

Eredu elektrostatika:

Lotura ionikoa



6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

Solido ionikoetan katioiak eta anioiak daude, indar elektrostatikoen bidez elkarrekin mantentzen direnak. Elektroiak galduz gero, elementu metalikoak katioi bilakatzen dira eta elektroi hauek onartuz gero, elementu ez-metalikoak anioi bilakatzen dira. Zer esanik ez, katioak eta anioiak elementu bakarrekoak ez ezik (NaCl solido ionikoan bezala), poliatomikoak ere izan daitezke; NH_4NO_3 solidoan bezala.

Betiko legez, oso sinplifikatua izan arren, lehen deskribapen hau oso baliagarria da, solido ionikoen irudi grafikoa eta zuzena adierazten baitu. Hala ere, irudi hau ez da sekula ere ez errealitateari dagokiona. Izan ere, solido ioniko idealean elkarrekin trukutzen diren elektroiak ez daude deslektutuak (solido metalikoetan bezala) eta ez dira partekatzen (hurrengo kapituluan ikusiko ditugun solido kobalenteetan bezala), baizik eta anioien eragin-zonaldean dauden. Alabaina, geroago aztertuko dugunez, solido ioniko errealetan katioien eta anioen arteko elkarrekin ez dira erabat ionikoak, nahasiak baino.

Hala eta guztiz ere, deskribapen ideala oso egokia da solido ionikoen zenbait ezaugarri aztertzeko. Hots, elektroiak lekututa daudela onartuz, solido ionikoak isolatzaile elektrikoak direla ulertzen da erraz. Bestalde, solido ionikoa fundituz gero, likido egoeran dauden ioiak korrante elektrikoak garraia ditzakete eta, beraz, eraole bihurtzen da.

Ezaugarri mekanikoen ikuspuntutik, solido ionikoak metalikoak baino gogorragoak eta hauskorragoak dira mugikortasuna oso murriztua baitago elektroiaren lekupenaren ondorioz; hau dela eta, solido ionikoak ezin daitezke mekanizatu. Bestalde, solido ionikoak ura bezalako disolbatzaile polarretan disolbagarriak dira ioiak erraz solbatatzen baitira. Berrito ere, ezaugarri hauek solido ioniko idealarenak direla azpimarratu beharra dago. Izan ere, beste ereduekin gertatzen den bezala, lotura ionikoa azaltzeko aztertuko dugunak ez ditu barneratzen solido ionikoak euren osotasunean. Kapitulu honetan alderdi hauek lantzen saiatuko gara eta, horretarako, solido ionikoak bi ataletan aztertuko ditugu: alde batetik, solido ionikoen egitura-ezaugarriak eta, bestetik, lotura-alderdiak.

1. Solido ionikoen egitura kristalinoak

Naturan bi irizpide argi daude solidoen egonkortasuna lortzeko: hala nola, espazioaren aprobetxamendu maximoa eta kargen arteko aldarapen minimoa. Jarraian, solido ionikoen sare kristalinoak bi irizpide hauen arabera direla ikusiko dugu.

Solido ionikoek metalikoek baino dentsitate txikiagoa izaten dute eta horrek egitura kristalinoarekin zerikusia du. Paketaketa trinkoak aztertu ditugunean egin bezala, eredu geometriko bat lan daiteke solido ionikoen egiturak ulertzeko. Eredu horretan, ioiak esferatzat onartzeaz gain, tamaina desberdinetakoak direla eta espezie kargatuak direla hartu behar da kontuan.

Paketaketa trinkoetan esfera guztiak tamaina berberakoak dira eta, ikusi bezala, bakoitzaren inguruan koka daitezkeen esferen kopurua hamabi da. Beraz, paketaketa hauetan inguratuta dagoen esfera katioitzat hartuko bagenu eta ingurukoak, anioitzat, horrela sortutako solido ionikoan hamabiko koordinazio-zenbakia izango zuten katioiek.

1.1. Ioiaren tamainaren arabera egitura-egitura-egitura-teorikoak

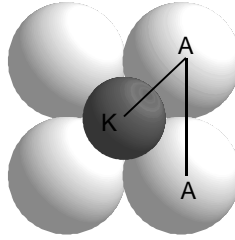
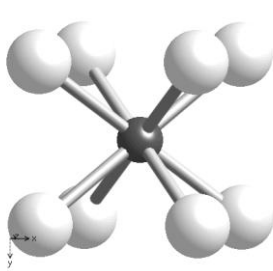
Zer esanik ez, solido ionikoetan katioiek eta anioiek ez dute zertan tamaina berekoak izan; are gehiago, anioiak katioiak baino espezie handiagoak izaten dira. Hau dela eta, katioien eta anioien tamainaren arteko diferentzia handitzen den heinean, koordinazio-zenbakiak gero eta txikiagoa izan behar du.

Jarraian koordinazio-zenbaki desberdinetarako posibilitate geometrikoak irudikatuko ditugu. Hain zuzen, 8,

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

6, 4 eta 3 balioetako koordinazio-zenbakiak hartuko dira kontuan eta bai horiei dagozkien geometria egokienak (seinu bereko kargen arteko aldarapenak ahalik eta txikiak izan daitezten).

Katioien tamaina anioiena baino txikiagoa baldin bada, katioien inguruan ez dago lekua hamabi anioientzat, gutxiagoentzat baino; beraz, $r_K/r_A < 1$ bada, orduan $KZ < 12$ izan behar du. Koordinazio-zenbakia zortzi izan dadin, badago katioien eta anioien tamainen arteko erlazio maximo bat, geometrikoki kalkula daitekeena (1. irudia). Horretarako, zortzi anioiak kubo baten erpinetan kokatuta daudela onartu beharra dago, horixe baita anioien arteko aldarapenak minimizatzeko geometriarik egokiena. Horrela, anioiek kuboaren a aldeetan elkarri ukitzen diote eta anioiek eta katioiek, d diagonalean ($d = \sqrt{3}a$). Beraz, lortzen dugun balio maximoa $r_K/r_A = 0.752$ da.



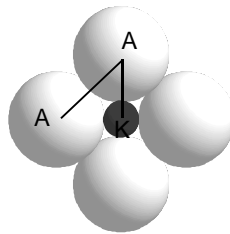
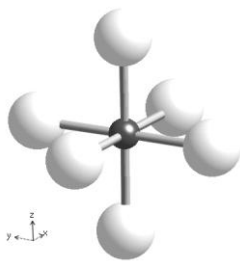
$$2r_A = a$$

$$2(r_A + r_K) = \sqrt{3}a$$

$$\frac{r_K}{r_A} = \frac{\sqrt{3}a/2 - a/2}{a/2} = \frac{\sqrt{3} - 1}{1} = 0.752$$

1. irudia. Ionen tamaina koordinazio-esfera kubikoan.

Katioien eta anioien erradioen arteko erlazioa, are txikiagoa baldin bada ($r_K/r_A < 0.752$), koordinazio-zenbakia ere txikiagoa izango da. Izan ere, $KZ = 6$ izan dadin, geometria egokiena oktaedrikoa da eta $r_K/r_A = 0.414$ lortzen da (2. irudia). Horretarako, anioien ukipena a aldeko laukietan gertatzen dela hartu behar dugu kontuan eta anioien eta katioen artekoa, d laukiaren diagonalean ($d = \sqrt{2}a$).



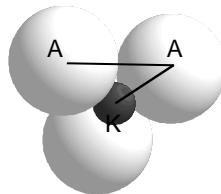
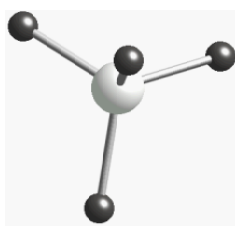
$$2r_A = a$$

$$2(r_A + r_K) = \sqrt{2}a$$

$$\frac{r_K}{r_A} = \frac{\sqrt{2}a/2 - a/2}{a/2} = \frac{\sqrt{2} - 1}{1} = 0.414$$

2. irudia. Ionen tamaina koordinazio-esfera oktaedrikoan.

Kalkulu bera egiten badugu $KZ = 4$ izan dadin, geometria tetraedrikoa onartu beharra dago. Tetraedroa a aldeko kubo batean finkatuta dagoela onartuz, anioien ukipena kuboaren aurpegien d_a diagonaletan gertatzen da ($d_a = \sqrt{2}a$) eta anioien eta katioen artekoa, kuboaren d_k diagonalean ($d_k = \sqrt{3}a$). Beraz, $r_K/r_A = 0.225$ lortzen dugu (3. irudia).



$$2r_A = \sqrt{2}a$$

$$2(r_A + r_K) = \sqrt{3}a$$

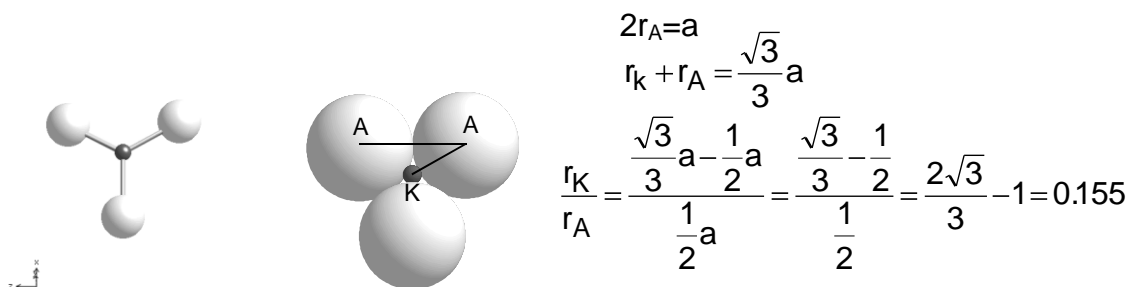
$$\frac{r_K}{r_A} = \frac{\sqrt{3}a/2 - \sqrt{2}a/2}{\sqrt{2}a/2} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0.225$$

3. irudia. Ionen tamaina koordinazio-esfera tetraedrikoan

Azkenez, $KZ = 3$ kasua aztertuko dugu zeinetarako anioien geometria trianguluarra onartuko dugun.

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

Geometria honetan, anioen ukipena a aldeko triangeluan suertatzen da eta anioen eta katioien artekoa, $\sqrt{3}/3$ -a distantzian. Horrela, $r_K/r_A = 0.225$ proportzio maximoa lortzen dugu (4. irudia)..



4. irudia. Ionen tamaina koordinazio-esfera triangeluarrean

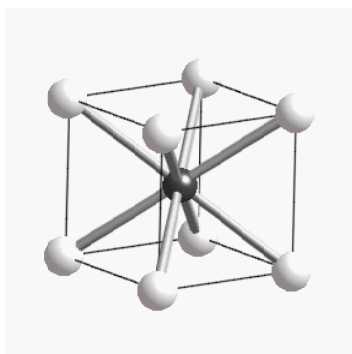
Zer esanik ez, ioien erlazioen tamaina are txikiagoa izango balitz, $KZ=2$ lortuko genuke geometria linealean.

1.2. Sare ionikoak eta anioen paketaketa

Egindako kalkulu hauek teorikoak dira eta solido ionikoen parametroekin konparatu beharra dago. Alabaina, hori egin baino lehen, solido ionikoen egitura kristalinoak ezagutu behar ditugu. Hots, solido ioniko askok zenbait ohiko sare kristalinoetan kristalizatzen dute non katioien koordinazio-zenbakiak zortzi, sei eta lau diren. Sare ioniko hauek paketaketa trinkoekin harreman estuan daudenez, sarritan sare ionikoak sailkatzeko anioen paketaketak deskribatzen dira, katioiak sare horietako hutsuneetan daudela onartuz. Horrela, solido ioniko gehienetan anioiek paketaketa kubikoak eta hexagonalak eratzen dituzte jarraian ikusiko dugun bezala.

Anioen paketaketa kubikoetan oinarritutako sare ionikoak

CsCl-aren sarea aipatu beharreko ohiko daetako bat da non katioien koordinazio-zenbakia zortzi den (5. irudia). Beraz, solidoaren estekiometria 1:1 motakoa denez, anioen koordinazio-zenbakia ere zortzi da. Hori adierazteko, sarearen koordinazioa 8:8 dela esaten da. Aurreko azterketaren arabera ioien erradioien tamainen arteko erlazioak 1 eta 0.752 balioen artean egon behar du, geometria hau gerta dadin. Hots, $r_{Cs}/r_{Cl} = 0.91$ da, aurreikusitakoarekin adostasunean. Sare-mota honetan, anioiek sare kubiko sinplea eratzen dute eta katioiek hutsune kubikoetan daude.



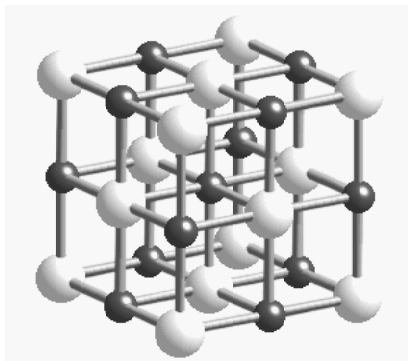
5. irudia. CsCl-aren sarea (katioia kolore ilunekoa da eta anioiak, kolore argikoak)

Beste haluro batzu ere CsCl-aren sarean kristalizatzen dute: adibidez, CsBr, CsI, TlCl eta TlBr. Hots, ohar daitekeenez, guztietan katioia handia da. Ezaugarri hau betetzen duten beste solido ioniko batzuk, zenbait amonio-gatz dira: hala nola, NH_4Cl , NH_4Br eta NH_4I . Anioi poliatomikoa duten eta CsCl-aren sarean

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

kristalizatzen duten adibide modura, zenbait zianuro aipa daitezke: esaterako, CsCN eta TiCN. Bestalde, ionikoak izan ez arren, hainbat konposatu intermetalikoetan ere sare hau aurkitzen dugu: NiAl, FeAl eta LiHg konposatuetan, besteak beste.

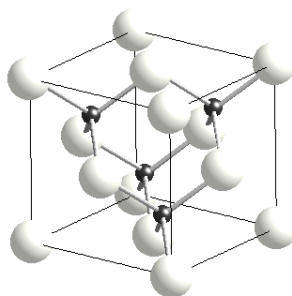
1:1 estekiometria-motakoen artean, **NaCl-aren sarea** dugu (6. irudia), non bai katioien eta bai anioien koordinazio-zenbakia sei den (6:6 koordinazioa). Kasu honetan ere, $r_{Na}/r_{Cl} = 0.54$ balioa aurreikusitakoarekin bat dator, 0.752 eta 0.414 balioen artekoa baita. Sare honetan anioiek paketaketa kubiko trinkoa eratzen dute eta katioiek hutsune oktaedriko guztiak betetzen dituzte.



6. irudia. NaCl-aren sarea (katioiak kolore ilunekoak dira eta anioiak, kolore argikoak)

NaCl-aren sarea solido ioniko askotan aurki daiteke. Izan ere, haluro alkalino gehienek sare honetan kristalizatzen dute: hala nola, LiCl, LiBr, Lil, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl eta RbI. Monoxido askok ere, sare honetan kristalizatzen dute: MgO, CaO, SrO, BaO, TiO, MnO, FeO, CoO, NiO eta CdO, adibidez. Monosulfuroen artean zenbait adibide aipa daitezke: esaterako, MgS, CaS, SrS, BaS eta PbS-galena.

ZnS-blendaren sarean ere, anioiek paketaketa kubiko trinkoa eratzen dute (7. irudia) baina katioiek hutsune tetraedrikoetan daude; beraz, katioiek lauko koordinazio-zenbakia dute sare honetan eta bai anioiek ere (4:4 koordinazioa). Bestalde hutsune tetraedrikoen erdia baino ez daude beteta 1:1 estekiometria baita. Egitura honetan espazioa ez da aprobetxatzen erradioen proportzioa $r_{Zn}/r_S > 0.414$ baita. Beraz, alderdi geometrikoetara baino bestelakoetara jo beharko genuke sare honen egonkortasuna azaltzeko. Izan ere, konfigurazio elektronikoarekin zerikusia duen energi alderdien ondorioz, Zn^{2+} katioiak koordinazio-esfera tetragonalak eratzeko joera handia duela hiru behar dugu kontuan.



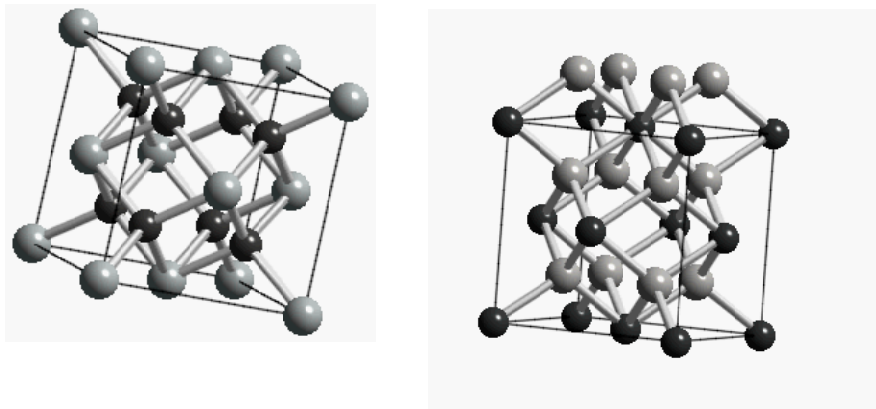
7. irudia. ZnS-blendaren sarea (katioiak kolore ilunekoak dira eta anioiak, kolore argikoak)

Kobrearen haluroek (CuF, CuCl, CuBr eta CuI) zink-blendaren sarea eratzen dute. Monoxido eta monosulfuroei dagokienez, ZnO, BeS, MnS, CdS eta HgS-zinabrio solidoak aipa daitezke.

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

1:2 estekiometria aztertuz, beste hiru sare deskribatuko ditugu: CaF_2 fluoritaren sarea (eta honekin harremanean dagoen antifluoritarena), TiO_2 errutiloaren sarea eta BeF_2 -aren sarea.

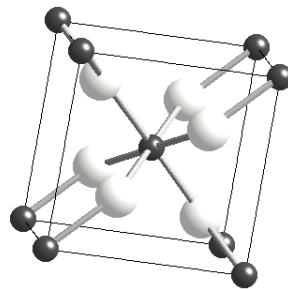
CaF_2 -fluoritaren sarean (8. irudia) katioiek paketaketa kubiko trinkoa osatzen dute eta anioiek hutsune tetraedriko guztiak betetzen dituzte (1:2 estekiometriako solidoei egokitzen baitzaie). Horrela, anioien koordinazio-zenbakia lau da eta katioiena, zortzi (8:4 koordinazioa). Fluoritan, Ca^{2+} katioiak F^- anioiak baino handiagoak dira eta hori ez da ohikoa solido ionikoetan. Kasu honetan $r_{\text{F}}/r_{\text{Ca}} = 0.80$ da, 0.732-1 tartearen barne. Beraz, sare honen antiegituran, **antifluoritaren sarean**, aurkitzen dugu anioien paketaketa kubikoa (2:1 estekiometria eta 4:8 koordinazioa).



8. irudia. (ezk) M_2A Antifluoritaren sarea eta (esk) CaF_2 -fluoritaren sarea (katioiak kolore ilunekoak dira eta anioiak, kolore argikoak).

Li_2O , Na_2O , K_2O eta Rb_2O oxido alkalinoek antifluoritaren sarean kristalizatzen dute eta bai Li_2S , Na_2F , K_2F sulfuro alkalinoek ere. Bestalde, CeO_2 , UO_2 oxidoek eta SrF_2 eta BaF_2 fluoruroek fluoritaren sarea eratzen dute, katioien tamaina anioiena baino handiagoa baita.

Errutiloa, TiO_2 -aren polimorfo bat da 1:2 estekiometria-motakoa. **Errutiloaren sarean** (9. irudia) katioien kordinazio-zenbakia sei da eta anioiena, hiru (6:3 koordinazioa). Sare hau ez da kubikoa tetragonala baino. Hala ere, kubiko distortsionatu modura onar daitekeenez, atal honetan aztertzen ari gara. Izan ere, anioien paketaketa trinko samarra da eta katioien inguruko koordinazio-esfera NaCl -aren sareko ioienaren antzekoa da. Sare honetan, $r_{\text{T}}/r_{\text{O}} = 0.53$ (0.414-0.732 tartearen barne).

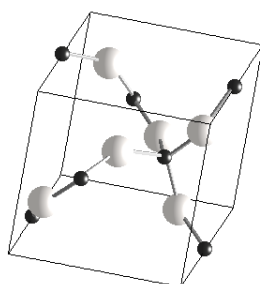


9. irudia. Errutiloaren sarea (katioiak kolore ilunean daude eta anioiak, kolore argian)

TiO_2 ez ezik, CrO_2 , MnO_2 , RuO_2 eta IrO_2 oxidoek ere sare honetan kristalizatzen dute. Bestalde, zenbait sulfuro aipa daitezke: MgF_2 , CrF_2 , MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 , CuF_2 eta ZnF_2 , hain zuzen ere.

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

Azkenez, **kuartzoaren sarea** dugu aipatu beharrekoa. 10. irudian ikus daitekeenez, kuartzoaren sarea 4:2 koordinazioa dugu. Sare hau, aurrekoa bezala, ez da kubikoa tetragonala baino eta anioien paketaketa trinkotasunatik urruntzen dira nabarmenki. SiO_2 -aren polimorfo bat denez, kuartzoa ezin daiteke jo solido ionikotzat baina bere sare kristalinoa jarraitzen ari zaigun segida amaitzen laguntzen zaigu; alegia, 1:2 estekiometrian barneko anioien paketaketarena. Are gehiago, sare-mota honetarako dauzkagun adibideak gutxi dira sare-mota hau kobalente samarra baita (geroago ikusiko dugunez). BeF_2 solidoak kuartzo sarean kristalizatzen du baina Be-aren kimikaren kobalentetasun-izaera nabaria da, dudarik gabe. Hots, BeF_2 solidoan $r_{\text{Be}}/r_{\text{F}}=0.26$ da; beraz, 0.225 balio baino handiagoa eta 0.414 baino txikiagoa da, espero zitekeenez.

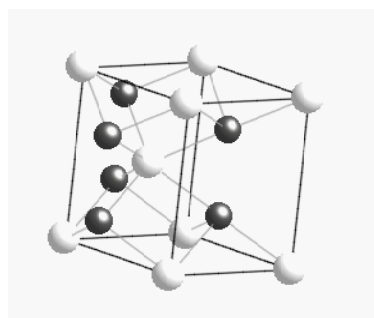
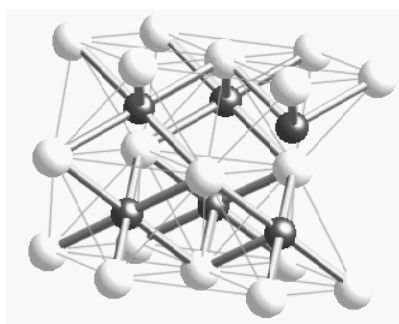


10. irudia. Kuartzoaren sarea

Anioien paketaketa hexagonal trinkoetan oinarritutako sare ionikoak

Anioien paketaketa hexagonal trinkoetan oinarritutako sare ionikoen artean NiAs-ren eta ZnS-wurtzitaren sareak aipautuko ditugu oso adierazgarriak baitira.

NiAs-aren sarean (11. irudia), katioiek anioien paketaketa hexagonal trinkoko hutsune oktaedriko guztiak betetzen dituzte. Beraz, 1:1 estekiometriari eta 6:6 koordinazioari egokitzen zaie egitura hau. Sare honetan ioien tamainak oso antzekoak dira ($r_{\text{Ni}}/r_{\text{As}} > 0.732$) eta beraz, espazioa ez da aprobetxatzen modurik eraginkorrean. Berritri ere, bestelako alderdiak hartu beharko genituzke hori azaltzeko; arseniuro anioiaren kimika kobalentearekin zerikusia dutenak, hain zuzen.



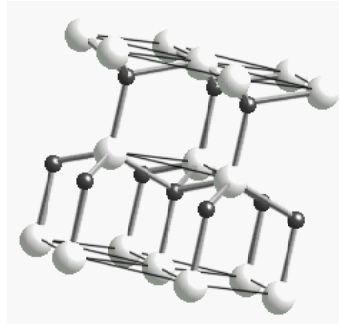
11. irudia. NiAs-aren sarea (katioiak kolore ilunean daude eta anioiak, kolore argian): (ezk) katioien koordinazio-esfera oktaedrikoak eta (esk) anioien koordinazio oktaedrikoa.

Sare mota hau zenbait kalkogenuroetan aurki daiteke: FeS, FeSe, FeTe, CoTe, NiTe, adibidez. Bestalde, MnSn, FeSn, NiSn, CuSn eta PtSn intermetalikoek ere sare honetan kristalizatzen dute.

Wurtzita ZnS-aren polimorfo bat da eta lehen aipatutako blendarekin zerikusi handia du: hain zuzen, bietan 1:1 estekiometria eta 4:4 koordinazioa dugu. Hala ere, wurtzitan (12. irudia) anioien paketaketa hexagonal trinkoa denez, katioiek hutsune tetraedrikoetan egon behar dute baina hauen erdia baino ez dute betetzen.

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

Zenbait kalkogenuro sare mota honetan kristalizatzen dute: adibidez, BeO, ZnO, MnS, CdS, MnSe eta CdSe.



12. irudia. ZnS-wutzitaren sarea (katioiak kolore ilunean daude eta anioiak, kolore argian)

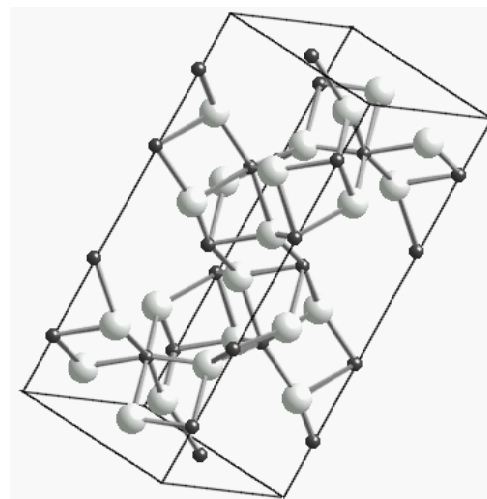
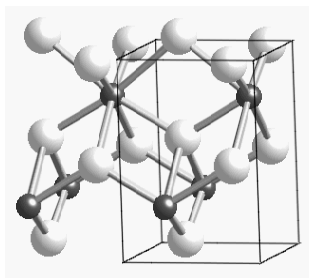
Hots, wurtzita eta blenda ZnS-aren polimorfoak dira eta bietan ioien tamainen arteko erlazioa bera bada ere, konponbide desberdinak aukertzen ditu naturak ioi hoiek kokatzeko era eraginkor batean.

Bestelako paketaketak

Zer esanik ez, aurrean aurkeztutakoak baino solido ionikoen sare-mota gehiago daude eta jarraian zenbait adibide ikusiko ditugu: hala nola, ZrO_2 -zirkonia, Al_2O_3 -errubia, $NaNO_3$ eta $CaTiO_3$ -perovskita.

13. irudian bitxigintzan erabiltzen diren. ZrO_2 -zirkoniaren eta Al_2O_3 -errubiaren egiturak ikus daitezke. Zirkonian katioien koordinazio-zenbakia zortzi da eta, beraz, anioiena, lau. Bestalde, errubian, aluminio katioien koordinazio-zenbakia sei da eta anioiena, hiru.

Solido ioniko ezaugarrien artean, uretan disobagarrik direla aldarrikatu dugu lehenago. Alabaina, guztiok badakigu zirkonia eta errubia uretan disobagaitzak direla. Alderdi hau geroago landuko dugu lotura ionikoaren berezitasunak aztertzean.

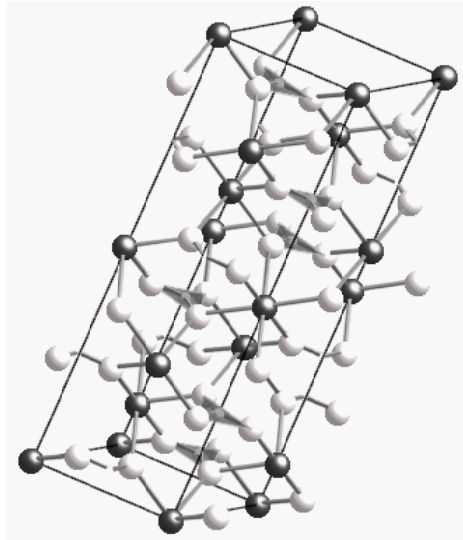


13. irudia. (ezk) ZrO_2 -zirkoniaren sarea eta (esk) Al_2O_3 -errubiaren sarea (katioiak kolore ilunean daude eta anioiak, kolore argian)

Monoatomikoak ez ezik, solido ionikoek anioi zein katioi poliatomikoak izan daitezke. Adibidez, 14. irudian $NaNO_3$ solidoaren egitura ikus daiteke, non Na atomo bakoitzaren inguruan sei O atomo dauden eta O

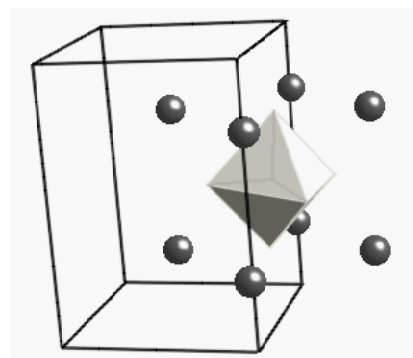
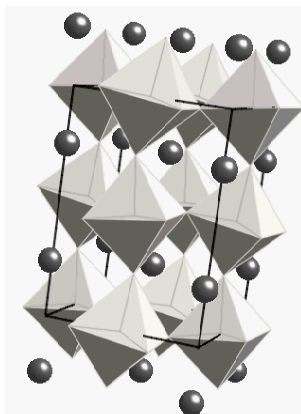
6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

bakoitza bi Na atomoei lotura dauden. Beraz, estekiometriarekin bat etorrira, Na atomo bakoitzaren inguruan sei NO_3^- ioi poliatomiko daude.



14. irudia. (ezk) NaNO_3 -aren sarea (katioiak kolore ilunean daude eta anioiak, kolore argian). Nitratoen geometria triangeluarra ikus daiteke.

Solidoen aniztasuna adierazteko, azken adibide bat jarriko dugu non solidoa polikationikoa da. Hots, CaTiO_3 -perovskitaren sarea Ti atomo bakoitzaren inguruan sei O atomo daudenez eta Ca atomo bakoitzaren inguruan hamabi O atomo daudenez, O atomo bakoitza hiru Ca eta bi Ti atomoz inguratuta dago. Egitura hau deskribapena askoz sinplifikatzen da TiO_6 oktaedroen bidez. Izan ere, oktaedro hauek erpinak amankomunean dituztenez, hiru dimentsioko sarea eratzen dute eta Ca^{2+} katioiak zortzi oktaedrokat eratutako hutsuneetan daude (15. irudia). Horrela, koordinazio-esferen erpinetan dauden O atomoek bi oktaedroetan hartzen dutela parte kontuan hartuz, TiO_3^{2-} unitatetzat har daiteke oktaedro bakoitza eta 1:1 ($\text{Ca}^{2+}:\text{TiO}_3^{2-}$) estekiometria izango genuke.



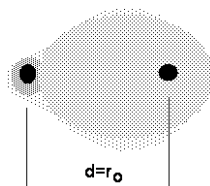
15. irudia. (ezk) CaTiO_3 -perovskitaren sarea eta (esk) oktaedroen koordinazio-esferaren detailea (oktaedroak TiO_6 unitateak dira eta esfera ilunak, Ca atomoak)

1.3. Erradio ionikoa

Lotura ionikoetan dentsitate elektronikoa gehiena anioiaren inguruan kokatzen dela badakigu, baina d lotura-distantziaren zer proportzio dagokion anoiari eta zein katioari ez da erabaki erraza (16. irudia). Izan ere,

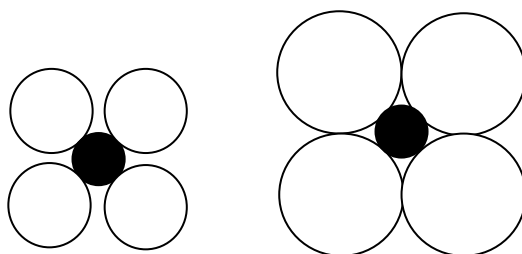
6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

irizpide desberdinak erabil daitezke erradio ionikoak definitzeko eta, jarraian, horietako lau aztertuko ditugu.



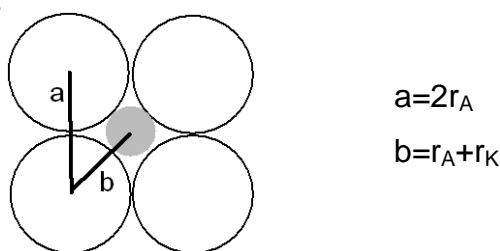
16. irudia. Lotura ionikoaren dentsitate elektroniko gehiena anioien inguruan kokatzen da

Landé-k erradio ionikoak kalkulatzeko metodo bat proposatu zuen 1920.an. Hots, sare ionikoetan anioien arteko ukipena gerta dadin, anioiak handia izan behar du eta katioiak, txikia (17. irudia).



17. irudia. (ezk) Sare ionikoetan ez dago anioien arteko ukipenik katioia ez bada anioia baino askoz txikiagoa. (esk) Katioia anioia baino askoz txikiagoa baldin bada, ordea, badago anioien arteko ukipena.

Horrela, anioien arteko a distantzia esperimentalki determinatuz, anioien erradio ionikoa kalkula daiteke distantzia honen erdiztat hartuz eta katioaren eta anioien arteko b distantzia determinatuz, katioaren erradioa ere kalkula daiteke (18. irudia).



18. irudia. Lande-ren erradio ionikoen determinazioa

Metodo hau aurrera eramateko, Landé-k Lil aukeratu zuen katioi txikia eta anioi handia dituen solidoa da eta. Lil solidoak NaCl-aren sarean kristalizatzen du eta $a=342$ pm eta $b=231$ pm parametroak ditu; beraz, $r_A=a/2=171$ pm eta $r_{Li^+}=b-r_A=232-171=61$ pm. Horrela, behin erradio hauek finkatuz gero eta erradio ionikoak konposatuz konposatu konstante mantentzen direla onartuz, besteak kalkula daitezke konparazioz.

Geroago frogatu zen bezala, erradio ionikoak aldatu egiten dira konposatuz konposatu eta, horregatik, Landé-ren metodoa ez da oso egokia. Hala ere, zaharrenetako bat denez, aipatzekoa dela uste dugu.

Pauling-en proposamena, 1927.an eginda, lehenetako bat dugu ere. Hain zuzen, Z^* karga nuklear eraginkorra handitzen den heinean erradio ionikoa gero eta txikiagoa denez, Pauling-ek 1. ekuazioko

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

adierazpenak erabili zituen erradio ionikoak kalkulatzeko (non r_0 lotura-distantzia den eta C, konstante bat).

$$r_0 = r_K + r_A \text{ non } r_K = \frac{C}{Z_K^*} \text{ eta } r_A = \frac{C}{Z_A^*} \quad (1)$$

$$\text{beraz, } r_0 = \frac{C}{Z_K^*} + \frac{C}{Z_A^*}$$

Zer esanik ez, C kalkulatu ahal izateko ioien karga nuklear eraginkorra ezagutu behar da eta Pauling-ek Slater-en metodoa erabili zuen hori kalkulatzeko (ikus 3.1.2. atala). Erreferintzizko erradioak kalkulatzeko, Pauling-ek ioi isoelektronikoak dituen ondoko solidoetan oinarritu zen: NaF, KCl, RbBr eta CsI, hain zuzen

Jarraian Na^+ eta F^- ioien erradioak kalkulatu ditugu Pauling-en metodoaren arabera. NaF solidoan lotura distantzia $r_0 = 2.31 \text{ \AA}$ da eta ioi biak Ne-aren konfigurazio elektronikoa dute ($[\text{Ne}]: 1s^2 2s^2 2p^6$). Slater-en konstantea $S = 4.15$ hartuz, karga nuklear eraginkorrek ($Z^* = Z - S$) kalkulatu ditugu: $Z^*(\text{Na}^+) = 11 - 4.15 = 6.85$ eta $Z^*(\text{F}^-) = 9 - 4.15 = 4.85$. Horrela,

$$r_0 = \frac{C}{Z_{\text{Na}^+}^*} + \frac{C}{Z_{\text{F}^-}^*} = 2.31 \Rightarrow C = 6.56$$

$$r_{\text{Na}^+} = \frac{6.56}{6.85} = 0.96 \text{ \AA} \quad \text{eta} \quad r_{\text{F}^-} = \frac{6.56}{4.85} = 1.35 \text{ \AA}$$

Erradio ionikoak determinatzeko hirugarren proposamena, Goldschmidt-en da. Horren arabera, $r(\text{O}^{2-}) = 1.32 \text{ \AA}$ dela onartuz gero, MO oxidoetako katioien erradioak determinatzen dira eta ondoren, MX anioien erradioak. Shannon-en eta Previtt-en erradioak era berean kalkulatu dira baina $r(\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$ onartuz.

Azaldutakoaren ondorioz erradio ionikoetarako eskala desberdinak daudela jabetu behar gara. Beraz, datu hauek erabiltzerakoan ezin daiteke eskala desberdinetakoak nahastu.

Erradio atomikoak bezala, ionikoak ere periodikoki aldatzen dira. Hots, talde batean behar bezala, erradioak handitzen dira: adibidez, $r(\text{Li}^+) = 0.76 \text{ \AA} < r(\text{Na}^+) = 1.02 \text{ \AA} < r(\text{K}^+) = 1.38 \text{ \AA} < r(\text{Rb}^+) = 1.49 \text{ \AA} < r(\text{Cs}^+) = 1.67 \text{ \AA}$. Aldi berean, karga bereko ioien erradioa gero eta txikiagoa da periodoetan eskumaldera goazela: $r(\text{Ca}^{2+}) = 1.00 \text{ \AA} > r(\text{Mn}^{2+}) = 0.97 \text{ \AA} > r(\text{Zn}^{2+}) = 0.88 \text{ \AA}$, hain zuzen. Bestalde, ioi isoelektronikoen karga handituz doala, erradioa gero eta txikiagoa da: esaterako, $r(\text{Na}^+) = 1.02 \text{ \AA} > r(\text{Mg}^{2+}) = 0.72 \text{ \AA} > r(\text{Al}^{3+}) = 0.53 \text{ \AA}$. Halaber, elementu bereko ioien erradioa gero eta txikiagoa da oxidazio-egoera handitu ahala: adibidez, $r(\text{Fe}^{2+}) = 0.92 \text{ \AA} > r(\text{Fe}^{3+}) = 0.78 \text{ \AA}$.

Aurrean adierazitakoa 2. ekuazioaren bidez laburbil daiteke non m ioiaren karga den eta n, **Born-en berretzailea**. Beraz, Pauling-en metodoan oinarritutako ekuazioa dugu hau.

$$r = \frac{C}{Z^*} m^{-(2/n-1)} \quad (2)$$

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

1. taulan zenbait ioien Born-en berretzaileak bildu dira.

1. taula. Born-en n berretzailea zenbait ioietarako

	[He]	[Ne]	[Ar] eta [Ar] 3d ⁰	[Kr] eta [Kr] 4d ⁰	[Xe] eta [Xe] 4d ⁰
n	5	7	9	10	11
	-	F ⁻ , O ²⁻ , N ³⁻	Cl ⁻ , S ²⁻ , P ³⁻	Br ⁻ , Se ²⁻ , As ³⁻	I ⁻ , Te ²⁻ , Sb ³⁻
	Li ⁺ , Be ²⁺	Na ⁺ , Mg ²⁺ , Al ³⁺	K ⁺ , Ca ²⁺ , Cu ⁺ , Zn ²⁺	Rb ⁺ , Sr ²⁺ , Ag ⁺ , Cd ²⁺	Cs ⁺ , Ba ²⁺ , Au ⁺ , Hg ²⁺

Ioien tamainarekin harreman estuan dagoena eta kontuan hartu ez duguna koordinazio-zenbakiaren eragina da. Hots, koordinazio-zenbakia handitzen den heinean erradio ionikoa gero eta handiagoa da. Izan ere, 2. ekuazioaren bidez kalkulatu diren erradioak seiko koordinazio-zenbakiari dagozkio eta ondoko zuzenketak egiten dira bestelako koordinazio-zenbakietarako: $r_4=0.95r_6$ eta $r_8=1.036r_6$ (esaterako, $r_4(\text{Na}^+)=0.99 \text{ \AA} < r_6(\text{Na}^+)=1.02 \text{ \AA} < r_8(\text{Na}^+)=1.16 \text{ \AA}$).

Hau guztia kontuan hartuta, 2. taulako Shannon-en eta Previtt-en erradioen aldaketak azal daitezke

2. taula. Shannon-Prewitt-en zenbait erradio ioniko (Å)

Li⁺ 0.59 (4) 0.76 (6)	Be²⁺ 0.27 (4)				B³⁺ 0.12 (4)	O²⁻ 1.38 (4) 1.40 (6)	F⁻ 1.31 (4) 1.33 (6)
Na⁺ 0.99 (4) 1.02 (6) 1.16 (8)	Mg²⁺ 0.49 (4) 0.72 (6) 0.89 (8)				Al³⁺ 0.39 (4) 0.53 (6)		Cl⁻ 1.67 (6)
K⁺ 1.38 (6) 1.51 (8) 1.60 (12)	Ca²⁺ 1.00 (6) 1.12 (8) 1.35 (12)	Mn²⁺ 0.97 (6) Mn³⁺ 0.78 (6)	Fe²⁺ 0.92 (6) Fe³⁺ 0.78 (6)	Zn²⁺ 0.88 (6)	Ga³⁺ 0.62 (6)		
Rb⁺ 1.49 (6) 1.60 (8) 1.73 (12)	Sr²⁺ 1.16 (6) 1.25 (8) 1.44 (12)				In³⁺ 0.79 (6) 0.92 (8)		
Cs⁺ 1.67 (6) 1.74 (8) 1.88 (12)	Ba²⁺ 1.49 (6) 1.56 (8) 1.75 (12)						

1.4. Ioien tamainen araberrako egitura-aurreikuspenak

Deskribatu ditugun egituretan katioien koordinazio-zenbakiak zortzi, sei eta lau dira. Beraz, komeni da jakitea ioien tamainen arteko erlazio errealak kalkulatuak balioen artekoak diren ala ez, soliden talde adierazgarri batean.

3. taulan, zenbait solidoen r_K/r_A balioak bildu dira. Ikus daitekeenez, guztiak ez datoz bat egindako kalkulu geometrikoekin; hain zuzen, erlazio teorikoa baino balio handiagoak (adibidez, NaCl-aren sarea duen KF solidoa) eta txikiagoak (adibidez, NaCl-aren sarea duen LiI solidoa) agertzen dira. Hots, egindako azterketa teorikoan alderdi geometrikoak besterik ez dugula kontuan hartu gogoan izan behar da. Izan ere, ioiak esfera

6. Ereduelektrostatikoa. Lotura ionikoa

zurruntzat jo ditugu eta geroago ikusiko dugun bezala, hau ez zaio egokitzen errealitateari. Alderdi hauek, sakoean aztertuko ditugu lotura ionikoaren kobalentetasun-mailari helduko dioguenean.

3. taula. Zenbait solido ionikoen r_K/r_A balioak

CsCl-aren sarea $r_K/r_A > 0.732$	NaCl-ren sarea $0.732 > r_K/r_A > 0.414$					Blendaren sarea $0.414 > r_K/r_A > 0.225$	
CsCl 0.91	KF 1.00	SrS 0.73	NaBr 0.50	TeMg 0.37			
CsBr 0.84	SrO 0.96	RbI 0.68	MgS 0.49	BeO 0.26			
CsI 0.75	BaO 0.94	KBr 0.68	NaI 0.44	BeS 0.20			
	RbF 0.89	BaTe 0.68	LiCl 0.43	BeSe 0.18			
	RbCl 0.82	KI 0.60	MgSe 0.41	BeTe 0.17			
	BaS 0.82	MgO 0.59	LiBr 0.40				
	KCl 0.73	NaCl 0.54	LiI 0.36				
fluoritaren sarea $r_A/r_K > 0.732$	errutiloaren sarea $0.732 > r_K/r_A > 0.414$					kuartzoaren sarea $0.414 > r_K/r_A > 0.225$	
BaF ₂ 1.05	MnF ₂ 0.66	CoF ₂ 0.62	MgF ₂ 0.58	GeO ₂ 0.36			
PbF ₂ 0.99	PbO ₂ 0.64	ZnF ₂ 0.62	MnF ₂ 0.39	SiO ₂ 0.29			
SrF ₂ 0.95	FeF ₂ 0.62	NiF ₂ 0.59	GeO ₂ 0.36	BeO ₂ 0.26			
HgF ₂ 0.84							
ThO ₂ 0.83							
CaF ₂ 0.80							

2. Lotura ionikoa

Behin alderdi geometrikoak ikusiz gero, atal honetan lotura ionikoaren izaera aztertuko dugu. Horretarako, lotura ionikoaren energia kalkulatu saiatuko gara. Geroago, solido errealak landutako solido idealaren ideari zenbateraino hurbiltzen diren determinatzen ahalegingiduko gara.

2.1. Sare-energia

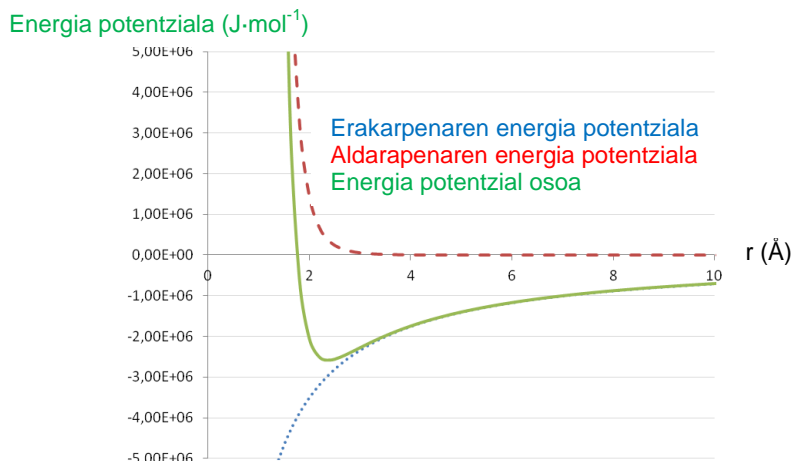
Ikuspuntu teorikotik solido ioniko bat era dadin, gas egoeran dauden anioiak eta katioiak paketatu behar dira (1. erreakzioa); prozesu honetan askatzen denari **sare-energia** deritzaio eta hipotesi honi, **sarearen teoria solido ionikoetan**.



Magnitude hau determinatu ahal izateko bi era nagusi daude: lehena zuzena da eta hipotesi teorikoetan oinarritzen da eta bigarrena ez-zuzena da eta datu esperimentalak erabiltzen ditu.

Metodo zuzena Born-ek eta Mayer-ek landu zuten 1918 eta 1924 urteetan zehar eta solidoaren indar elektrikoetan du euskarri. Izan ere, solido ionikoetan katioien eta anioien arteko erakarpenek eta seinu bereko ioien arteko aldarapenek eragiten dute. Orotara, baina, indar hauen ondorioz E_e erakarpen potentzialak suertatzen da; ostarantzean, sarearen izaera galduko zen. Kontrako seinuko ioiak hurbiltzen badira infinitutik (19. irudia), ioiak gainezarriko ziren nukleo biak kolapsora helduz. Hori gertatzen ez denez, bestelako aldarapen-potentzialak jokatu behar du: hodei elektronikoaren aldarapenaren ondorioz sortzen dena, hain zuzen ere. Beraz, potentzial osoa erakarpen-potentzialaren eta aldarapen-potentzialaren batuketara da. Horrek minimo bat du r_0 distantzian eta, beraz, r_0 distantzia lotura-distantziazat jotzen dugu. Hau dela eta, potentzialaren balioa, r_0 distantzia honetan E_s **sare-energia** da.

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

19. irudia. CaF_2 sare ionikoaren E potentziala ioien arteko r distantziaren aurrean.

Jarraian sare-energia teorikoki kalkulatu dugu planteamendu honen arabera. E_e erakarpen potentziala kalkulatzeko anioi bat hartuko dugu erreferentzia gisa eta horren inguruan paketatzen diren ioiek sorrarazten diren aldarapen eta erakarpen indarrak batuko ditugu. Anioien eta katioien karga Z dela onartuz, 3. ekuazioak erabiliko ditugu sare-energia kalkulatzeko

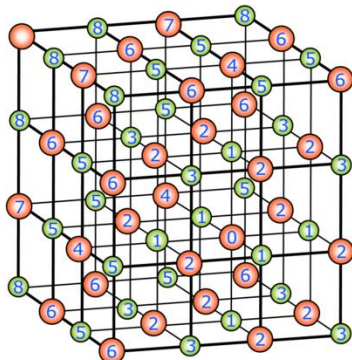
$$E_e = \sum \left(-\frac{q^+ q^-}{d_{+-}} + \frac{q^+ q^+}{d_{++}} \right)$$

$$E_e = \sum \left(-\frac{(eZ)_K (eZ)_A}{d_{K-A}} + \frac{(eZ)_K (eZ)_K}{d_{K-K}} \right) \quad (3)$$

$$E_e = \sum \left(-\frac{e^2 Z^2}{d_{K-A}} + \frac{e^2 Z^2}{d_{K-K}} \right)$$

non e elektroiaren karga den eta d, ioien arteko distantzia.

Sarearen egitura ezinbesteko aldagaia da kalkulu hau egin ahal izateko. Hots, jarraian NaCl-aren sarearen E_e potentziala kalkulatu dugu. 20. irudian ikus daitekeenez, erreferentzizko anioaren inguruan sei katioi daude r distantziara eta zortzi, $\sqrt{3}$ r distantziara. Bestalde, $\sqrt{2}$ r distantziara hamabi anioi paketatzen dira. Zer esanik ez, sarea hiru dimentsioetan hedatzen denez, segida hau infinitorantz jotzen du.



- 1: r distantziara: 6 katioi (erakarpena)
- 2: $\sqrt{2}$ r distantziara: 12 anioi (aldarapena)
- 3: $\sqrt{3}$ r distantziara: 8 katioi (erakarpena)
- 4: 2r distantziara: 6 anioi (aldarapena)
- 5: $\sqrt{5}$ r distantziara: 24 katioi (erakarpena)

.....

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/56/NaCl-ionlattice-madelung.png/400px-NaCl-ionlattice-madelung.png>

(egileak Benutzer, Lanzi and Prolineserver, CC BY-SA 2.5)

20. irudia. NaCl-aren sareko ioien eta erreferentzizko anioaren arteko distantzia

6. Ereduelektrostatikoa. Lotura ionikoa

Beraz, E_e kalkulatzeko batuketa horrela geratzen da:

$$E_e = -\frac{6e^2Z^2}{r} + \frac{12e^2Z^2}{\sqrt{2}r} - \frac{8e^2Z^2}{\sqrt{3}r} + \frac{6e^2Z^2}{2r} - \frac{24e^2Z^2}{\sqrt{5}r} + \dots$$

$$E_e = -\frac{e^2Z^2}{r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$$

Zorionez, parentesi artean dagoen segida konbergentea da eta **A Madelung-en konstantea** deritza. Konstante hau sare-motaren ezaugarria da eta NaCl-aren sarerako 1.748 balioa hartzen du. Beraz, 4. ekuazioa lortzen dugu.

$$E_e = -\frac{e^2Z^2A}{r} \rightarrow \left(\frac{C^2}{\text{mioi-bikote}} \right) \quad (4)$$

Ikus daitekeenez, energiaren unitateak ez dira ohikoak eta horregaitik hurrengo aldaketak egiten dira unitateak $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ izan daitezten.

$$E_e = -\frac{e^2Z^2A}{r} \quad N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \rightarrow \left(\frac{C^2}{\text{mioi-bikote}} \frac{\text{ioi-bikote Nm}^2}{\text{mol C}^2} \right)$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = K = 9.0 \times 10^9 \text{ Nm}^2 \text{ C}^{-2}$$

$$E_e = -\frac{e^2Z^2A}{r} \quad NK \rightarrow \left(\frac{\text{Nm}}{\text{mol}} = \text{Jmol}^{-1} \right)$$

non N =Avogadro-aren zenbakia eta ϵ_0 = hutsaren permitibitate elektrikoa.

Beraz, orotara **Born-en ekuazioa** dugu (5. ekuazioa) zeinaren bidez ioien arteko erakarpen-potentziala kalkula daitekeen.

$$E_e = -K \frac{Ne^2Z^2A}{r} \quad (5)$$

Mayer-ek aldarapen-potentziala kalkulatu zuen 6. ekuazioan oinarrituz, non B konstante bat den eta n , Born-en berretzailea.

$$E_a = +\frac{NB}{r^n} \quad (6)$$

Beraz, E_0 potentzial osoa 7. ekuazioaren bidez kalkula daiteke.

$$E_0 = E_e + E_a = -K \frac{Ne^2Z^2A}{r} + \frac{NB}{r^n} \quad (7)$$

Oraindik ez dakigu zein den B konstantearen balioa baina hori kalkulatu ahal izateko E_0 kurbak $r=r_0$ balioan minimo bat duela jakin badakigu. Beraz,

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

$$\left(\frac{\partial E_o}{\partial r}\right)_{r=r_o} = 0$$

$$\frac{\partial E_o}{\partial r} = K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r^2} - \frac{nNB}{r^{n+1}} \rightarrow \left(\frac{\partial E_o}{\partial r}\right)_{r=r_o} = K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r_o^2} - \frac{nNB}{r_o^{n+1}} = 0$$

$$K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r_o^2} = \frac{nNB}{r_o^{n+1}} \rightarrow B = K \frac{Ne^2 Z^2 A r_o^{n+1}}{r_o^2 nN} = K \frac{e^2 Z^2 A r_o^{n-1}}{n}$$

Horrela B-ren balioa, E_o potentzialaren adierazpenean ordezkatur, ondoko ekuazioa lortzen dugu.

$$E_o = -K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r} + \frac{N}{r^n} K \frac{e^2 Z^2 A r_o^{n-1}}{n} \quad (8)$$

Potentzial osoaren balioa $r=r_o$ denean sare-energiatzat jotzen dugunez, 8. ekuazioa E_s sare-energiarena

$$E_s = -K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r_o} + \frac{N}{r_o^n} K \frac{e^2 Z^2 A r_o^{n-1}}{n} = -K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r_o} + \frac{N}{r_o} K \frac{e^2 Z^2 A}{n}$$

izango dugu, **Born-Mayer-en ekuazio** deritzona (9. ekuazioa).

$$E_s = -K \frac{Ne^2 Z^2 A}{r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (9)$$

Born-Mayer-en ekuazioaren bidez, edozein sare ionikoren energia kalkula daiteke r_o lotura-distantzia eta A Madelung-en konstantea ezagutuz gero. Azken honen balioak dagoeneko kalkulatu daude sare askotarako eta 4. taulan lehenago aipatutako batzuenak bildu dira.

4. taula. A Madelung-en konstanteak

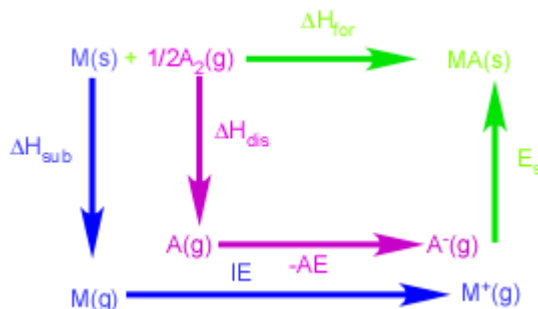
Solido ionikoa	koordinazioa	A
NaCl	6:6	1.748
CsCl	8:8	1.763
ZnS (blenda)	4:4	1.638
ZnS (wurtzita)	4:4	1.641
CaF ₂ (fluorita)	8:4	2.519
TiO ₂ (errutiloa)	6:3	2.408

Hots, NaCl solidoaren sare-energia kalkulatu ahal izateko ondoko datuak erabili behar ditugu: $r_o=2.82 \text{ \AA}$ eta $A=1.748$. Na^+ eta Cl^- ioiak ez dira isoelektronikoak eta ondoko Born-en berretzaileak ditugu: $n(\text{Na}^+)=7$ eta $n(\text{Cl}^-)=9$ Hots, $n=8$ batez besteko balioa har dezakegu kalkulua egiteko. Hain zuzen,

6. Ereditu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

$$E_s = -862111 \left(1 - \frac{1}{8}\right) \text{Jmol}^{-1} = -754347 \text{Jmol}^{-1} = -754.347 \text{kJmol}^{-1}$$

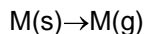
Sare-energia kalkulatzeko bigarren metodoa **Born-Haber zikloa** da, Born-ek proposatua 1919an eta Haber-ek ziklo bezala adierazia. Esan bezala, metodo ez zuzena da hau eta termodinamikaren Hess-en legea oinarritzen da. Metodo honek 21. irudian irudikatutako zikloan du euskarri.



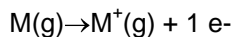
21. irudia. Born-Haber-en zikloa

Hots, MA solido ionikoaren mol bat era dadin, hurrengo prozesuak gertatu behar dira:

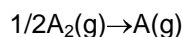
1. Solido egoeran dauden atomo metalikoen sublimazioa; prozesu honi ΔH_{sub} entalpia dagokio.



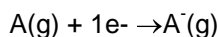
2. Gas egoeran dauden atomo metalikoen ionizazioa; prozesu honi IE ionizazio-energia dagokio.



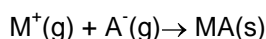
3. Gas egoeran dauden atomo ez-metalikoen molekula diatomikoen disoziazioa; prozesu honi ΔH_{dis} entalpia dagokio.



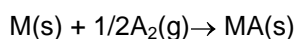
4. Gas egoeran dauden atomo ez-metalikoen ionizazioa; prozesu honi dagokion energia $-AE$ da (AE =afinitate elektronikoa).



5. Sare ionikoaren eraketa gas egoeran dauden ioien bidez; prozesu honi dagokion energia E_s sare-energia da.



6. Bestalde, $\text{MA}(\text{s})$ formazioari ΔH_{for} entalpia dagokio.



Gogoan izan ΔH_{for} entalpia dagokion prozesuan atomo parte hartzaileak egoera naturalean egon behar dutela: atomo metalikoak, solido metaliko modura eta ez-metalikoak, molekula diatomiko gaseoso modura.

Hess-en legearen arabera, egoera biren arteko energia-diferentziak ez du egoera batetik besterako bidearen

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

menpekotasunik adierazten; beraz,

$$\Delta H_{\text{for}} = \Delta H_{\text{sub}} + IE + 1/2\Delta H_{\text{dis}} - AE + E_s$$

Hots, $\Delta H_{\text{sub}} + IE + 1/2\Delta H_{\text{dis}} - AE > 0$ izaten denez eta $\Delta H_{\text{for}} < 0$ izan behar duenez, $E_s < 0$ izan behar du. Beraz, $|E_s| > |\Delta H_{\text{sub}} + IE + 1/2\Delta H_{\text{dis}} - AE|$ izan behar du: alegia, gas egoeran dauden ioiek sarea eratzean askatzen den energiak gainontzeko prozesuak gerta daitezten surgatu behar dena baino handiagoa izan behar du, hauxe baita modu bakarra sarearen eraketa exotermikoa izan dadin.

NaCl solidoaren sare-energia kalkulatzeko Born-Haber-en zikloaren bidez, hurrengo datuak erabiliko ditugu: $\Delta H_{\text{for}}(\text{NaCl}) = -411 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na(s)}) = +109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $IE(\text{Na(g)}) = +496 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eta $\Delta H_{\text{dis}}(\text{Cl}_2(\text{g})) = +244 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Beraz, $E_s(\text{NaCl}) = -790 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ balio esperimentalak lortzen dugu.

Ikus daitekeenez, NaCl solidorako teorikoki lortu dugun sare-energiaren balio absolutua ($E_s(\text{teor}) = -754 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) esperimentalki lortutakoa baino txikiagoa da. 5. taulan ikus daitekeenez, hauxe orokorra da solido ionikoetan eta sarearen egonkortasunean elkarreragin elektrostatiak ez ezik, bestelakoak ere parte hartzen dutela adierazten digu.

5. taula. NaCl-aren sarea duten zenbait solidoen E_s sare-energia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) eta lotura-distantzia (\AA)

Solido ionikoa	E_s teorikoa	E_s esperimentalak	lotura-distantzia
LiF	1003	1040	2.01
NaF	896	920	2.31
KF	793	818	2.67
LiCl	819	862	2.57
NaCl	754	790	2.81
KCl	689	716	3.14
NaBr	724	747	2.97
KBr	661	683	3.29

Solido ionikoen egiturak aztertzean, Kapustinskii ondokoaz ohartu zen: Madelung-en konstantea (A) eta ioien kopurua formulako (n) zatituz, sare ioniko desberdinetarako lortzen diren balioak antzekoak dira. Halaber, horrela lortutako balioak handituz doaz koordinazio-zenbakiak gora egitean. Beraz, koordinazio-zenbakia handitzean d lotura-distantziak ere gora egiten duenez, A/nd parametroaren aldaketa txikia espero daiteke konposatuz konposatu.

Oharpen horren ondorioz, Kapustinskii-k ondokoa proposatu zuen: solido ioniko guztiek badute elkartua NaCl-aren sare hipotetiko bat, energiaren ikuspuntutik baliokidea dena. Hori onartuz, sare-energia kalkulatu daiteke A Madelung-en konstantea eta 6:6 koordinaziorako erradio ionikoak ezagutuz (NaCl-aren sarean oinarrituta). Horretarako, 10 ekuazioa erabili behar da, **Kapustinskii-ren ekuazioa** deritzona.

$$E_s = -K \frac{nZ_K Z_A}{d} \left(1 - \frac{d^*}{d} \right) \quad (10)$$

non $K = 1.21 \text{ MJ}\cdot\text{\AA}\cdot\text{mol}^{-1}$ eta n formula unitateko ioien kopurua den. Kapustinskii-ren ekuazioan d parametroa

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

erradio termokimikoen batuketa da; alegia 6:6 koordinaziorako erradio ionikoen batuketa. Bestalde, d^* parametroa ioien hodei elektronikoen arteko aldarapenarekin zerikusia duen konstantea da eta $d^*=0.345 \text{ \AA}$ balioaren inguruan dago sarritan. Zer esanik ez, 9 eta 10 ekuazioak konparatuz, balio hori $1/n=d^*/d$ baliokidetasunaren bidez lortzen da NaCl-aren sarean.

Horrela kalkulaturako sare-energiaren balioak hurbilduak dira. Hala ere, ekuazioa hau erabilgarria da solido baten egitura ezaguna ez denean. Bestalde ekuazio honen bidez, esangura termokimikoa ematen zaie ioi poliatomikoei. Hots, landutako eredian ioiak esferikoak dira baina, geroago ikusiko dugunez, monoatomikoak ideia honetatik urruntzen badira, are gehiago egiten dute ioi poliatomikoei. Beraz, sare-energia esperimentalki ezagutuz, Kapustinskii-ren ekuazioa erradio termokimikoak kalkulatzeko erabil daiteke (6. taula)

6. taula. Zenbait ioi poliatomikoen erradio termokimikoak (\AA)

BeF_4^{2-}	BeF_4^-	CO_3^{2-}	NO_3^{2-}	OH^-	ClO_4^-
2.45	2.28	1.85	1.89	1.40	2.36
		CN^-	NO_2^-	O_2^{2-}	IO_4^-
		1.82	1.55	1.80	2.49
			PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	IO_3^-
			2.38	2.30	1.82
			AsO_4^{3-}	SeO_4^{2-}	
			2.48	2.43	
			SbO_4^{3-}	TeO_4^{2-}	
			2.60	2.54	

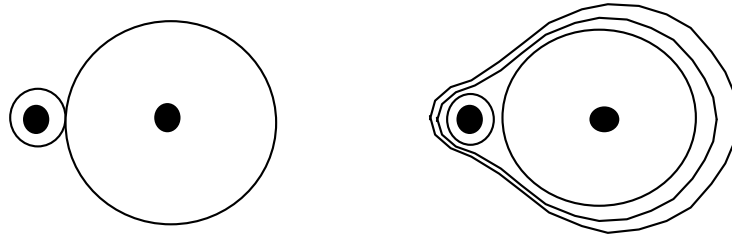
Adibide gisa, KNO_3 solidoaren sare-energia balioztatuko dugu hurrengo datuak erabiliz: $r(\text{K}^+)=1.38 \text{ \AA}$ eta $r(\text{NO}_3^-)=1.89 \text{ \AA}$.

$$E_s = -121 \text{ MJ} \cdot \text{\AA} \cdot \text{mol}^{-1} \frac{2 \cdot 1 \cdot 1}{327 \text{ \AA}} \left(1 - \frac{0.345 \text{ \AA}}{327 \text{ \AA}} \right) = -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.2. ioien polarizazioa eta loturaren polaritatea

Egindako solido idealaren hipotesietan katioien eta anioien arteko ukipena eta euren arteko transferentzia elektronikorik eza onartzen dugu; alegia, trukutzen den elektroien dentsitatea anioaren eragin-zonaldean baino ez dago. Alabaina, dagoeneko zenbait arrasto dauzkagu horixe guztiz egiazkoa ez dela jakiteko: hala nola, egitura-azterketa geometrikoan agertutako salbuespenak eta sare-energiaren balio teorikoak esperimentalak baino txikoagoak izatea. Hots, 22. irudian esandako horren laburpena grafikoa ikus daiteke. Izan ere, ioiak ez dira esfera zurrinak deformatzen baitira elektroien partekatzearen ondorioz; azken hau **polarizazioaren** kontseptuaren bidez azalduko dugu jarraian. Bestalde, izaera kobalente hori nolabait kuantifikatzeko, momentu dipolarren datu esperimentalak erabili ditzakegu **polaritatea** kuantifikatu nahian.

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa



22. irudia. (ezk) Solido ioniko idealean ez dago dentsitate elektronikoaren partekatzerik. (Esk) Solido errealean, ordean, bai.

Kanpo-eremu baten menpe espezie baten hodei elektronikoak deformatzeko gaitasuna du eta horri **polarizagarritasuna** deritzo. Hots, konposatu kimikoetan kanpo-eremu hori beste espezie kimiko bat izan daiteke eta, beraz, solido ionikoetan ioien arteko **polarizazioa** gertatzen da. Hau dela eta, polarizazioa handiagotzen den heinean, loturaren proportzio kobalentea handiagotu egiten da solido ionikoetan.

Polarizazioa eta **gogortasun kimikoa** harreman estuan daude; alegia, gogortasuna espezie batek duen beste espezie baten kanpo-eremu elektrikoa 'sentitzeko' gaitasuna da. Hau dela eta, espezie gogorrek espezie bigunen hodei elektronikoa polarizatzen dute. Beste era batean esanda, espezie **bigunak polarizagarriak** dira eta **gogorrak, polarizatazaileak**.

Hots, η gogortasuna 11. ekuazioaren bidez definitzen da. Beraz, ionizazio-energiak gora eta afinitate elektronikoak behera egitean handitzen denez, atomo eta ioi gogorrenak F inguruko atomo txikiak dira eta atomo eta ioi bigunenak, alkalino eta lurralkalino astunak.

$$\eta = \frac{1}{2}(IE - AE) \quad (11)$$

non IE ioinizazio-energia den eta AE, afinitate elektronikoa.

Solido ionikoetan, anioi gogorrek (F^- , Cl^- , O^{2-} , S^{2-}), katioi bigunen hodei elektronikoa (Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} eta Ba^{2+}) deformatzen dute: horregaitik, katioi bigun eta anioi gogor espeziez osotutako solido ionikoetako katioiak ezin dira esferatzat hartu eta espezie hauek azterketa geometrikotik ateratako erradioen proportzioetatik kanpo gera daitezke.

2.3. Lotura ionikoaren kobalentetasun-maila

Kobalentetasun-maila adierazteko, sare-energiatz gain badago beste parametro zuzena: polaritatea hain zuzen ere. 7. Kapituluan lotura kobalentearen ionikotasunaren maila kuantifikatzeko erabiltzen bagenuen, oraingo honetan lotura ionikoaren kobalentetasun-maila adierazteko erabiliko dugu.

Solido ioniko idealean $P=1$ polaritatea dugu, erabateko karga transferentzia baitago katioitik anioira. Solido errealean, berriz, $P < 1$ da beti. Hots, 7. taulan, katioaren eragina ikus daiteke sare-energian eta polaritatean. Ikus daitekeenez, katioiaren tamaina txikiagoa den heinean sarea gero eta ionikoa da.

6. Eredu elektrostatikoa. Lotura ionikoa

7. taula. Zenbait solido ionikoren E_s sare-energia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), P polaritatea, μ momentu-dipolarra (D) eta d lotura-distantzia (\AA)

	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
E_s	-1040	-920	-818	-783	-729
P	0.84	0.88	0.82	0.80	0.70
μ	6.284	8.123	8.6	8.8	7.874
d	1.56	1.93	2.17	2.26	2.34

Adibidez, LiF-aren polaritatea horrela kalkulatu da:

$$P(\text{LiF}) = \frac{6284D \cdot 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}\cdot\text{D}^{-1}}{1.610^{-19} \text{ C}\cdot 1.56 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 0.84$$

Katioiak oso txikiak direnean, bestelako arazoak daude aipagarri. Hain zuzen, euren taldeko elementuekin konparatuz, Li^+ eta Be^{2+} katioek askoz karga-dentsitate handiagoa pairatzen dutenez, premiazkoa dute proportzio handi bat partekatzea anioiarekin eta, horregatik, solido hauetan kobalentetasun maila nabaria da.

Anioiaren tamainari dagokionean, aldaketa bera ikus daiteke: hain zuzen, zenbat eta anioia txikiagoa izan, sarea hainbat eta ionikoagoa da (8. taula).

8. taula. Zenbait solido ionikoren E_s sare-energia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) eta P polaritatea

	KF	KCl	KBr
E_s (kcal mol^{-1})	-198	-171	-160
P	0.829	0.694	0.662

Lotura ionikoaren eta kobalentearen polaritatea konparatu nahian, KCl solido ionikoaren eta HCl molekula polarraren balioak azter ditzakegu. KCl-aren momentu dipolarra 10.48 D da eta HCl molekularena, 1.91 D. Bestalde, $d(\text{H}\cdots\text{Cl})=1.36 \text{ \AA}$ eta $d(\text{K}\cdots\text{Cl})=3.15 \text{ \AA}$ direnez, karga banaketa HCl-an $P=0.293$ da; alegia, KCl-arena baino askoz txikiagoa.

loiak bibalenteak direnean (9 taula) $P^2 = \frac{\mu}{2ed}$ polaritatea erabiltzen da. Ikus daitekeenez, momentu dipolarra handi samarra izan arren, polaritatea ioi monobalenteak dituzten solido ionikoena baino txiliagoa da.

9. taula. Zenbait solido ionikoren μ momentu dipolarra eta P^2 polaritatea

	SrO	BaO
$d(\text{\AA})$	1.0100	1.9379
μ (D)	8.913	7.933
P^2	0.483	0.426

