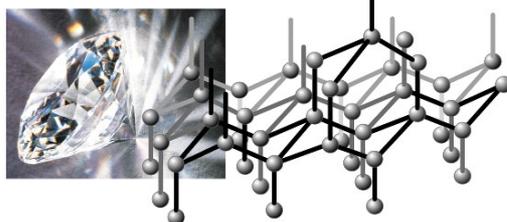




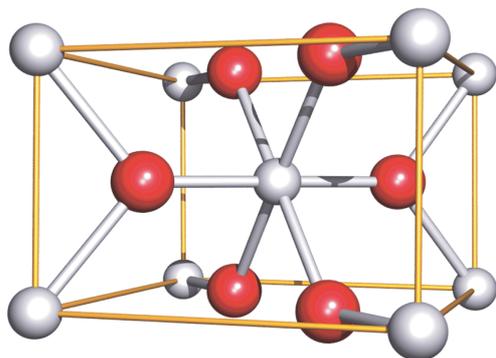
Facultat
de Química



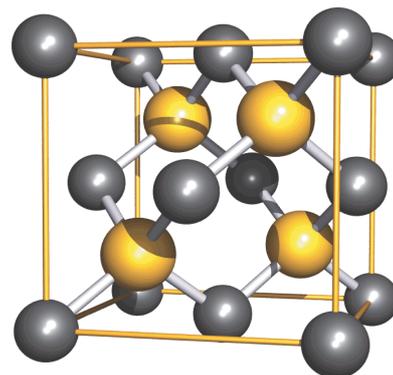
(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)

VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Tema 2B. Redes Iónicas y Covalentes (Revisión)



(adaptadas de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008)



Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

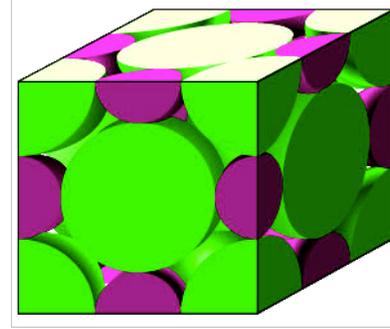
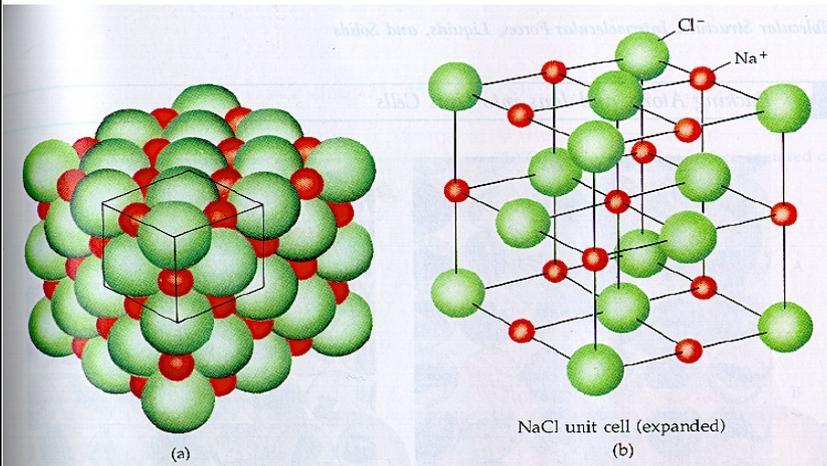
Tema 2B. Redes Iónicas y Covalentes (Revisión)

Índice

- 1.- Estructuras “tipo” de compuestos iónicos
 - 1) CsCl
 - 2) NaCl
 - 3) fluorita
 - 4) rutilo
 - 5) blenda (y wurtzita)
- 2.- Factores que regulan las estructuras iónicas
 - regla de relación de radios
 - principio de neutralidad eléctrica
- 3.- Excepciones a la regla de relación de radios
- 4.- Transición hacia la covalencia: reglas de Fajans
- 5.- Redes covalentes
- 6.- Sólidos con dos tipos de enlace

1.- Estructura NaCl

1. Estructuras iónicas tipo



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

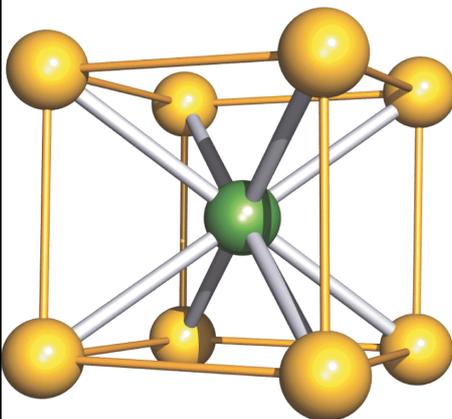
(adaptada de: J. C. Kotz, P. Treichel Jr., *Chemistry & Chemical Reactivity*, 3rd ed, Saunders College Publishing, 1996)

- Na⁺ centro aristas y centro cubo
 - Cl⁻ vértices y centro caras del cubo
 - también se puede describir:
 - aniones Cl⁻ → red cúbica centrada en las caras
 - con los Na⁺ ocupando los O_h
- ¿n. c. NaCl? = 6:6
 - ¿cuántos iones Na⁺ y Cl⁻ hay en la celda unidad?
 - 4 Cl⁻ (8·1/8 + 6·1/2)
 - 4 Na⁺ (1 + 12·1/4)

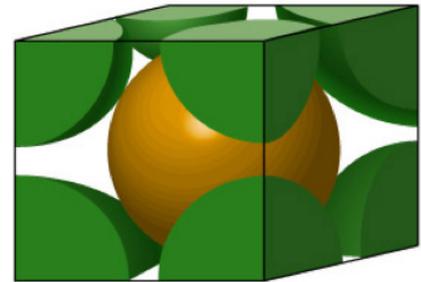
3

2.- Estructura CsCl

1. Estructuras iónicas tipo

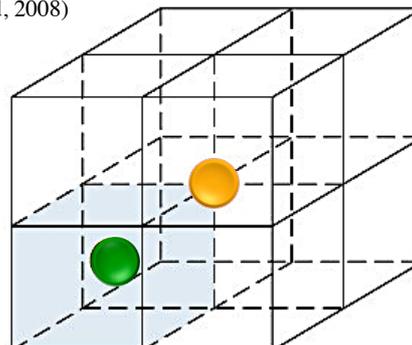
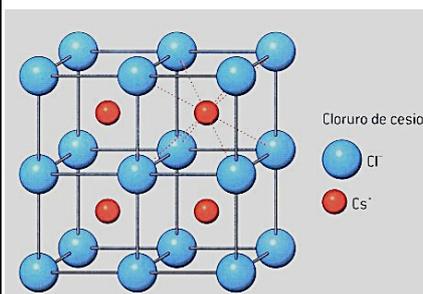


- Cs⁺ centro del cubo
- Cl⁻ vértices del cubo
- ¿n. c. CsCl? = 8:8



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

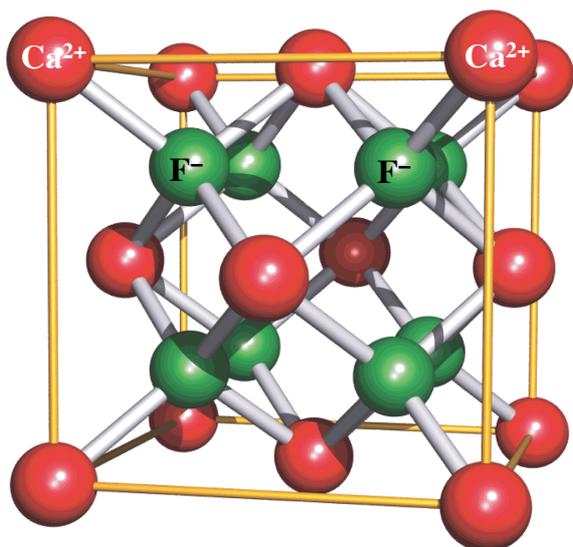
(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008)



- ¿cuántos iones Cs⁺ y Cl⁻ hay en la celda unidad?
 - 1 Cs⁺
 - 1 Cl⁻ (8·1/8)

4

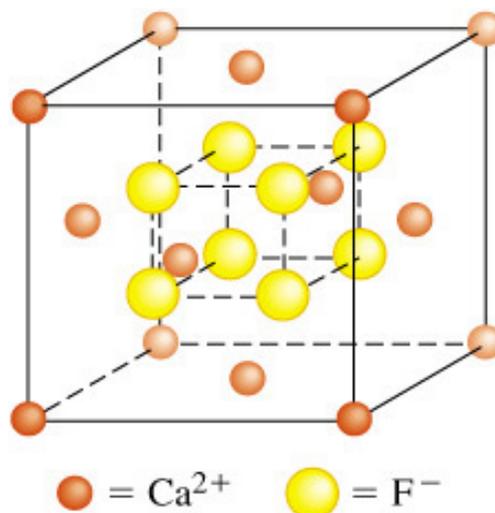
• 3.- Estructura fluorita, CaF_2



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008)

- Ca^{2+} vértices y centro caras del cubo
- F^- en los 8 centros *cubitos*
- ¿n. c. CaF_2 ? = 8:4

1. Estructuras iónicas tipo



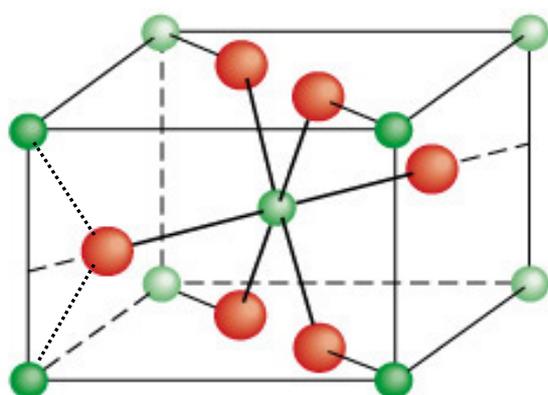
(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

- ¿cuántos iones Ca^{2+} y F^- hay en la celda unidad?

– 4 Ca^{2+} ($8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2$)

– 8 F^-

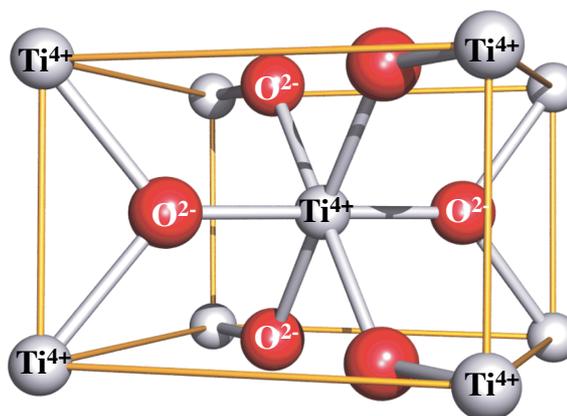
• 4.- Estructura rutilo, TiO_2



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

- “ Ti^{4+} ” vértices y centro “*cubo*”
- O^{2-} entre 3 cationes
- ¿n. c. TiO_2 ? = 6:3

1. Estructuras iónicas tipo



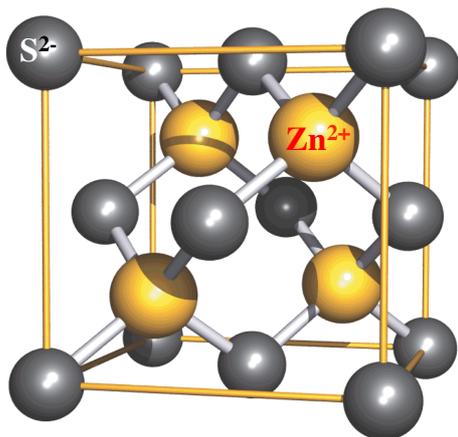
(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008)

- ¿cuántos iones “ Ti^{4+} ” y O^{2-} hay en la celda unidad?

– 2 “ Ti^{4+} ” ($1 + 8 \cdot 1/8$)

– 4 O^{2-} ($2 + 4 \cdot 1/2$)

• 5.- Estructura blenda, ZnS



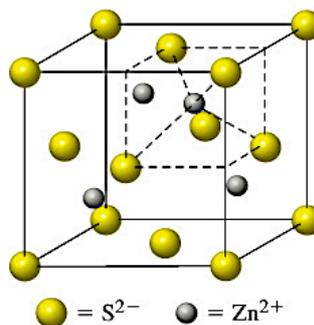
(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008)

■ también se puede describir:

- iones S^{2-} → red cúbica centrada en las caras (empaquetamiento compacto de S^{2-})
- cationes Zn^{2+} → ocupan la mitad de los huecos T_d

- ¿cuántos iones Zn^{2+} y S^{2-} hay en la celda unidad? 4 Zn^{2+} y 4 S^{2-} ($8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2$)

1. Estructuras iónicas tipo



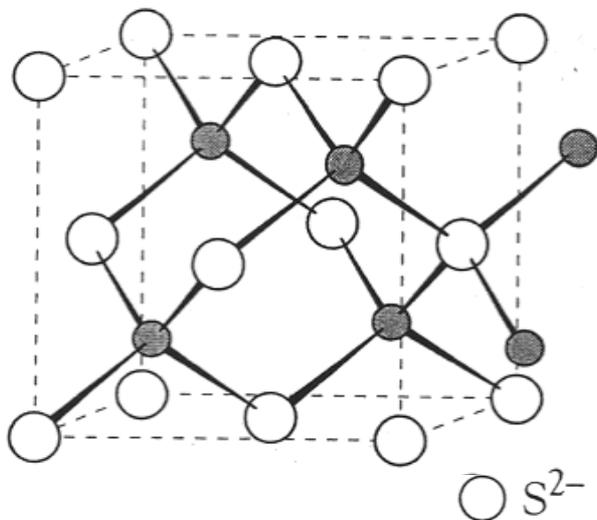
(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

- Zn^{2+} en 4 de los centros de los 8 cubitos
- S^{2-} vértices y centro caras del cubo
- ¿n. c. ZnS? = 4:4

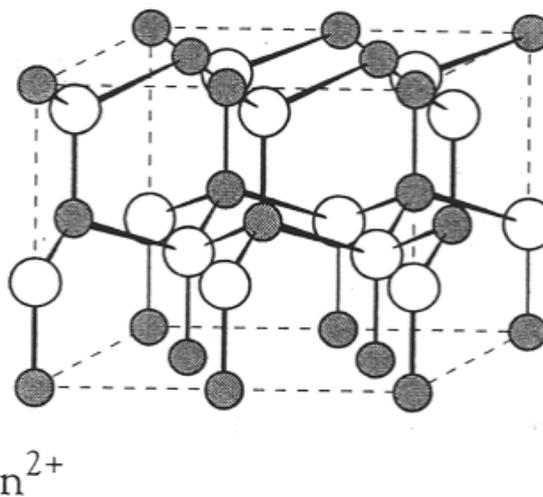
7

• 5.- Estructura de la blenda y la wurtzita: ZnS

blenda



wurtzita
(hexagonal)



(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2^a ed, Pearson Educación, 2000)

- n. c. ZnS = 4:4

8

2. Factores que determinan las estructuras iónicas

- a) Tamaño relativo de los iones: *regla de la relación de radios*
 - b) electroneutralidad macroscópica del cristal (celda unidad eléctricamente neutra)
- 1.- Predicción del n° de coordinación del catión (n. c.)
- *regla de la relación de radios*

– a) el catión suele ser más pequeño que anión (con pocas excepciones)

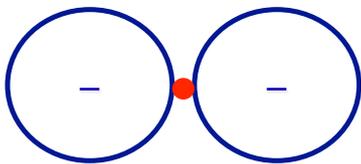


n. c. del catión determinado por el n° de aniones que caben a su alrededor

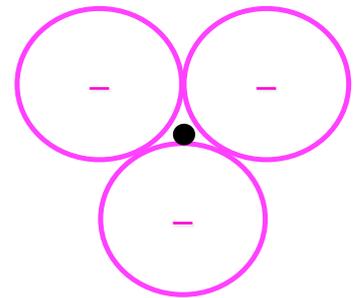
$$\rho = r_+/r_-$$

$$(r_+ < r_- \rightarrow \rho < 1)$$

– b) si catión es muy pequeño \rightarrow n. c. = 2



alrededor del catión sólo se pueden colocar dos aniones para que exista contacto catión-anión (*)

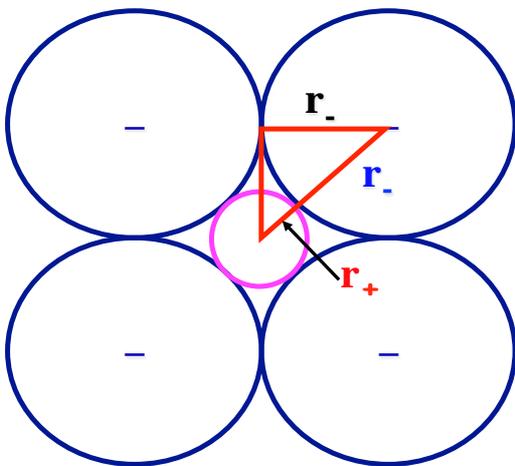


(*) la interacción electrostática ha de ser óptima

9

2. Factores que determinan las estructuras iónicas

- c) ¿cuál es el valor mínimo de “ ρ ” para coordinación 6 del catión (octaédrica; o para cuadrado plana n. c. = 4)?



$$(r_+ + r_-)^2 = r_-^2 + r_-^2$$

$$(r_+ + r_-)^2 = 2 r_-^2$$

$$r_+ + r_- = (r_-)\sqrt{2}$$

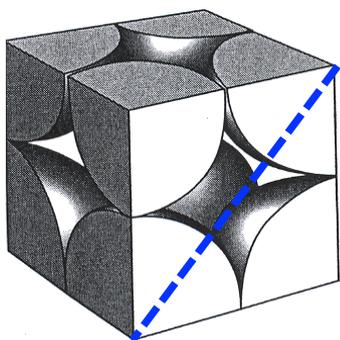
$$\rho + 1 = \sqrt{2}$$

$$\rho = r_+/r_- = \sqrt{2} - 1 = \mathbf{0,414}$$

Para $\rho \geq 0,414$ se pueden situar 6 aniones alrededor del catión (4 en el plano del catión) (p. e. NaCl)

10

Calcula cuál es la mínima relación de radios, $\rho = r_+/r_-$, para un índice de coordinación 8 del catión (coordinación cúbica).



Solución:

$$\rho = r_+/r_-$$

coordinación 8 catión, ¿ ρ_{\min} ?

$$a = \text{arista} = 2 r_-$$

$$D = \text{diagonal cubo} = 2 (r_+ + r_-)$$

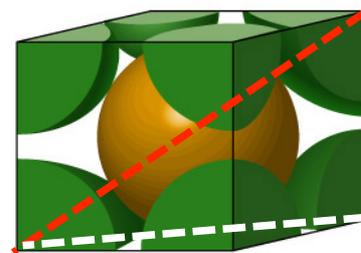
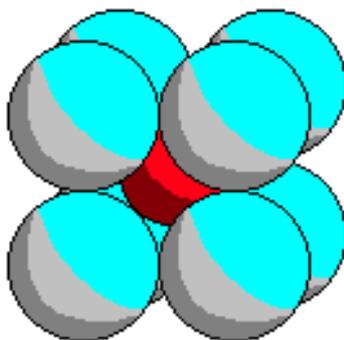
$$d = \text{diagonal cara}; d^2 = a^2 + a^2 = 2 a^2$$

$$D^2 = a^2 + d^2 ; D^2 = 3 a^2 ; D = a\sqrt{3}$$

$$2 (r_+ + r_-) = 2 r_- \sqrt{3} ; (r_+ + r_-) = r_- \sqrt{3}$$

$$(r_+/r_-) + 1 = \sqrt{3} ; \rho = \sqrt{3} - 1 = \mathbf{0,732}$$

$$\rho_{\min} = \mathbf{0,732}$$



celda unidad CsCl:

$$\rho = r_+/r_- = \mathbf{1,08}$$

2. Factores que determinan las estructuras iónicas

Indices de coordinación del catión según el valor de “ ρ ” (relación de radios)

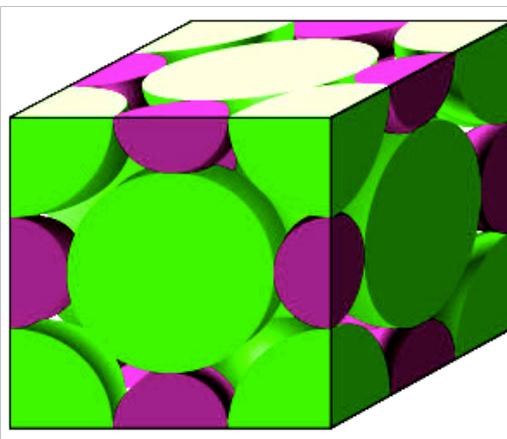
$\rho = (r_+/r_-)$	n. c. catión	Distribución aniones alrededor del catión	redes tipo
hasta 0,155	2	Lineal	(infrecuente)
0,155–0,225	3	Triangular plana	
0,225–0,414	4	Tetraédrica	Blenda de Zn
0,414–0,732	4	Plana cuadrada	
	6	Octaédrica	NaCl, TiO ₂
0,732–	8	Cúbica	CsCl, CaF ₂

2. Factores que determinan las estructuras iónicas

• 2.- ¿Índice de coordinación del anión? → principio de electroneutralidad

▪ a) NaCl

$$r(\text{Na}^+) = 1,02 \text{ \AA}; r(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}; \rightarrow \rho = 0,564 \rightarrow \text{n. c. del Na}^+ = 6$$



Celda unidad del NaCl.
Coordinación 6:6

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

- cada catión sodio se rodea de 6 aniones cloruro
- cada anión Cl^- neutraliza 1/6 de la carga positiva del Na^+ (con 1/6 de su carga negativa)

cada anión Cl^- se rodeará de 6 cationes $\text{Na}^+ \rightarrow \text{n. c. (Cl}^-) = 6$

- estructura NaCl la presentan: LiCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, y los hidruros alcalinos (MH)

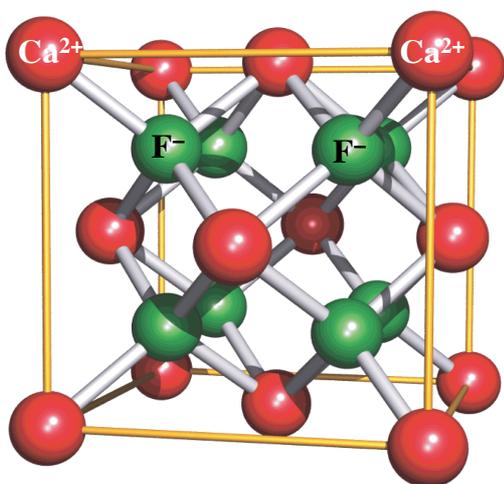
13

2. Factores que determinan las estructuras iónicas

• 2.- ¿Índice de coordinación del anión? → principio de electroneutralidad

▪ b) CaF_2

$$r(\text{Ca}^{2+}) = 1,00 \text{ \AA}; r(\text{F}^-) = 1,33 \text{ \AA}; \rightarrow \rho = 0,752 \rightarrow \text{n. c. del Ca}^{2+} = 8$$



- Ca^{2+} vértices, centro caras
- F^- en los 8 centros cubitos

- cada anión F^- neutraliza 2/8 de la carga positiva del Ca^{2+}
- cada Ca^{2+} neutraliza $2/8 = 1/4$ de la carga de un F^-

$$\text{n. c. (F}^-) = 4$$

Estructura CaF_2 la presentan:

$\text{CdF}_2, \text{HgF}_2, \text{PbF}_2, \text{CeO}_2, \text{PbO}_2, \dots$

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008)

14

2. Factores que determinan las estructuras iónicas

• Tipos de estructuras y números 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
MX₂	Fluorita	CaF₂	8:4	2,51939
	Rutilo	TiO₂	6:3	2,408
	“Cristobalita”	SiO₂	4:2	2,2197



crystal MX no puede tener la misma estructura que uno MX₂ (*)

(*) cristal MX → catión y anión tienen el mismo n. c.

Nota: para una estequiometría y n. c.'s dados hay pocos tipos estructurales

15

3. Excepciones a la regla de relación de radios

- **predicción correcta en la mayoría de los casos (> 70%)**
 - *la regla hay que considerarla como una guía → con bastantes excepciones*

Algunos compuestos donde no se cumple la regla de relación de radios			
Compuesto	$\rho = (r_+/r_-)$	estructura esperada	estructura real
HgS	0,68	NaCl (6:6)	ZnS (4:4)
LiI	0,35	ZnS (4:4)	NaCl (6:6)
RbCl	0,99	CsCl (8:8)	NaCl (6:6)

- **¿por qué puede fallar la regla de relación de radios? (*)**
 - 1) muchos compuestos iónicos presentan cierto *grado de covalencia*
 - *modelo de esfera indeformable para un ión no sería válido*
 - 2) diferencia de energía entre estructuras *tipo* no muy grande
 - 3) radios iónicos dependen del n. c. → efecto importante en iones pequeños
 - especialmente si el valor de ρ queda próximo a un extremo del intervalo
 - $r(\text{Li}^+)$: i. c. = 4 → 73 pm ; i. c. = 6 → 90 pm

(*) la Química real no es tan simple/sencilla → la realidad es sutil, difícil de modelar

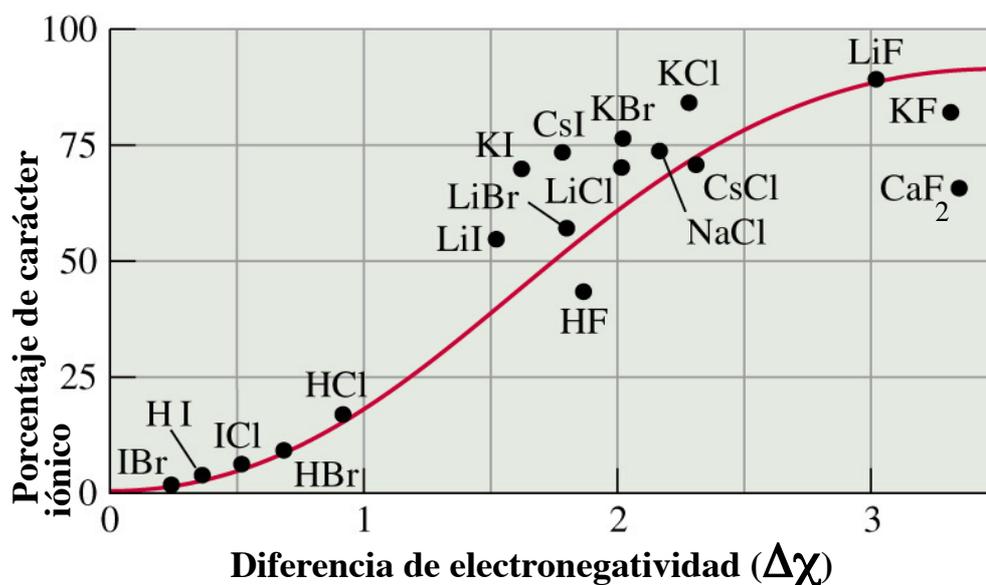
16

3. Excepciones a la regla de relación de radios

- 1) muchos compuestos iónicos presentan *grado de covalencia apreciable*
 - a) LiI
 - » *enlace parcialmente covalente (~30%)*
 - » Li⁺ catión polarizante / I⁻ anión fácilmente deformable
 - b) HgS
 - » *grado de covalencia elevado ($\chi_{\text{Hg}} = 1,9$; $\chi_{\text{S}} = 2,5$; $\Delta\chi \approx 0,6$)*
 - » *se podría considerar como red covalente polarizada*
 - » *en muchos compuestos el Hg^{II} suele formar 4 enlaces covalentes con distribución tetraédrica*
- 2) la diferencia de energía entre estructuras *tipo* no es muy grande
 - RbCl cristaliza normalmente con estructura (*inesperada*) NaCl
 - pero si se cristaliza a presión adopta la estructura predicha (CsCl)

17

$\Delta\chi$ como guía cualitativa del carácter iónico del enlace



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

- $\Delta\chi \leq 0,5$ → *enlace covalente*
- $0,5 < \Delta\chi \leq 2$ → *enlace covalente polar*
- $\Delta\chi > 2$ → *enlace "iónico" (*)*

(*) *¡¡ en el supuesto de que los efectos de polarización no sean importantes!!*

18

1. Limitaciones del modelo iónico: transición hacia la covalencia

- a) considera los iones como esferas rígidas, no deformables → **INCORRECTO**



“en todos los compuestos iónicos el enlace tiene cierto carácter covalente”

- b) considera las redes perfectas, sin ningún tipo de defecto → **simplificación**

Limitaciones del modelo iónico: transición hacia la covalencia

2. Transición hacia la covalencia: Reglas de Fajans^(*)

- 1) poder polarizante del catión: *densidad de carga* [$\rho_+ = q_+ / (4/3)\pi r^3$]

– aumenta con la carga del catión y al disminuir su tamaño

Íon	ρ_+ (C·mm ⁻³)
Na ⁺	24
Mg ²⁺	120
Al ³⁺	364



el carácter covalente del enlace aumenta con la densidad de carga del catión, ρ_+

- 2) mayor poder polarizante del catión con electrones de “valencia” d o f
- 3) polarizabilidad de los aniones
 - el carácter covalente aumenta cuanto mayor sea el tamaño y la carga del anión (mayor polarizabilidad del anión)

F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ (yoduro es el más polarizable)

(*) sólo es importante la deformación que el catión origina en la nube electrónica del anión

Limitaciones del modelo iónico: transición hacia la covalencia

Ejemplo: efecto en los puntos de fusión de los cloruros anhidros

i) efecto de la carga

	r_+	p. f. (°C)		r_+	p. f. (°C)
Na ⁺	1,02	800	Mg ²⁺	0,72	712
Ca ²⁺	1,00	772	Ga ³⁺	0,63	77,8*

ii) efecto del tamaño

	r_+	p. f. (°C)		r_+	p. f. (°C)
Al ³⁺	0,53	sublima 178	Be ²⁺	0,27	405
Sc ³⁺	0,81	sublima 800	Mg ²⁺	0,72	712
			Ca ²⁺	1,00	772

iii) cationes con electrones de “valencia” d

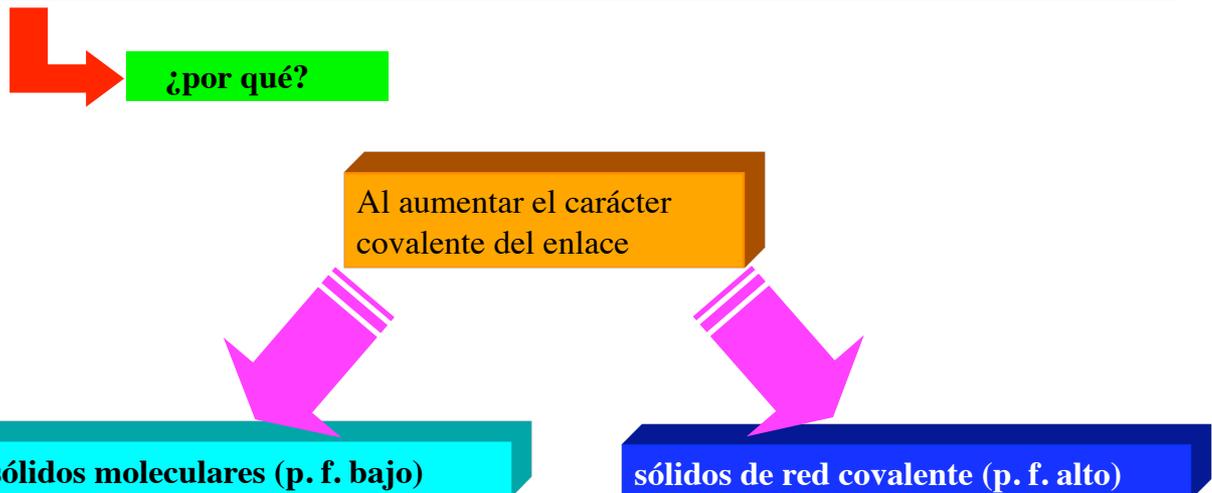
	r_+	p. f. (°C)		r_+	p. f. (°C)
Na ⁺	1,02	800	Ca ²⁺	1,00	772
Cu ^{+(d¹⁰)}	0,98	422	Cd ^{2+(d¹⁰)}	0,99	568

(* Nota: Ga³⁺ tiene config. elect. [Ar]3d¹⁰ → es de aplicación también la 2ª regla de Fajans

21

NOTA:

tomar los puntos de fusión como guía del mayor o menor carácter covalente del *enlace iónico* puede conducir a errores



Aumento del carácter covalente del enlace en los haluros de los metales

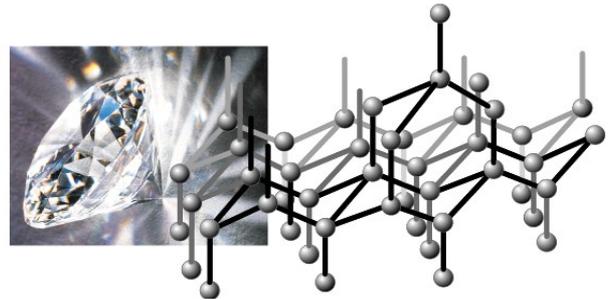
red iónica-3D → Capas → Cadenas → Moléculas

22

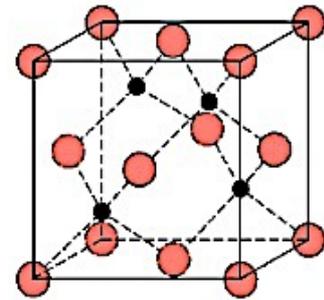
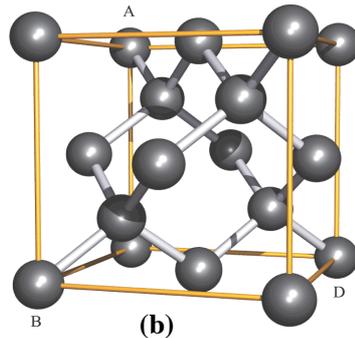
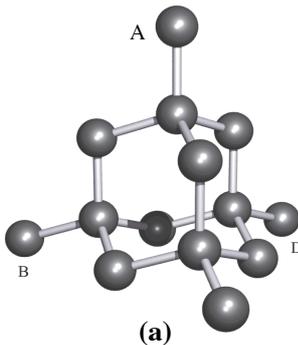
• 1.- Estructura del Diamante

C (Diamante)

La estructura tipo diamante también la presentan Si, Ge y α -Sn(*)



(adaptada de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)



Estructura blenda: ZnS

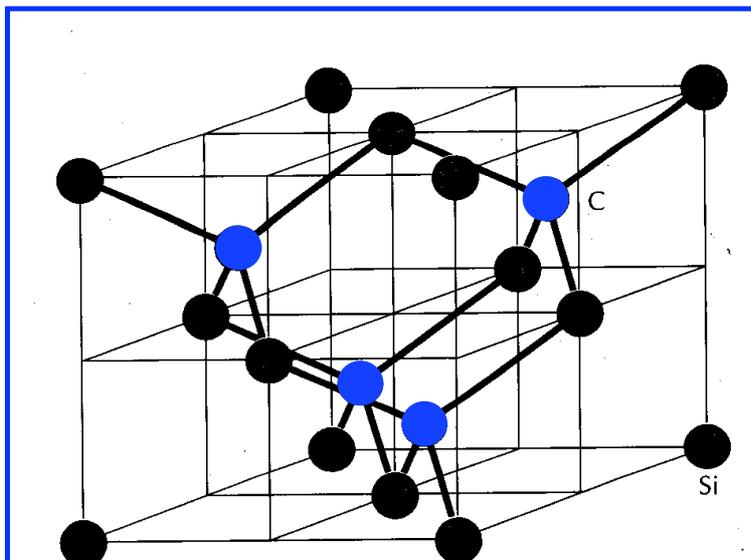


a) típica representación de la estructura del diamante; b) reorientación de la red para compararla con la blenda de cinc. (adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008)

(http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/ceramicas-y-vidrios/bloque-i/Bloque_I-Estructuras_cristalinas.pdf)

(*) α -Sn o Sn-gris (estable a $t^a < 13^\circ\text{C}$) es una variedad no metálica del estaño

• 2.- Estructura del β -SiC (carborundo)



- la celda no es exactamente cúbica (está elongada)
- ¿cuántos átomos de Si hay en la celda unidad?
 - 4 Si ($8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2$)
- ¿cuántos átomos de C hay en la celda unidad?
 - 4 C
- ¿n. c. ?
 - 4:4 (Si:C)



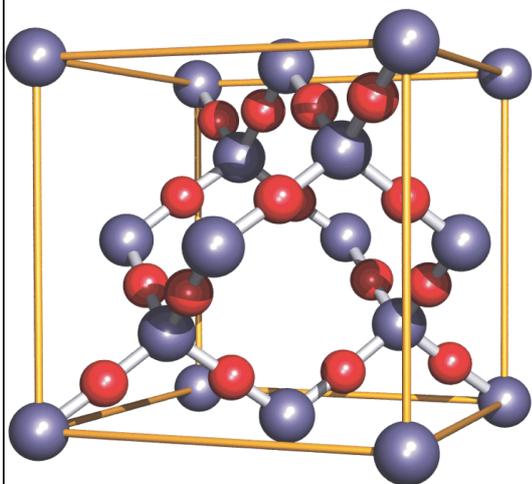
(adaptada de: J. Casabó, *Estructura Atómica y Enlace Químico*, Reverté S.A., 1999)

• aplicaciones

- herramientas de corte
- pulido de diamantes

• 3.- Estructura de β -cristobalita (SiO_2)

▪ ($\chi_{\text{Si}} = 1,8$; $\chi_{\text{O}} = 3,5$; $\Delta\chi = 1,7$)



celda “unidad” de β -cristobalita SiO_2

átomo de oxígeno: color rojo

átomo de silicio: color gris-púrpura.

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Educ. Ltd, 2008)

▪ SiO_2 se podría “considerar” cristal iónico con iones Si^{4+} y O^{2-} [$r(\text{Si}^{4+}) = 0,41$; $r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$]

– $r_+/r_- = 0,29 \rightarrow$ coordinación 4:2

▪ al aplicar reglas de Fajans al SiO_2 [$r(\text{Si}^{4+}) = 0,41$; $r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$] \rightarrow alto grado de covalencia:

– se origina un cristal de “red covalente polarizada”

– con p. f. muy alto (1710°C)

▪ ¿por qué no se origina un cristal molecular?

– silicio puede formar 4 enlaces covalentes polarizados con 4 átomos de O

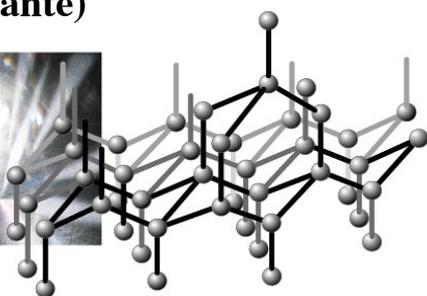
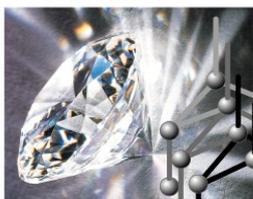
– y cada O unir a 2 Si originando red tridimensional con enlaces muy fuertes

¿Por qué el CO_2 no es un sólido de red covalente “con enlace polarizado” como el SiO_2 ?

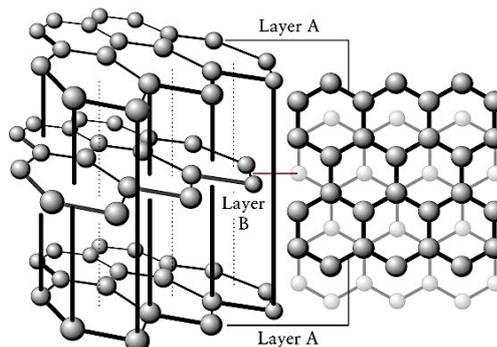
6. Sólidos con dos tipos de enlace: grafito

¿Diamonds forever?

C (Diamante)



C (grafito)



(adaptadas de: P. Atkins, L. Jones, *Chemistry: Molecules, Matter and Change*, 4th ed, W. H. Freeman and Co, 2000)



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta H^\circ = -1,9 \text{ kJ/mol}; \Delta G^\circ = -2,9 \text{ kJ/mol}; \Delta S^\circ?$$

• transformación del diamante en grafito \rightarrow proceso termoquímicamente favorable

• pero ... cinéticamente lenta ¿por qué?

▪ ruptura y formación enlaces covalentes

6. Sólidos con dos tipos de enlace: grafito

Estructura del grafito

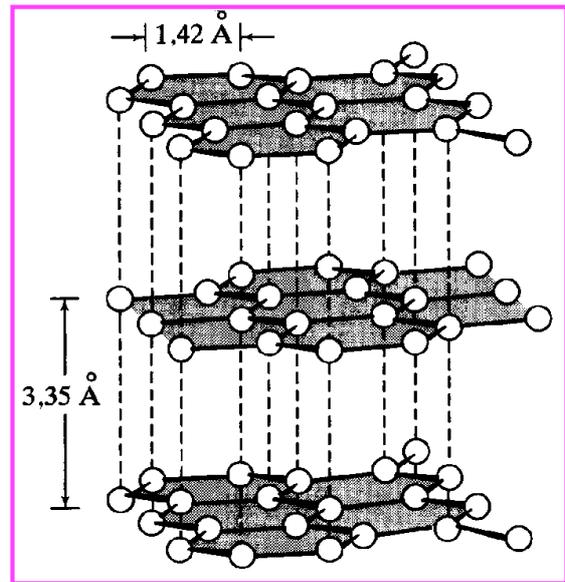
- láminas unidas por fuerzas van der Waals (distancia entre capas 3,35Å)
 - fácil exfoliación

propiedades del grafito

- blando
- untuoso al tacto
 - pds lubricantes debido al fácil desplazamiento láminas
- buen conductor *bidimensional* electricidad
 - banda semillena

aplicaciones

- fabricación electrodos
- minas para lápices



C (grafito)

(adaptada de: G. E. Rodgers, *Química Inorgánica*, McGraw-Hill, 1995)

27

6. Sólidos con dos tipos ...

Enlace en la lámina (plano xy):

- $d(\text{C}-\text{C}) = 1,415\text{Å}$ [O. E. $\approx 1,33$]

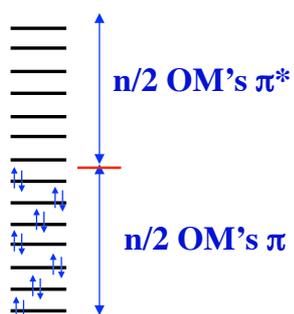
enlaces- σ :

- cada C se une a otros 3 vecinos mediante híbridos sp^2 (sp_xp_y)

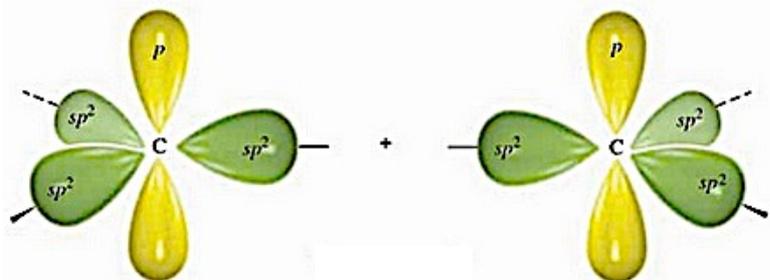
solapamiento orbitales p_z de los C de la lámina:

- sistema π deslocalizado

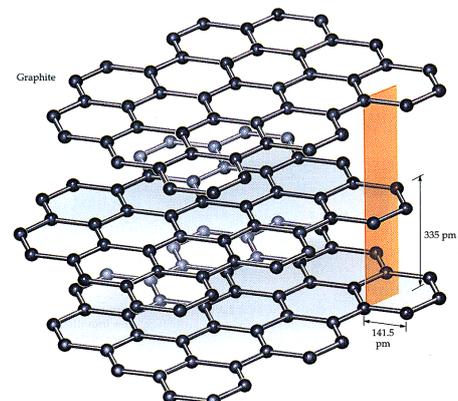
- n átomos de C: combinación de n OA's p_z



- 4 e^- de cada C:
 - 3 e^- se usan para los enlaces σ
 - 1 e^- para el sistema π
 - banda semillena



(adaptada de: K. Whitten, R. E. Davis, L. Peck, G. G. Stanley, *General Chemistry*, 7th ed., Brooks/Cole, 2004)



(adaptada de: J. C. Kotz, P. Treichel Jr., *Chemistry & Chemical Reactivity*, 3rd ed, Saunders College Publishing, 1996)

los $n e^-$ se sitúan en los $n/2$ OM's π enlazantes

28