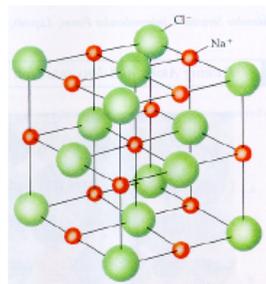


## Tema 8. Sólidos iónicos



Estructura del NaCl

### Bibliografía:

R.H. Petrucci, W.S. Harwood, F.G. Herring, *Química General: Enlace químico y estructura de la materia*, Prentice Hall, pp. 506-523, 2003.

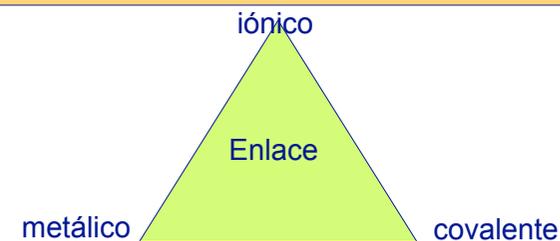
## Contenidos

- Introducción a los sólidos iónicos
  - ¿Qué elementos los forman?
  - ¿Qué tipos de fuerzas mantienen la cohesión del cristal?
- Propiedades de los sólidos iónicos
  - Puntos de fusión y dureza
  - Conductividad eléctrica y Solubilidad
  - Fragilidad
- Formación de un cristal iónico: Energía reticular  $U_0$ 
  - Cálculo de  $U_0$
  - Determinación experimental indirecta de  $U_0$ : Ciclo de Born-Haber
  - Valores de la constante de Madelung

## Contenidos

- Análisis de algunas estructuras iónicas
  - Estructura NaCl
  - Estructura CsCl
  - Estructura  $\text{CaF}_2$  (fluorita)
- Racionalización de las estructuras iónicas
  - Regla de la relación de radios
  - Principio de electroneutralidad
- Para saber más ...
  - Limitaciones del modelo iónico. Reglas de Fajans

La formación de enlaces iónicos ocurre por transferencia de electrones y la consecuente atracción electrostática entre las iones. A pesar de la diferencia formal establecida entre enlace covalente e iónico, son pocos los compuestos iónicos puros y es mejor considerar los enlaces químicos como un continuo entre ambos extremos



## Sólido iónico; generalidades enlace iónico

- El **enlace iónico** es una consecuencia de las interacciones electrostáticas entre **iones**.
  - Los iones se forman mediante una transferencia de uno o más electrones desde un átomo poco electronegativo a otro muy electronegativo.
  - Generalmente los electrones se transfieren para lograr la configuración de gas noble.
- Cuando un elemento muy electronegativo reacciona con otro poco electronegativo, se forma un compuesto iónico (**sal**)
- Un **sólido iónico** es una distribución tridimensional ordenada de cationes  $M^{+n}$  y aniones  $X^{-n}$  que se mantienen unidos por la acción de fuerzas electrostáticas. El número de cargas positivas y negativas se debe compensar. **Electroneutralidad**
- Los enlaces iónicos son fuertes y **omnidireccionales** (debido a su naturaleza electrostática)
- Un sólido iónico se disuelve en disolventes polares dando lugar a la cationes y aniones solvatados

## ¿Qué elementos forman sólido iónico?

El enlace iónico lo forman elementos de una gran diferencia de electronegatividad

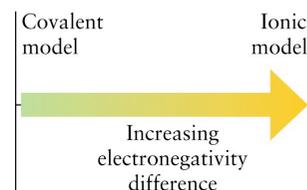
Transición gradual desde compuesto iónico a molecular al variar  $\chi$

LiCl	BeCl <sub>2</sub>	BCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	NCl <sub>3</sub>
NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	PCl <sub>3</sub>
iónicos		intermedios	moleculares	

Las fuerzas que mantienen la red cristalina son de naturaleza electrostática. **Adireccional**

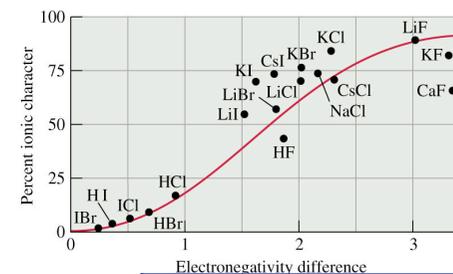
## Carácter iónico vs covalente

- Los términos covalente e iónico se utilizan para describir dos situaciones extremas del enlace químico.
  - El modelo covalente es un buen modelo cuando escribimos el enlace entre elementos no metálicos de parecida electronegatividad.
  - El iónico es un buen modelo cuando tenemos un metal y un no metal (de muy diferente electronegatividad).
- En sentido estricto no hay ninguna sustancia 100% iónica

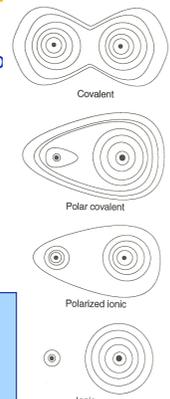


## Carácter iónico vs covalente

- A partir de la diferencia de electronegatividad entre los elementos que conforman un enlace se puede definir el grado de carácter iónico
  - Si la diferencia de electronegatividad es grande: **enlace esencialmente iónico**
  - Si es pequeña: **enlace esencialmente covalente**



En un enlace iónico siempre hay un cierto grado de covalencia



	H-H	H-C	H-O	H-F	Cs-F
$\chi_A - \chi_B$	0	0,3	1,3	1,9	3,24
% carácter iónico	0				~100

## Propiedades sólidos iónicos

- Todos los compuestos iónicos son sólidos a T. ambiente
- Los cristales de los compuestos iónicos son duros pero frágiles. No son maleables
- Suelen tener altos puntos de fusión
- Cuando se funden (si no se descomponen), conducen la electricidad
- Son insolubles en disolventes apolares
- Muchos de ellos son solubles en disolventes polares ( $H_2O$ ) y cuando lo hacen, la disolución es conductora de la electricidad.

Escala Mohs	
Cristal	dureza
MgO	6,5
CaO	4,5
SrO	3,5
LiF	3,3
CaF <sub>2</sub>	6
SrF <sub>2</sub>	3,5
PbF <sub>2</sub>	3,2

## Puntos de fusión

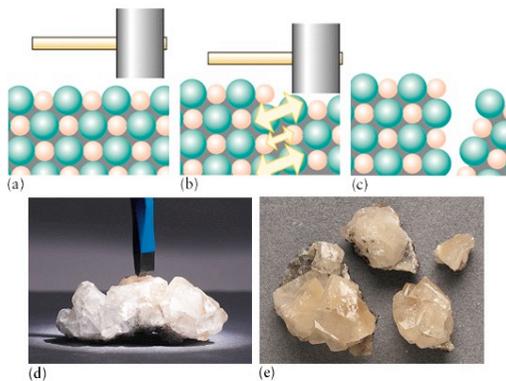
- El proceso de fusión implica vencer parcialmente las atracciones electrostáticas entre los iones y permitir su libre movimiento en fase líquida.
- Los compuestos iónicos tienen puntos de fusión altos lo que indica que el enlace iónico es bastante fuerte.
- Según un modelo puramente electrostático, cuanto más pequeño es un ion, mayor es su densidad de carga y más alto será el punto de fusión.

ion	radio	Punto de fusión (KX, °C)
F <sup>-</sup>	167	857
Cl <sup>-</sup>	167	772
Br <sup>-</sup>	182	735
I <sup>-</sup>	206	685

Compound	Melting point / °C
NaF	988
MgF <sub>2</sub>	1266
AlF <sub>3</sub>	1291 sublimas

## Fragilidad de los compuestos iónicos

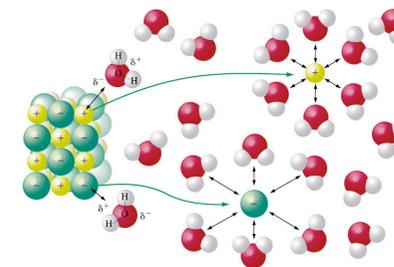
- Que sean frágiles significa que no pueden deformarse apreciablemente sin romperse



**El desplazamiento provoca aparición de fuertes repulsiones entre cationes y aniones destruyendo la estructura ordenada. En los metales esto no sucede**

## Conductividad en disolución

¿por qué conduce la electricidad un vaso con NaCl(ac) disuelta?



## Energía reticular

- ENERGÍA RETICULAR ( $U_0$ ). Es la energía implicada en la formación de un mol de sólido iónico a partir de los iones gaseosos que lo constituyen a separación infinita, a presión atmosférica y 0K



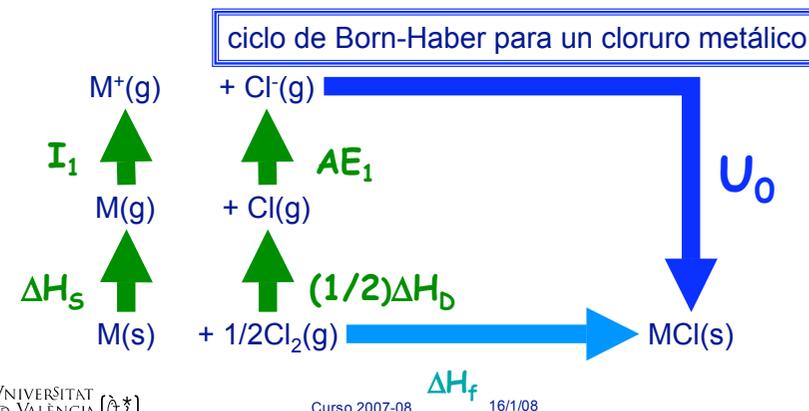
- No es posible medir experimentalmente las energías reticulares.
  - Se determinan **indirectamente** mediante un ciclo de Born-Haber. Basados en la ley de Hess.
  - ¿Factores que tienen mayor influencia en  $U_0$ ?
    - Carga y tamaño de los iones

Valores de  $U_0$  (kJ mol<sup>-1</sup>) determinados con un ciclo B-H

NaF	NaCl	NaBr	CaF <sub>2</sub>	CaO	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
-920	-787	-747	-2627	-3519	-3925	-2987

## Ciclo de Born-Haber

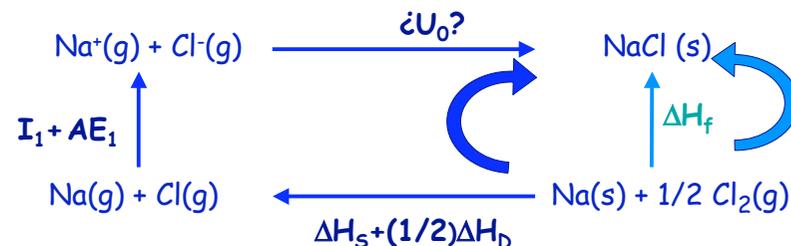
- La ley de Hess establece que la entalpía de una reacción es la misma si la reacción se lleva a cabo en un solo paso o si lo hace en varios.
- El ciclo de Born-Haber no es más que un ciclo termodinámico útil para visualizar las etapas formalmente involucradas en la formación de un compuesto químico. **Se basa en la ley de Hess**



## Términos del ciclo de Born-Haber

Término	Definición	NaCl (kJ·mol <sup>-1</sup> )	AgCl (kJ·mol <sup>-1</sup> )
$\Delta H_s$	Entalpía estándar de sublimación o de atomización	108	285
$I_1$	Primera energía de ionización	496	732
$(1/2)\Delta H_d$	1/2 de la energía de disociación del Cl <sub>2</sub>	1/2(244)	1/2(244)
$AE$	Afinidad electrónica del cloro	-350	-350
$U_0$	Energía reticular del MCl(s)	¿?	¿?
$\Delta H_f$	Entalpía de formación estándar del MCl(s)	-411	-127

## Determinación de la energía reticular. Ciclo de Born-Haber

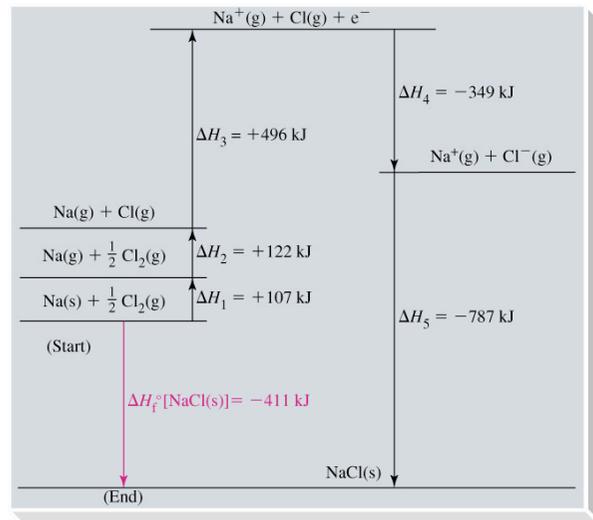


$$\Delta H_f = \Delta H_s + (1/2) \Delta H_d + I_1 + AE_1 + U_0$$

Datos (kJmol<sup>-1</sup>)  $\Delta H_f = -411$ ;  $\Delta H_s = 108$ ;  $\Delta H_d = 244$ ;  
 $I_1 = 496$ ;  $AE_1 = -350$

$$U_0 = \Delta H_f - \Delta H_s - (1/2) \Delta H_d - I_1 - AE_1 = -787 \text{ kJ/mol}$$

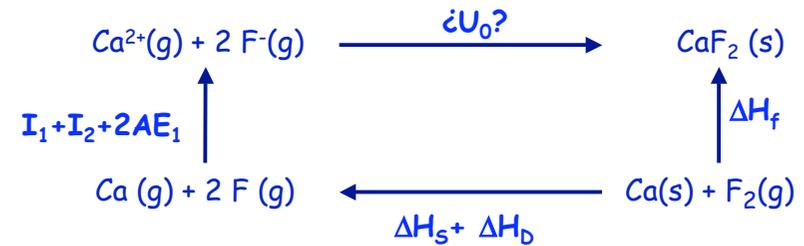
## Formación de un cristal iónico: energía reticular



## Ejercicio

Determinar  $U_0$  del  $\text{CaF}_2(\text{s})$ .

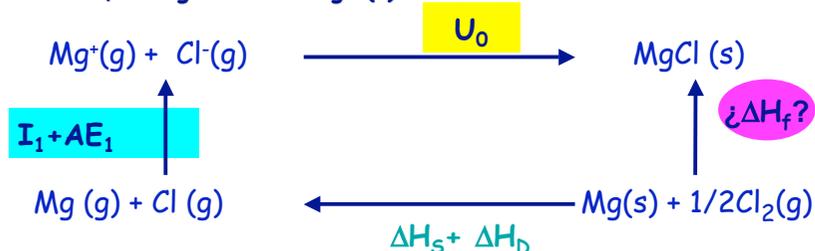
Datos ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ):  $\Delta H_f = -1215$ ;  $\Delta H_s = 178$ ;  $\Delta H_D = 154$ ;  $I_1 = 590$ ;  
 $I_2 = 1146$ ;  $AE_1 = -328$



$$\begin{aligned}
 \Delta H_f &= \Delta H_s + \Delta H_D + I_1 + I_2 + 2 \text{AE}_1 + U_0 \\
 U_0 &= -1215 - 178 - 154 - 590 - 1146 + 2 \cdot 328 = -2627 \text{ kJ/mol} \\
 U_0 &= -2627 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

## Ejercicio

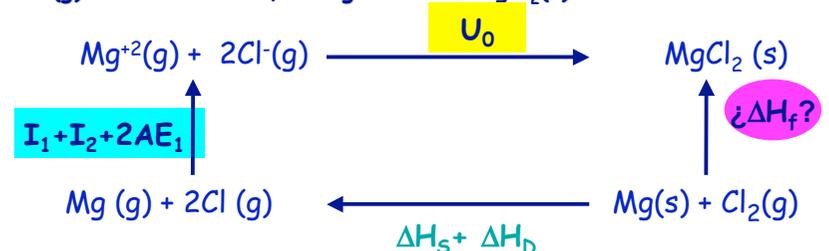
Con los siguientes datos, calcular la  $\Delta H_f^\circ$  por mol de  $\text{MgCl}(\text{s})$ : entalpía de sublimación de  $\text{Mg}(\text{s}) = +146 \text{ kJ/mol}$ , entalpía de disociación de  $1/2 \text{ mol de Cl}_2(\text{g}) = 122 \text{ kJ}$ , primera energía de ionización de  $\text{Mg}(\text{g}) = 738 \text{ kJ/mol}$ , afinidad electrónica de  $\text{Cl}(\text{g}) = -349 \text{ kJ/mol}$ , energía de red  $\text{MgCl}(\text{s}) = -676 \text{ kJ/mol}$



$$\begin{aligned}
 \Delta H_f &= \Delta H_s + \Delta H_D + I_1 + \text{AE}_1 + U_0 \\
 \Delta H_f &= 146 + 122 + 738 - 349 - 676 = -19 \text{ kJ/mol} \\
 \Delta H_f &= -19 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

## Ejercicio

Con los siguientes datos, calcular la  $\Delta H_f^\circ$  por mol de  $\text{MgCl}_2(\text{s})$ : entalpía de sublimación de  $\text{Mg}(\text{s}) = +146 \text{ kJ/mol}$ , entalpía de disociación del  $\text{Cl}_2(\text{g}) = 244 \text{ kJ}$ , primera energía de ionización de  $\text{Mg}(\text{g}) = 738 \text{ kJ/mol}$ , segunda EI =  $1451 \text{ kJ/mol}$ , afinidad electrónica de  $\text{Cl}(\text{g}) = -349 \text{ kJ/mol}$ , energía de red  $\text{MgCl}_2(\text{s}) = -2957 \text{ kJ/mol}$



$$\begin{aligned}
 \Delta H_f &= \Delta H_s + \Delta H_D + I_1 + I_2 + 2 \text{AE}_1 + U_0 \\
 \Delta H_f &= 146 + 244 + 738 + 1451 - 2 \cdot 349 - 2957 = -1076 \text{ kJ/mol} \\
 \Delta H_f &= -1076 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

## Comparemos los valores...

$\Delta H_f^\circ$ por mol de MgCl(s)	-19 kJ/mol
$\Delta H_f^\circ$ por mol de MgCl <sub>2</sub> (s)	-1076 kJ/mol

¿Qué conclusión se puede deducir?

La formación del compuesto teórico MgCl está termodinámicamente desfavorecida respecto del compuesto que, en realidad, se forma MgCl<sub>2</sub>

## Estimación teórica de U<sub>0</sub>

• Ecuaciones que permiten el cálculo de la energía reticular:

- Si se conoce el tipo de red
  - Ecuación de Born-Mayer (1)
  - Ecuación de Born-Landé (2)
- Si no se conoce el tipo de red
  - Ecuación de Kaputinskii (3)

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$$

A: constante de Madelung

n: exponente de Born

$\rho$ : coeficiente de compresibilidad  
(0,35 para haluros alcalinos)

$\gamma$ : número de iones por fórmula  
unidad: 2: NaCl; 3: CaF<sub>2</sub>

$$(1) \quad U_0 = -A \cdot N_A \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[ \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \right]$$

$$(2) \quad U_0 = -A \cdot N_A \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[ \left( 1 - \left( \rho / d_0 \right) \right) \right]$$

$$(3) \quad U_0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1,202 \cdot 10^5 \cdot \gamma \cdot N_A \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_0} \left[ \left( 1 - \left( 34,5 / d_0 \right) \right) \right]$$

para la ecuación de Kaputinskii  $d_0$  se debe incluir en pm

## Constante de Madelung

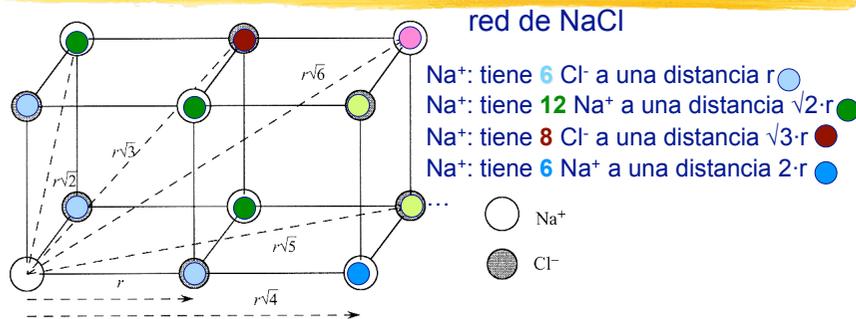


Figure 4.18 Internuclear distances in a crystal of NaCl.

$$E = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left( \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$$

Constante de Madelung = 1,748 (NaCl)

## Valores de la constante de Madelung y del exponente de Born

Tipo de Red	Constante de Madelung
Esfalerita, ZnS	1,638
Wurtzita, ZnS	1,641
Cloruro sódico, NaCl	1,748
Cloruro de cesio, CsCl	1,763
Rutilo, TiO <sub>2</sub>	2,408
Fluorita, CaF <sub>2</sub>	2,519

### Exponente n de Born: valores experiment. y teóricos

Experimentales		Teóricos	
Compuesto	n	Config. gas noble	n
LiF	5,9 (6)	He (Li <sup>+</sup> )	5
LiCl	8,0 (7)	Ne (Na <sup>+</sup> , Mg <sup>+2</sup> , O <sup>-2</sup> , F <sup>-</sup> )	7
LiBr	8,7 (7,5)	Ar (K <sup>+</sup> , Ca <sup>+2</sup> , S <sup>-2</sup> , Cl <sup>-</sup> , Cu <sup>+</sup> )	9
NaCl	9,1 (8)	Kr (Rb <sup>+</sup> , Br <sup>-</sup> , Ag <sup>+</sup> )	10
NaBr	9,5 (8,5)	Xe (Cs <sup>+</sup> , I <sup>-</sup> , Au <sup>+</sup> )	12

## Ejercicio

Utilizar la ecuación de Born-Mayer para calcular la energía reticular del NaCl

$$(1) \quad U_o = -A \cdot N_A \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \right) \frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2}{d_o} \left[ (1 - (1/n)) \right]$$

El coeficiente de Born a utilizar es la media entre los correspondientes al  $\text{Na}^+(7)$  y  $\text{Cl}^-(9) = 8$ .

Otros valores:  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$Z_+ = +1$ ,  $Z_- = -1$ ,  $e_o = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

$e = 1,602 \cdot 10^{-18} \text{ C}$

$d_o = r(\text{Na}^+) + r(\text{Cl}^-) = 116 + 167 \text{ pm} = 283 \text{ pm}$

$$U_o = -1,748 \cdot \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{4 \cdot 3,142 \cdot (8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})} \cdot \frac{(1) \cdot (1) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{(2,83 \cdot 10^{-10} \text{ m})} \left[ (1 - (1/8)) \right]$$

$$U_o = -751 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## Validez de las ecuaciones

- La bondad de los cálculos de la  $U_{o \text{ calc}}$  vienen dados por el grado de concordancia con los valores de  $U_{o \text{ exp}}$  estimados a partir de los ciclos termodinámicos

Si los valores calculados se ajustan a los experimentales

el sólido será esencialmente iónico

Cuanta mayor sea la desviación entre  $U_{o \text{ exp}}$  y  $U_{o \text{ calc}}$

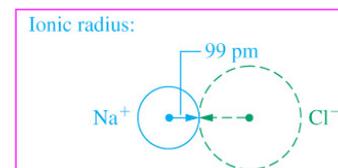
el enlace podrá tener mayor carácter covalente

## Energías reticulares experimentales y calculadas

Compuesto	$(U_o)_{\text{exper}}$	$(U_o)_{\text{calculados}}$ (kJ/mol)		
	ciclos termod	Born-L	Born-M	Kapustinskii
LiF	1004	995	1000	950
NaF	900	892	896	883
KF	800	788	792	788
RbF	767	754	758	758
CsF	712	717	725	708
LiI	729	708	725	713
NaI	687	667	683	670
KI	629	617	629	612
RbI	612	596	604	587
CsI	583	562	583	562

## Radios iónicos

- Concepto de radio iónico
  - Se supone que los iones son esferas rígidas
  - Concepto de radio iónico: carece de sentido estricto
    - arbitrario decidir donde se encuentra la superficie externa del ión
- Parámetro experimental:  $d_o$  (rayos X)
  - $d_o$  = distancia interiónica
    - depende de la fuerza atractiva ya que las *nubes electrónicas* serán forzadas a solaparse en cierta extensión.
  - un ión no tiene radio único, a pesar de lo cual, se han podido asignar valores de radios iónicos que son bastante consistentes → reproducen  $d_o = r_+ + r_-$



## Variación de los radios ionicos

■ Generalmente los cationes son más pequeños que los aniones.

- excepciones: Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Fr<sup>+</sup> y Ba<sup>2+</sup> (son mayores que el anión más pequeño: F<sup>-</sup> 1,33Å)

■ Radio iónico aumenta al descender en un grupo

1	2	13	15	16	17
Radios iónicos en pm (1 pm = 1x10 <sup>-12</sup> m)					
Li <sup>+</sup> 59	Be <sup>2+</sup> 27	B <sup>3+</sup> 12	N <sup>3-</sup> 171	O <sup>2-</sup> 140	F <sup>-</sup> 133
Na <sup>+</sup> 102	Mg <sup>2+</sup> 72	Al <sup>3+</sup> 53	P <sup>3-</sup> 212	S <sup>2-</sup> 184	Cl <sup>-</sup> 181
K <sup>+</sup> 138	Ca <sup>2+</sup> 100	Ga <sup>3+</sup> 62	As <sup>3-</sup> 222	Se <sup>2-</sup> 198	Br <sup>-</sup> 196
Rb <sup>+</sup> 149	Sr <sup>2+</sup> 116	In <sup>3+</sup> 79		Te <sup>2-</sup> 221	I <sup>-</sup> 220
Cs <sup>+</sup> 170	Ba <sup>2+</sup> 136	Tl <sup>3+</sup> 88			

## Variación de los radios ionicos

■ Iones isoelectrónicos: tamaño disminuye al aumentar la carga positiva,

O <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
140	133	102	72	53

■ Series de transición (supuesta la misma carga)

- en un período el tamaño disminuye de izquierda a derecha (Ti → Cu, Z<sub>ef</sub> aumenta).

Ti <sup>2+</sup>	V <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
90	88	84	80	77	74	72

- en un grupo el radio del ión de la 3<sup>a</sup> serie ≈ 2<sup>a</sup> serie → contracción lantánida Ti<sup>4+</sup> 68 ; Zr<sup>4+</sup> 79 ; Hf<sup>4+</sup> 78.

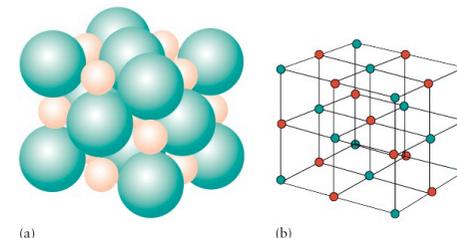
- tamaño disminuye al aumentar carga ión:

Fe<sup>2+</sup> 77, Fe<sup>3+</sup> 65.

## Estructuras de sólidos iónicos

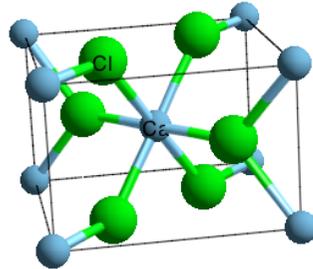
## Redes iónicas

En general las redes iónicas suponen el empaquetamiento compacto de los **aniones** (más grandes), con los **cationes** (más pequeños) ocupando los huecos formados por aquellos

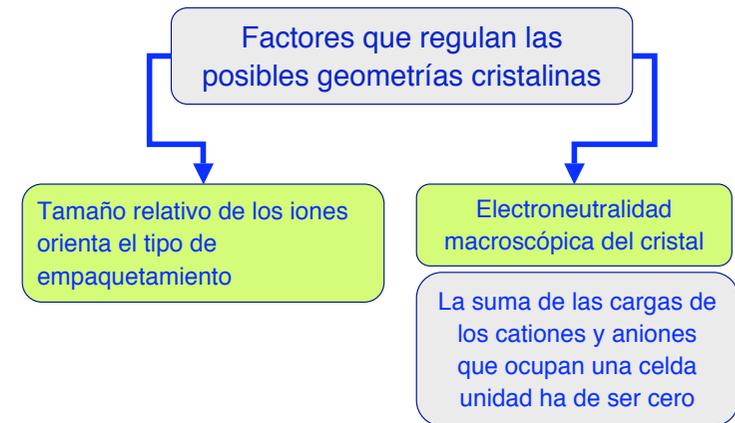


## Redes iónicas. Ideas generales

- Los iones se suponen esferas cargadas, incompresibles y no polarizables.
  - A pesar del cierto grado de covalencia de todos los compuestos iónicos, este modelo de esferas duras funciona bastante bien para las sustancias iónicas
- Los iones se rodean del mayor número de contraiones (iones de carga contraria) posible y de la forma más compacta
- La ratio catión/anión debe reflejar la composición química del compuesto
  - CaCl<sub>2</sub>:
    - Ca<sup>2+</sup>:  $1 + 8(1/8) = 2$
    - Cl<sup>-</sup>:  $4(1/2) + 2 = 4$



## Racionalización de las redes iónicas



## Influencia del tamaño

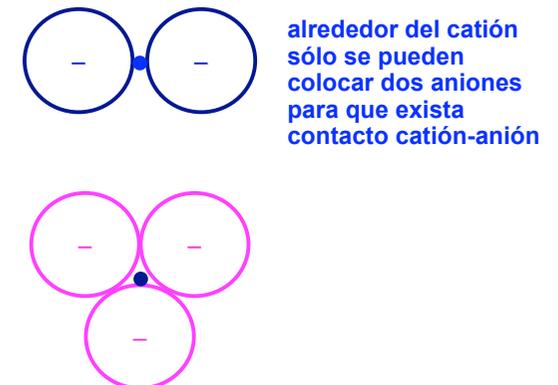
- El tamaño relativo de los iones condiciona las posibles estructuras cristalinas. Teóricamente, si se modelizan los iones como esferas rígidas se pueden calcular las relaciones óptimas que han de tener los radios del catión y del anión
- Predicción del número de coordinación del catión: **Regla de relación de radios r**

$$r = r_+ / r_- \quad (r_+ < r_- \rightarrow "r < 1")$$

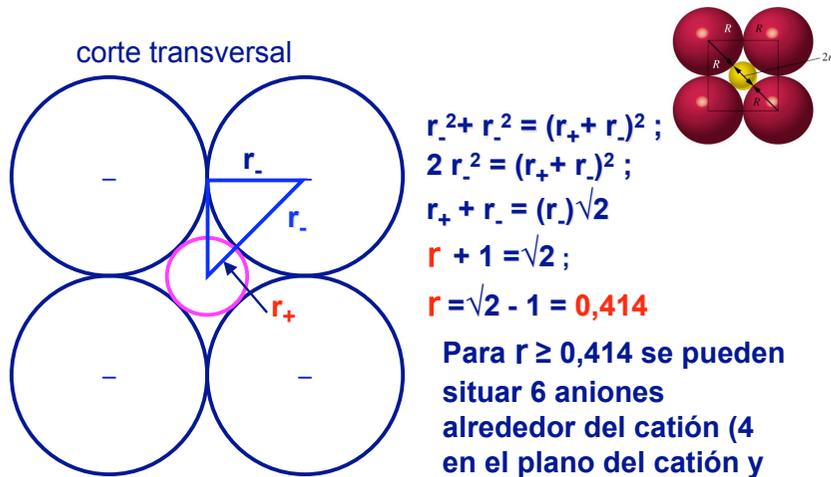
El catión suele ser mas pequeño que el anión. Suele alojarse en los huecos que deja el empaquetamiento compacto de aniones

## Influencia del tamaño

- Si el catión es muy pequeño el número de coordinación (n.c.) es 2



## Relación de radios para una estructura octaédrica



también sirve para una coordinación cuadrado-plana

Curso 2007-08

16/1/08

T-37

## Tipos de redes según el valor de la relación de radios

Las diferentes distribuciones de iones son posibles para determinados valores de la relación de radios:

$r = (r_+/r_-)$	n.c.	Distribución aniones entorno al catión	redes tipo
hasta 0,155	2	Lineal	(infrecuente)
0,155-0,222	3	Triangular plana	
0,225-0,414	4	Tetraédrica	Blenda de Zn
0,414-0,732	4	Plana cuadrada	
	6	Octaédrica	NaCl, TiO <sub>2</sub>
0,732-1	8	Cúbica centrada	CsCl, CaF <sub>2</sub>

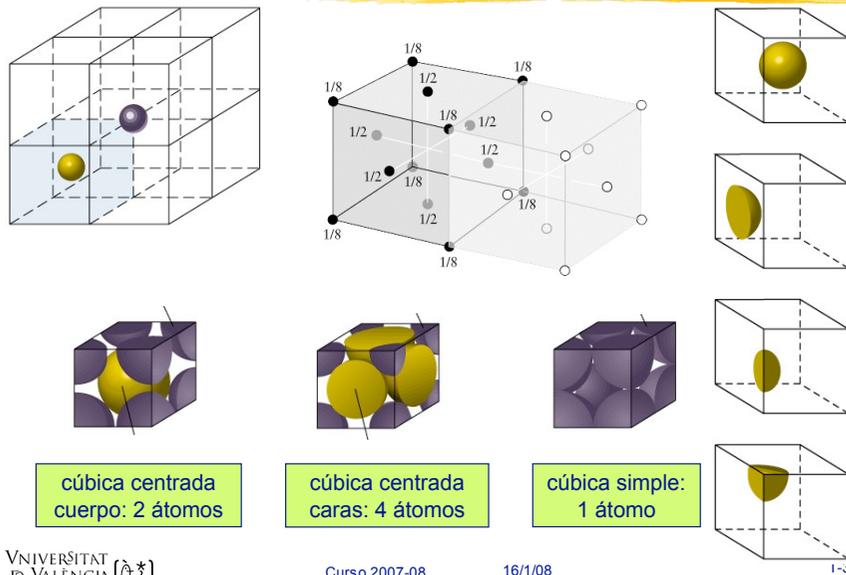
VNIVERSITAT ID VALÈNCIA

Curso 2007-08

16/1/08

T-38

## Contando la ocupación de la red



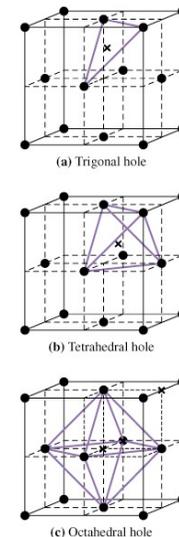
VNIVERSITAT ID VALÈNCIA

Curso 2007-08

16/1/08

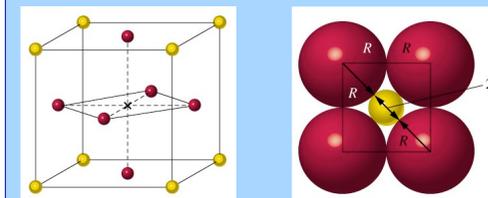
T-39

## Huecos en las estructuras cristalinas



- En una estructura cúbica centrada en las caras:
  - hueco trigonal: formado por dos esferas centradas en las caras y una en el vértice
  - hueco tetraédrico: formado tres esferas centradas en las caras y una en el vértice
  - hueco octaédrico: formado por las seis esferas centradas en las caras del cubo

### Corte de un hueco octaédrico



VNIVERSITAT ID VALÈNCIA

Curso 2007-08

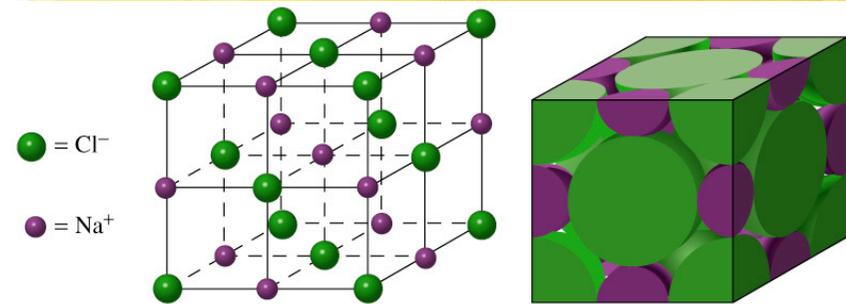
16/1/08

T-40

## Algunas estructuras iónicas típicas

- Estructura NaCl
- Estructura CsCl
- Estructura CaF<sub>2</sub> (fluorita)
- Para saber más...
  - Estructura ZnS (blenda)
  - Estructura TiO<sub>2</sub> (rutilo)

## Estructura del NaCl



n.c. del Na<sup>+</sup> = 6; n.c. del Cl<sup>-</sup> = 6

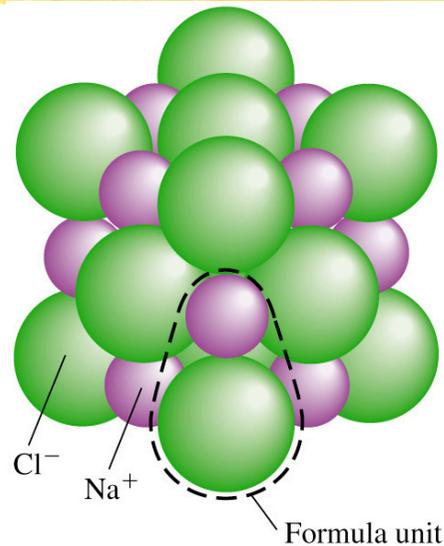
Na<sup>+</sup> centro aristas y centro cubo  
Cl<sup>-</sup> vértices y centro caras del cubo

Estructura NaCl la presentan: LiCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, .....(estequiometría 1:1)

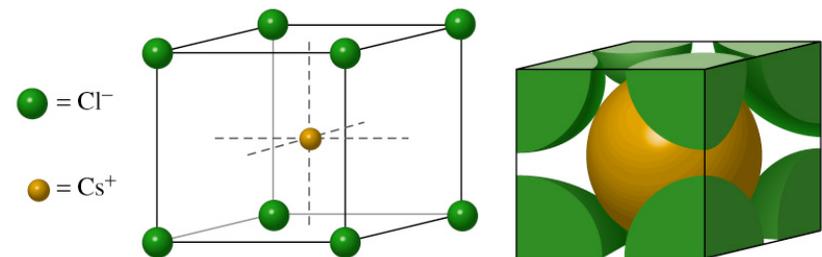
Celda unidad del NaCl.  
»Coordinación 6:6

## Fórmula unidad

Por cada celda unidad  
tenemos 1 Na<sup>+</sup> y 1 Cl<sup>-</sup>



## Estructura del CsCl



Cs<sup>+</sup> centro del cubo  
Cl<sup>-</sup> vértices del cubo

n.c. del Cs<sup>+</sup> = 8  
n.c. del Cl<sup>-</sup> = 8

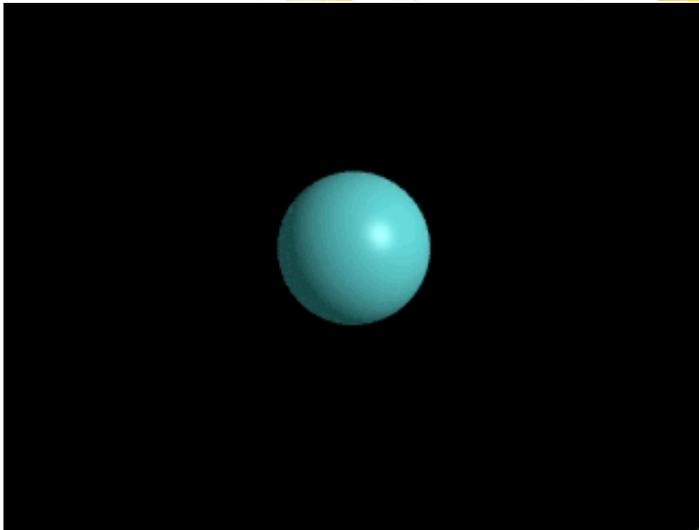
Celda unidad del CsCl.

»Coordinación 8:8

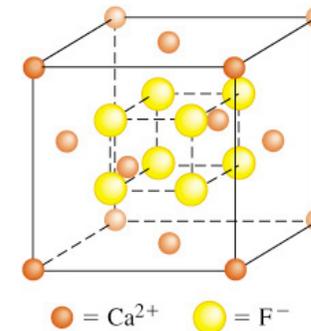
»GRAN tamaño del Cs<sup>+</sup>  
impide contacto entre  
aniones Cl<sup>-</sup>

Estructura CsCl la presentan: TlCl, Ca(m),...

## Estructura del CsCl



## Estructura del CaF<sub>2</sub> (fluorita)



● = Ca<sup>2+</sup> ● = F<sup>-</sup>

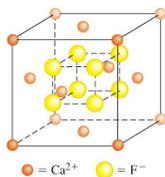
(b) Unit cell of CaF<sub>2</sub>,  
the fluorite structure

Ca<sup>2+</sup> vértices y centro caras del cubo  
F<sup>-</sup> en los 8 vertices del *cubito interior*

Estructura CaF<sub>2</sub> la presentan: CdF<sub>2</sub>, HgF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>.

## Ejercicio

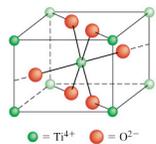
Muestra que las celdas unidad para el CaF<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> son consistentes con sus fórmulas



átomos de Ca<sup>2+</sup>:  $8 \cdot (1/8) + 6 \cdot (1/2) = 4$

átomos de F<sup>-</sup> = 8

● = Ca<sup>2+</sup> ● = F<sup>-</sup>



átomos de Ti<sup>4+</sup>:  $8 \cdot (1/8) + 1 = 2$

átomos de O<sup>2-</sup> =  $4 \cdot (1/2) + 2 = 4$

● = Ti<sup>4+</sup> ● = O<sup>2-</sup>

## Excepciones a la regla de empaquetamiento

Compuesto	r	empaquetamiento esperado	empaquetamiento real
HgS	0,78	NaCl	ZnS
LiI	0,35	ZnS	NaCl
RbCl	0,99	CsCl	NaCl

- La relación de radios es sólo una guía ya que **hay compuestos iónicos que no adoptan el empaquetamiento sugerido por la relación de radios**
- ¿Razones?
  - El grado de covalencia inherente a toda estructura iónica
  - La escasa diferencia energética existente entre los diversos empaquetamientos
  - Los radios iónicos varían según el tipo de empaquetamiento
    - r (Li<sup>+</sup>, coordinación 4) = 73 pm
    - r (Li<sup>+</sup>, coordinación 6) = 90 pm

## Tipos de estructuras e índices de coordinación

	Tipo estructural	Coordinación	A(cte Madelung)
MX	Cloruro de cesio, CsCl	8:8	1,76267
	Cloruro de sodio, NaCl	6:6	1,74756
	Blenda, ZnS	4:4	1,63806
	Wurtzita, ZnS	4:4	1,64132
MX <sub>2</sub>	Fluorita, CaF <sub>2</sub>	8:4	2,51939
	Rutilo, TiO <sub>2</sub>	6:3	2,408
	Cristobalita, SiO <sub>2</sub>	4:2	2,2197

crystal MX no puede tener la misma estructura que uno MX<sub>2</sub>

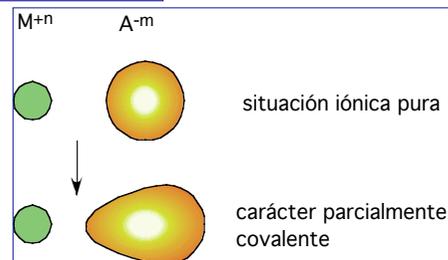
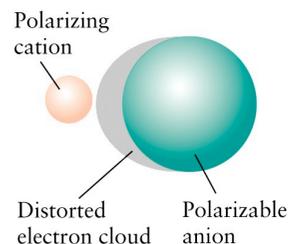
Para saber mas

## Corrigiendo el modelo iónico. Polarización y covalencia

Uno de los defectos del modelo iónico es considerar a los iones como esferas indeformables

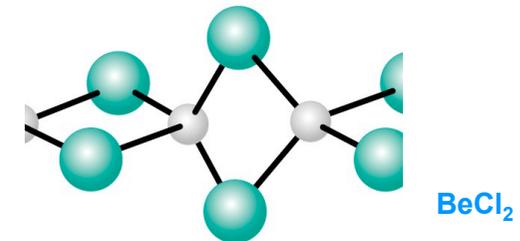
El catión siempre deforma en cierta medida la densidad electrónica del anión

POLARIZACIÓN: deformación respecto de la forma esférica del anión ideal



## Corrigiendo el modelo iónico. Polarización y covalencia

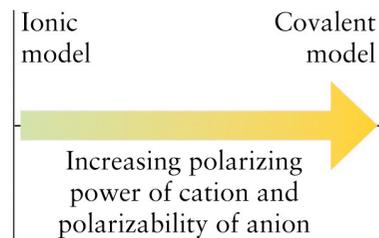
- Los compuestos formados por cationes altamente polarizantes y aniones altamente polarizables tienen un significativo carácter covalente en el enlace
- La estructura del BeCl<sub>2</sub>, lejos de ser típicamente iónica (como sugiere la diferencia de electronegatividades) es una estructura en cadenas (típica de sustancias covalentes)



44 Beryllium chloride

## Corrigiendo el modelo iónico. Polarización y covalencia

- La polarización introduce un cierto grado de covalencia; esta será mayor conforme aumente el poder polarizante del catión y la polarizabilidad del anión
- Para racionalizar los factores que favorecen la polarización del enlace (y por tanto el grado de carácter covalente) se enuncian las **Reglas de Fajans**



## Reglas de Fajans

Variación del carácter covalente en compuestos iónicos en términos de polarización

- Un **catión** es más polarizante cuanto más pequeño sea su radio y mayor su carga, es decir, cuanto mayor sea su densidad de carga  $r = Z_+/V_+$
- Un **anión** se polariza con más facilidad cuanto mayor sea su radio y mayor su carga negativa
  - $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$  (yoduro es el más polarizable)
  - $O^{2-}$  es más polarizable que el  $F^-$
- Los cationes que no tienen una configuración de gas noble favorecen la polarización:  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Tl^+$ , ...

## 1ª Regla. Efecto de la densidad de carga

Los cationes pequeños con carga elevada son muy **polarizantes**

$Na^+$ :  $n=+1$   
 $r=116$  pm  
 $r=24$  C·mm<sup>-3</sup>

$$\rho(Na^+) = \frac{n \cdot e}{V} = \frac{1 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{\frac{4}{3} \pi (116 \cdot 10^{-9} \text{ mm})^3} = 24 \text{ C} \cdot \text{mm}^{-3}$$

$Al^{3+}$ :  $n=+3$   
 $r=364$  C·mm<sup>-3</sup>

El  $Al^{3+}$  es mucho más polarizante que el  $Na^+$

especie	catión	$r$ (C·mm <sup>-3</sup> )	P. F. (°C)	estructura
$MnO_2$	$Mn^{+2}$	84	1785	red cristalina iónica
$Mn_2O_7$	$Mn^{+7}$	1240	líquido a T. amb	moléculas con enlace covalente

especie	catión	$r_+$	P. F. (°C)
$NaCl$	$Na^+$	1,02	800
$CaCl_2$	$Ca^{+2}$	1,00	772
$MgCl_2$	$Mg^{+2}$	0,72	712
$GaCl_3$	$Ga^{+3}$	0,63	77,8

## 2ª Regla. Efecto del tamaño del anión

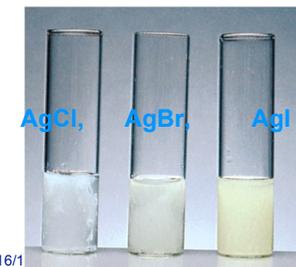
Los aniones grandes con carga elevada son muy **polarizables**

La polarización del anión aumenta las características covalentes de las sustancias iónicas

El  $Al^{3+}$  deforma de tal modo la nube del  $I^-$  que se forman moléculas de  $AlI_3$  con uniones covalentes

	Radio anión (pm)	P.F. (°C)
$AlF_3$	$F^-(117)$	1290
$AlI_3$	$I^-(206)$	190

Los haluros de plata se vuelven progresivamente más insolubles conforme bajamos en el grupo



### 3ª Regla de Fajans

La polarización se ve favorecida en cationes que no presentan estructura electrónica de gas noble

Ag<sup>+</sup>: [Kr] 4d<sup>10</sup>

- Respecto de los Puntos de Fusión:
  - Los PF de KX son mayores (~300 °C) que los de AgX
  - Los PF de KX muestran una tendencia a la baja constante mientras que los de AgX están más dispersos
- Respecto de la solubilidad en agua
  - Los KX son solubles en agua mientras que los AgX son insolubles
  - El AgF es el único soluble en agua

ion	Punto de fusión (°C)	
	KX	AgX
F <sup>-</sup>	857	435
Cl <sup>-</sup>	772	455
Br <sup>-</sup>	735	430
I <sup>-</sup>	685	558

mayor grado de covalencia