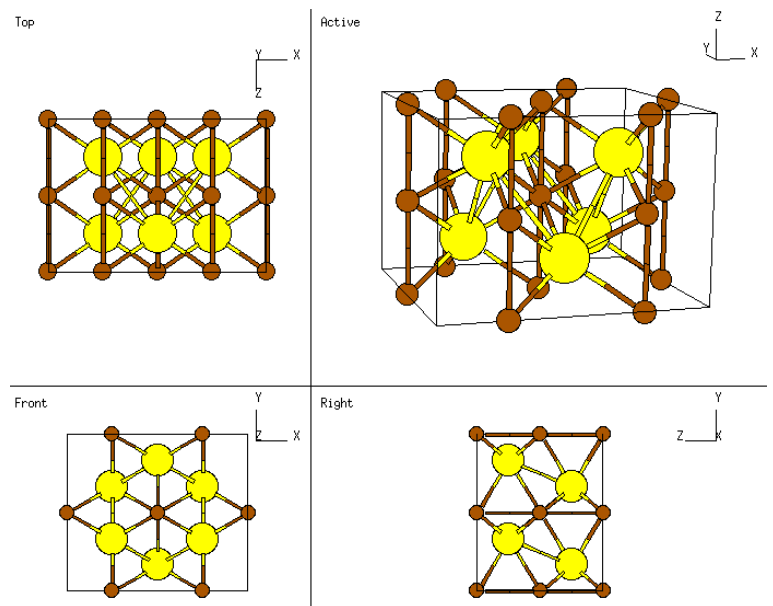
(c) CaF_2

44.2.4 Estructures que es deriven de les xarxes d'empaquetament hexagonal compacte

Xarxa del NiAs

A la xarxa del AsNi l'apilament correspon a l'estructura ABACABAC, on els ions de Ni es situen en els llocs A i els ions de As en els llocs B i C. Per tant el As té una disposició hexagonal compacte.

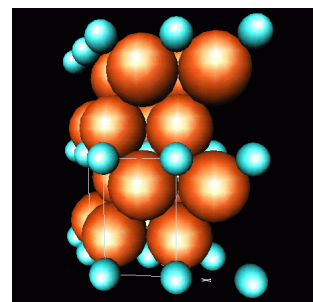
El nombre de coordinació és 6 pels dos ions. El Ni ocupa tots els llocs octaèdrics deixats pel As. El As està envoltat també per 6 ions de Ni disposats en un prisma trigonal. El AsNi és una substància amb un caràcter covalent apreciable, cosa que contribueix a fer que els enllaços en direccions diferents tinguin forces diferents i per tant la xarxa es deforma.



Altres substàncies amb la mateixa estructura són: AuSn , CoTe , CrSe , CuSn , FeS , IrS , MnAs , NiSn , PdSb , PtB , RhSn , VP , ZrTe

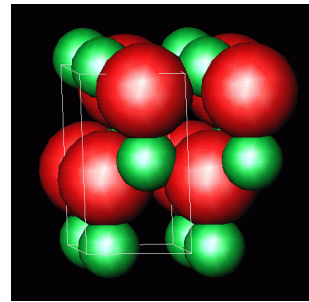
Xarxa del CdI_2

A la xarxa del CdI_2 els ions iodur adopten una disposició d'empaquetament hexagonal compacte i els ions de Cd es disposen en la meitat dels llocs octaèdrics. Això provoca una repulsió considerable entre les capes d'anions, de manera que són fàcilment exfoliables i la xarxa de fet és laminar.



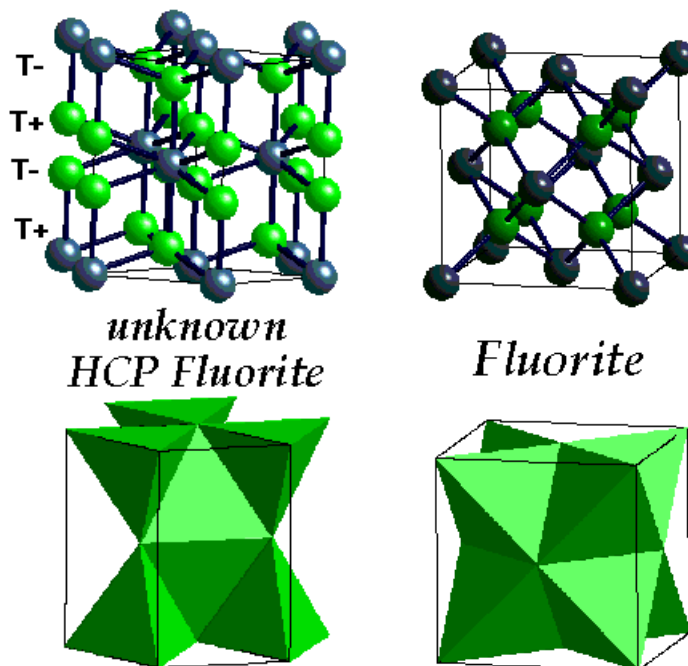
Xarxa de la Wurtzita

La xarxa de la wurtzita és també ZnS, però amb els ions sofre disposats en un empaquetament hexagonal compacte i amb els ions de Zn ocupant la meitat dels llocs tetraèdrics. El nombre de coordinació és quatre per tots dos tipus d'ions. Podríem dir que a cada ió sofre li han col·locat un ió Zn a la part inferior. Com que hi ha una diferència d'energia molt petita entre els dos tipus de cristalls també són possibles empaquetaments més complexos tipus ABC.AB.ABC...



Una Xarxa que no existeix

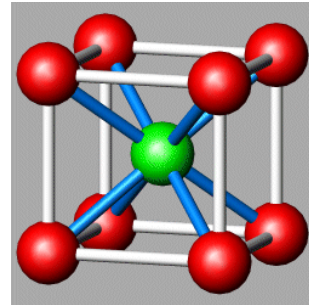
No es coneixen empaquetaments hexagonals compactes amb tots els llocs tetraèdrics plens, és a dir, no hi ha una estructura anàloga a la fluorita o antifuorita partint d'un empaquetament hexagonal compacte. El motiu és que els llocs tetraèdrics situats a sobre i a sota d'una capa d'esferes amb empaquetament compacte hexagonal estan massa a prop com per tolerar la repulsió coulòmbica:



44.2.5 Altres estructures

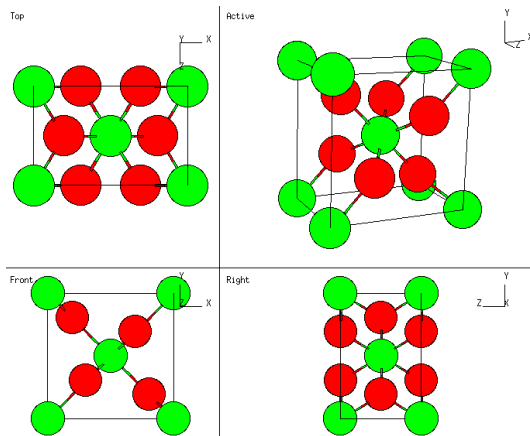
Xarxa del clorur de Cesi

En el CsCl la relació de radis és de 0,93. L'ió cesi, doncs és suficientment gran com per mantenir 8 ions clorur en els vèrtex d'un cub sense que es toquin entre si. Per aquest motiu l'ordenament del CsCl és cúbic centrat en el cos. Com que cada ió cesi està envoltat per 8 ions clor, cada clor ha d'estar també envoltat de 8 cesis, també a les cantonades d'un cub. Altres compostos amb aquesta estructura: CsBr, CsI, RbCl, AlCo, AgZn, BeCu, MgCe, RuAl, SrTi.



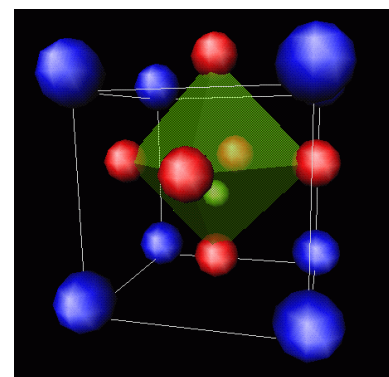
Xarxa del Rutilo

La xarxa del rutilo TiO_2 (els ions titani són en verd i l'oxigen en vermell) no es correspon a una xarxa d'empaquetament hexagonal compacte. Els ions titani formen una xarxa tetragonal centrada en el cos. Un octaèdre d'ions oxigen envolten l'ió de titani central de forma que dos estan a l'interior, en un pla diagonal i quatre en les cares. Cada ió titani es troba en el vèrtex d'un triangle amb un ió oxigen al centre. Al voltant de cada ió de titani hi ha doncs 6 ions d'oxigen i al voltant de cada oxigen 3 ions titani. Altres substàncies amb la mateixa estructura són: CoF_2 , MgF_2 , MnF_2 , NiF_2 , ZnF_2 , GeO_2 , IrO_2 , MoO_2 , PbO_2 , SnO_2 , TaO_2 , WO_2 .



Xarxa de la Perovskita

Les perovskites com el BaTiO_3 amb fórmula ABX_3 són un tipus comú d'estructura mineral que inclouen materials ferroelèctrics i superconductors. El cations A (blaus, Ba) i els anions X (vermells, O) tenen una estructura cúbica centrada en les cares amb els petits cations B ocupant els llocs octaèdrics entre els anions X. L'estabilitat de l'estructura depèn dels radis iònics relatius: Si els cations són massa petits per ocupar l'espai entre els oxigens es poden desplaçar lleugerament. Com que aquests ions tenen càrrega elèctrica aquests desplaçaments poden produir moments dipolars elèctrics enormes. Aquests materials s'anomenen ferroelèctrics per analogia amb els materials ferromagnètics que contenen dipols magnètics. A una temperatura suficientment alta, els cations B poden moure's dins del forat de l'oxigen mantenint-se una simetria cúbica. Quan la temperatura baixa per sota de l'anomenada temperatura de transició l'ió queda fixe en una determinada posició. Altres substàncies amb la mateixa estructura són: NaNbO_3 , CaZrO_3 , YAlO_3 , KMgF_3 , CaTiO_3 .



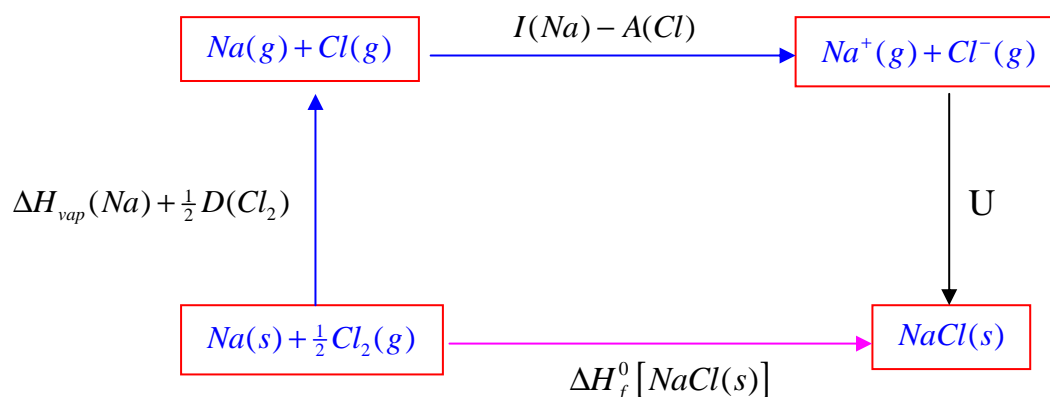
44.3 Les energies iòniques de les xarxes cristal·lines

44.3.1 Càlcul de l'energia de la xarxa cristal·lina

Comencem amb la reacció de formació del NaCl cristal·lí a partir dels elements:



Aquest és un procés molt complex. Fixem-nos en el següent gràfic:

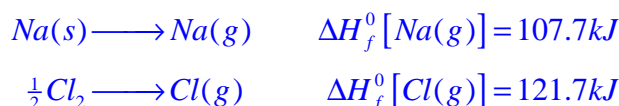


El canvi d'entalpia per la ruta directa és el calor de formació del NaCl(s):

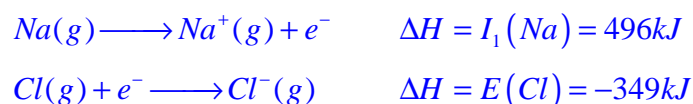


Veiem que el procés de formació es pot desglossar en tres etapes:

- El primer pas consisteix en la vaporització del sodi metàl·lic i la dissociació del clor en àtoms. Per tant aquest primer pas mostra com l'estabilitat del sodi metàl·lic i de les molècules de clor afecten l'energia alliberada per la reacció total.



- En el segon pas, es converteixen els àtoms del gas en ions. Per fer això es necessita que posem en el sistema una quantitat d'energia igual a l'energia d'ionització del sodi menys l'afinitat electrònica del clor.



- En el tercer pas, els ions es condensen a la xarxa cristal·lina. L'energia alliberada pel sistema en aquest pas s'anomena **energia iònica de la xarxa cristal·lina** i és una mesura directa de l'estabilitat del cristall. De fet es defineix l'energia iònica de la xarxa com l'energia necessària per separar totalment el compost iònic en els ions gasosos:



L'energia de la xarxa no es pot calcular directament, però és possible utilitzar la llei de Hess per sumar cada pas de tal manera que obtinguem l'energia de la xarxa; al fer això estem construint el que s'anomena com un cicle Born-Haber.

La suma de tots els passos del camí indirecte ha de ser equivalent al camí directe i per tant:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0[\text{NaCl}(s)] &= \Delta H_f^0[\text{Na}(g)] + \Delta H_f^0[\text{Cl}(g)] + I_1(\text{Na}) - E(\text{Cl}) - \Delta H_{\text{xarxa}} \\ \Delta H_{\text{xarxa}} &= 108\text{kJ} + 122\text{kJ} + 496\text{kJ} - 349\text{kJ} + 411\text{kJ} = 788\text{kJ} \end{aligned}$$

O sigui que l'energia de la xarxa del clorur de sodi és de 788 kJ/mol.

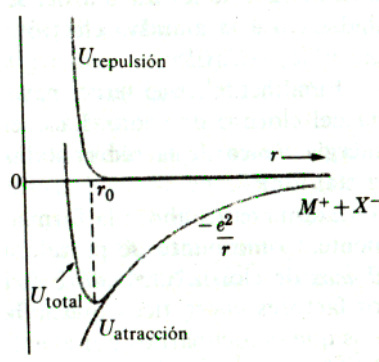
44.3.2 Formació de l'enllaç iònic

Examinarem ara la formació del clorur de sodi a partir dels àtoms en estat gasós. D'aquesta manera ens centrarem únicament en els factors energètics que influeixen en la formació de l'enllaç iònic: no ens haurem de preocupar per l'enllaç del sodi metàl·lic o del clor molecular. Imaginarem aleshores que el cristall es forma en tres etapes: la primera la formació dels ions gasosos a partir dels àtoms; la segona la formació de molècules diatòmiques gasoses a partir dels ions, i tercera la formació del cristall iònic.

En el primer pas, cal subministrar 118kcal/mol als àtoms de sodi per a ionitzar-los, mentre que els àtoms de clor desprenen 83,4 kcal/mol en absorbir un electró. Per tant per formar els ions a partir dels àtoms calen 35kcal/mol de parells iònics. Per tant, si el sodi i el clor l'única cosa que fan és formar octets complets es requereix energia. Així doncs els àtoms no tenen cap impuls natural a arribar a una estructura d'octets. Cal una altra raó per a justificar la formació de l'enllaç.

Ara considerem la formació de la molècula gasosa a partir dels ions. L'energia potencial disminueix conforme els ions s'apropen. Quan els dos ions són molt a prop, els electrons exteriors comencen a ocupar el mateix espai i es desenvolupa una potent força de repulsió, que es tradueix en un augment de l'energia potencial. La distància r_0 a la qual l'energia potencial és mínima és la distància d'enllaç. Per la forma de la corba de l'energia potencial podem veure que l'energia potencial a r_0 és quasi igual a la contribució deguda a l'atracció únicament.

Experimentalment s'ha trobat que $r_0 = 2,38 \text{ \AA}$. L'energia d'enllaç és molt aproximadament de $-139,3 \text{ kcal/mol}$ ($-q^2/4\pi\epsilon_0 r_0$). Així doncs, l'energia que s'allibera quan es formen aquestes molècules a partir dels àtoms gasosos és de $35,0 - 139,3 = -104,3 \text{ kcal/mol}$. Per tant l'energia del sodi i del clor iònicament enllaçats és més baixa que la dels àtoms separats. Per tant, l'energia necessària per formar els ions és més que compensada per l'energia deguda a l'atracció coulòmbica.



Anem ara a centrar-nos en la formació del cristall iònic. Per fer-ho senzill, calcularem primer l'energia d'un ió sodi d'un cristall unidimensional, és a dir una filera on s'alternen ions clor i ions sodi separats per una distància r_0 .

Aleshores:

$$U_i(\text{Na}^+) = 2 \cdot \frac{q_e}{4\pi\epsilon_0} \sum_n \frac{1}{2nr_0} - 2 \cdot \frac{q_e}{4\pi\epsilon_0} \sum_m \frac{1}{(2m+1)r_0}$$

$$U_i(\text{Na}^+) = \frac{2q_e}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{1}{n} \right) \right] = -\frac{q_e}{4\pi\epsilon_0 r_0} 2 \ln(2)$$

$$U_i(\text{Na}^+) = -1.386 \frac{q_e}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

Per tant, fixem-nos que l'energia de l'ió sodi és més baixa en aquest cristall unidimensional que en la molècula diatòmica. De manera semblant podríem seguir sumant totes les altres fileres que tindriem en un cristall tridimensional real. Per a qualsevol xarxa cristal·lina, l'energia es pot escriure com:

$$U = -M \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

on M s'anomena constant de Madelung. Per una xarxa cúbica com la del clorur de sodi $M=1.75$, és a dir, l'energia d'un ió sodi en una xarxa cúbica és un 75% més baixa que en la corresponent molècula diatòmica. Aquesta disminució addicional és deguda a que en el cristall l'ió sodi es troba enllaçat amb tots els ions clorur del cristall. La separació dels ions en el cristall de clorur de sodi és de 2,80 Å, una mica més gran que en la molècula diatòmica. Aleshores $U=-207\text{kcal/mol}$.

Fins ara hem tingut en compte només l'energia deguda a forces coulòmbiques entre ions considerats com a càrregues puntuals. Degut a la grandària finita del núvol electrònic al voltant de cada ió, existeixen forces repulsives entre ions veïns que no hem inclòs en el càlcul. L'efecte d'aquestes repulsions és fer que l'energia real de la xarxa cristal·lina prop d'un 10% menys negativa que el valor donat per les forces coulòmbiques soles. D'aquesta manera, la veritable energia de la xarxa cristal·lina del clorur de sodi és de -183 kcal/mol . La comparació d'aquest número amb l'energia de la molècula diatòmica $-139,5\text{kcal/mol}$, deixa clar que el cristall és molt més estable i per aquest motiu a temperatura ambient la pressió de vapor és molt baixa.

L'energia que s'allibera quan es forma la xarxa cristal·lina del clorur de sodi és finalment de $35-183 = -148\text{ kcal/mol}$. Per tant podem dir que el clorur de sodi cristal·lí és més estable que els àtoms gasosos i que l'origen d'aquesta estabilitat és l'atracció coulòmbica dels ions de la xarxa cristal·lina.

Anem a veure ara com calcular l'energia iònica de la xarxa cristal·lina quan es pren en consideració la repulsió entre els ions veïns. La repulsió és deguda a la grandària finita dels ions i és de la mateixa naturalesa que les repulsions de Van der Waals entre àtoms neutres. L'expressió refinada de l'energia potencial és:

$$U = -M \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$$

El terme B/r^n representa a les repulsions dels àtoms veïns i el valor de n oscil·la entre 9 i 12, segons el tipus de cristall. Generalment es pot avaluar n a partir de la compressibilitat del cristall. El coeficient B mesura la potència de les forces repulsives i és diferent per ions diferents. B es pot eliminar de l'expressió si coneixem el valor de r per al qual el cristall és estable, doncs aleshores U és un mínim:

$$\frac{dU}{dr} = M \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$$

$$B = \frac{M}{n} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} r_0^{n-1}$$

Substituint B a l'expressió de l'energia:

$$U(r_0) = -M \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Com que n és aproximadament 10, veiem que l'energia de la xarxa cristal·lina és a prop d'un 10% inferior a l'energia deguda únicament a la interacció coulòmbica. En general hi ha una concordança molt satisfactòria entre els valors calculats i mesurats de la xarxa cristal·lina dels halogenurs dels metalls alcalins.

L'energia de la xarxa cristal·lina augmenta amb el producte de les càrregues dels dos àtoms. Això suggereix que, en els compostos iònics cada àtom ha de tractar d'assolir una càrrega tant gran com sigui possible. Aquesta tendència està limitada pels valors creixents de les successives energies d'ionització dels àtoms. Així doncs, la màxima càrrega positiva està limitada pel nombre d'electrons de valència i la càrrega màxima negativa està limitada pel nombre de vacants que hi ha en els orbitals de valència de més baixa energia. Normalment l'energia de la xarxa no sol compensar la formació d'ions amb càrregues majors de ± 3 .

44.3.3 Efectes de la grandària dels ions sobre el nombre de coordinació, l'estructura cristal·lina i sobre l'energia

Es poden utilitzar els radis iònics per comprendre, per exemple, les variacions en les energies de la xarxa cristal·lina dels halogenurs alcalins. Per qualsevol ió positiu donat, l'energia de la xarxa cristal·lina es fa més petita a mesura que l'ió negatiu es fa més gran. La mateixa tendència es troba si s'examinen els compostos d'un ió negatiu qualsevol: l'energia de la xarxa cristal·lina disminueix a mesura que augmenta la grandària de l'ió positiu. Això és lògic si pensem que l'energia de la xarxa cristal·lina depèn de $1/(r_+ + r_-)$.

Podríem suposar que l'augment del nombre de coordinació hauria d'augmentar l'estabilitat de la xarxa. En el clorur de cesi, el nombre de coordinació és 8, la constant de Madelung és de 1,763, mentre que pel clorur de sodi, amb nombre de coordinació 6

és 1,748. D'aquesta manera, amb les mateixes distàncies internuclears, la xarxa cristal·lina del clorur de cesi és un 1% més estable que la del clorur de sodi.

La majoria dels halogenurs però, cristal·litzen en l'estructura de coordinació 6 del clorur de sodi. Això és degut a que quan s'intenta empaquetar 8 ions grans negatius al voltant d'un petit ió positiu central, es troba que la distància de major apropament entre els ions positius i negatius no és determinada per $r_+ + r_-$, sinó pel radi de l'ió negatiu sol. Degut a la grandària, 8 ions negatius es tocaran l'un amb l'altra sense que cap d'ells quedi molt a prop de l'ió positiu. En aquesta situació l'energia de la xarxa cristal·lina no és tant gran com seria possible, ja que la distància entre els ions positius i negatius no és tant petita com $r_+ + r_-$ i a més les forces de repulsió entre els ions negatius tan propers seran grans. Si es posen menys ions negatius al voltant de l'ió positiu aleshores l'apropament amb els ions negatius és més gran. A més, la distància entre els ions negatius és més gran, disminuint així les repulsions. D'aquesta manera, quan la diferència de grandàries entre els ions és prou gran, el nombre de coordinació acostuma a ser 6. Quan els ions són de grandàries semblants, com per exemple el CsCl, CsBr i CsI, els ions poden gaudir de l'estabilitat lleugerament major de la coordinació 8.

Per tant, generalment els ions es disposen de tal manera que puguin estar en contacte amb ions de càrrega contrària i de manera que els ions amb càrregues iguals quedin relativament allunyats.

44.4 Reconeixement i utilització de substàncies iòniques

6. Les substàncies iòniques són sòlids cristal·lins.
7. Són poc volàtils i presenten elevats punts de fusió i d'ebullició; aquestes temperatures depenen de les càrregues dels ions. El NaCl (càrregues ± 1) té una temperatura de fusió de 801°C mentre que el MgO (càrregues ± 2) fon a 2852°C .
8. Només presenten conductivitat elèctrica si estan fosos.
9. Moltes substàncies iòniques són solubles en aigua o en líquids polars.
10. Són durs i fràgils.

En molts casos es pot saber si un compost és iònic si coneixem la seva composició. En general els cations són ions metàl·lics i els anions són ions no metàl·lics. Per tant, els compostos iònics generalment són combinacions de metalls i no metalls.

La utilització dels compostos iònics és molt diversa i depèn de la naturalesa del compost.

Una gran quantitat de compostos iònics són sals, des de halurs fins a sulfats i tenen aplicacions tan diverses com fertilitzants (nitrats i fosfats de metalls alcalins), usos medicinals (clorat de potassi és un antisèptic). Altres compostos iònics són els òxids metàl·lics. Els dels metalls alcalins i alcalinoterris s'utilitzen com a conseqüència del seu caràcter bàsic (òxid de calç o cal viva). Els òxids dels metalls de transició tenen aplicacions diverses, com a catalitzadors (òxids de ferro i titani), com a materials ceràmics (òxids mixts com Mg_6MnO_8).