

Esta obra está licenciada bajo una Licencia Creative Commons



Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 España
Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0 Unported
CC BY-NC-ND 3.0

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/>

Sólidos Iónicos

El enlace Iónico (3)

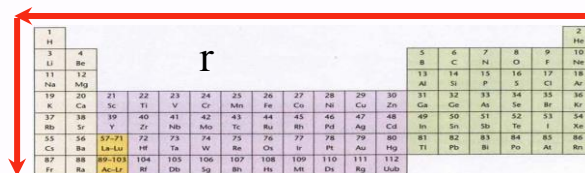


Efecto del tamaño de los iones sobre el retículo cristalino

Determinar el tamaño de los iones implica fijar límites para el anión y el catión.
Considerar cierto grado de solapamiento (% CC del enlace iónico)

Difracción de Rayos-X, utilizando el mínimo en la densidad electrónica.

Ya habíamos visto la variación de los radios atómicos



1																	2
H																	He
3	4															10	11
Li	Be															Ne	Ar
11	12															17	18
Na	Mg															Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub						

Veamos ahora la variación de los radios en las especies iónicas
Aniones y cationes

- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 223.
- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 112.
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 162.
- * Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 317.
- * Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 200.

Efecto del tamaño de los iones sobre el retículo cristalino

- * Un **cación** es siempre **más pequeño** que el átomo de procedencia, mientras que,
- * Un **anión** es siempre **más grande** que el átomo de procedencia.

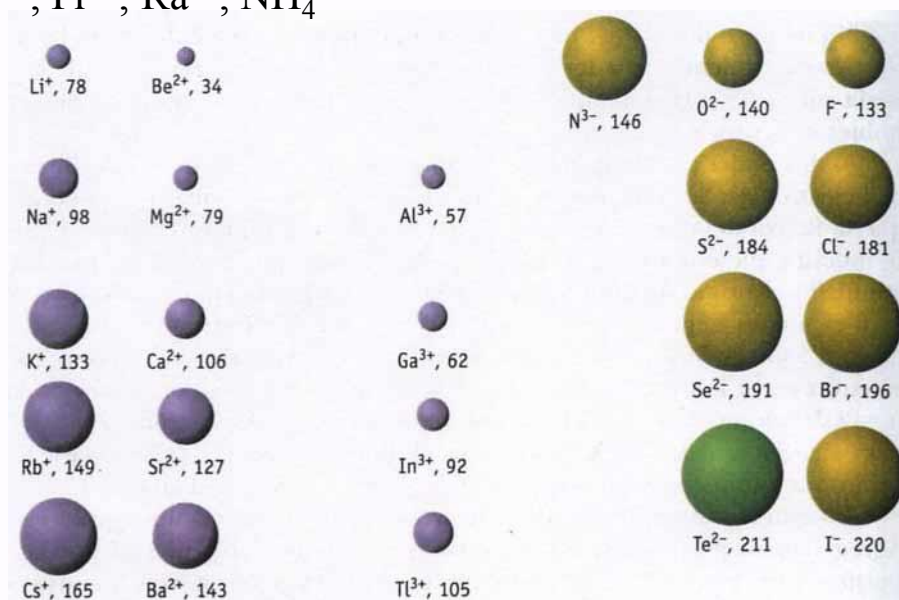
$$Z^* = Z - \sum s_i \quad \text{A igualdad de } \sum s_i \quad r^- > r > r^+$$

- * En general, los cationes son más pequeños que los aniones, salvo que se comparen cationes particularmente grandes y aniones particularmente pequeños.

Cationes grandes, Ce^{2+} , Cs^+ , Pb^{2+} , Fr^{2+} , Ra^{2+} , NH_4^+

Aniones pequeños, F^-

Kotz, J. C.; Treichel, P. M., “*Química y Reactividad Química*”, 5ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 312.



* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 223.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 112.

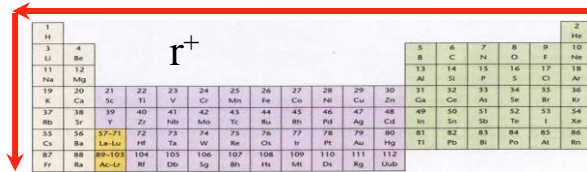
* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 162.

* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 317.

* Rodgers, G. E. Traducción española: “*Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva*”, McGraw-Hill, 1995, pp 200.

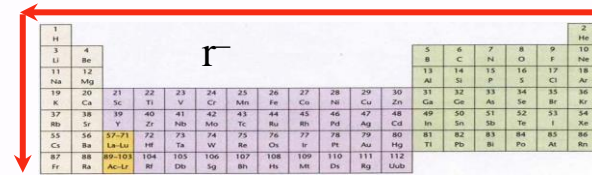
Efecto del tamaño de los iones sobre el retículo cristalino

* Dentro de una familia, el radio iónico aumenta al bajar en la familia, como lo hacía el radio atómico.



* Dentro de un periodo, el radio iónico disminuye al avanzar en el periodo.

$$Z^* = Z - \sum s_i$$



Cationes isoelectrónicas:

Tamaño disminuye al avanzar en el periodo, Z ↑, Z* ↑, r ↓ muy rápido

Na+	0,95
Mg ²⁺	0,65
Al ³⁺	0,56
Si ⁴⁺	0,41
Cl ⁷⁺	0,26

Aniones isoelectrónicas:

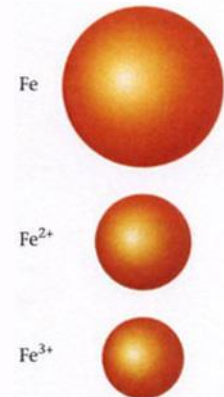
Tamaño disminuye al avanzar en el periodo, Z ↑, Z* ↑, r ↓

P ³⁻	2,12
S ²⁻	1,89
Cl ⁻	1,81

q- ↑, r- ↑

Mn ²⁺	0,80
Mn ³⁺	0,60
Mn ⁴⁺	0,54
Mn ⁷⁺	0,46

q+ ↑, r+ ↓



* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 223.
 * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 112.
 * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 162.
 * Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 317.
 * Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 200.

Efecto del tamaño de los iones sobre el retículo cristalino

* Cationes con configuración electrónica “d¹⁰” son más pequeños que los análogos “s² p⁶”.

K ⁺ (3s ² 3p ⁶)	1,33	Rb ⁺ (4s ² 4p ⁶)	1,48	$Z^* = Z - \sum s_i$ 10 H ⁺ y 10 e ⁻ Apantallamiento imperfecto
Cu ⁺ (3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰)	0,96	Ag ⁺ (4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰)	1,26	

* Lantánidos y actínidos (nf), el electrón diferenciador es un “nf” interno, apantallamiento más perfecto, incremento de Z* mínimo, variación de radios mínima, propiedades muy similares.

<i>Lantánidos</i>			<i>Actínidos</i>		
Praseodimio	Pr ³⁺	1,04	Torio	Th ⁴⁺	1,01
Neodimio	Nd ³⁺	1,08	Protactinio	Pa ⁴⁺	0,98
Lutecio	Lu ³⁺	0,93	Uranio	U ⁴⁺	0,97
			Neptunio	Np ⁴⁺	0,95
			Plutonio	Pu ⁴⁺	0,93
			Americio	Am ⁴⁺	0,92
			Curio	Cm ⁴⁺	0,92

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 223**.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 112**.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. **pp 162**.

* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, **pp 317**.

* Rodgers, G. E. Traducción española: “*Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva*”, McGraw-Hill, 1995, **pp 200**.

Efecto del tamaño de los iones sobre el retículo cristalino

* Aniones/cationes isoelectrónicos: $r^- > r^+$ $Z^* = Z - \sum s_i$ Na⁺ / F⁻ K⁺ / Cl⁻
2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶

* Aniones/cationes el radio “cristalino” aumenta con el número de coordinación

* Aniones/cationes poliatómicos, NH₄⁺ ó SO₄²⁻, vibraciones de enlace

$$r(\text{NH}_4^+) = 166 \cdots \cdots 175 \text{ pm}$$

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 223**.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 112**.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. **pp 162**.


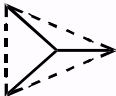
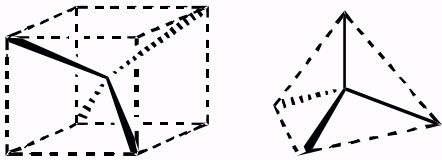
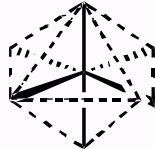
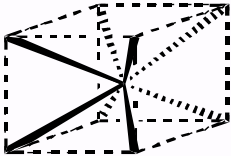
* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, **pp 317**.

* Rodgers, G. E. Traducción española: “*Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva*”, McGraw-Hill, 1995, **pp 200**.

Efecto del tamaño de los iones sobre el retículo cristalino

Los radios determinan la distancia internuclear, r_0

La **relación de radios** determina el número de coordinación

$r = r_+/r_-$	Simetría de los aniones alrededor del catión	Fig - 111	Nº de Coordinación
0,000 - 0,155	Lineal		2
0,155 - 0,225	Plano Triangular Triángulo Equilátero		3
0,225 - 0,414	Tetraédrica		4
0,414 - 0,732	Octaédrica		6
0,732 - 1,000	Cúbica		8

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 122.

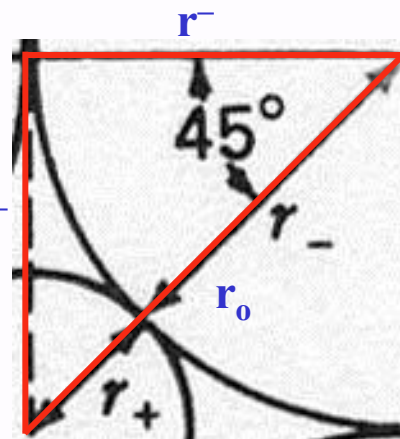
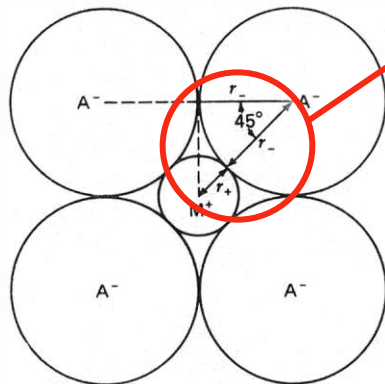
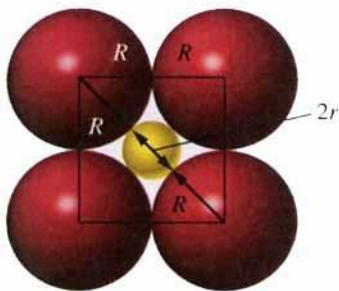
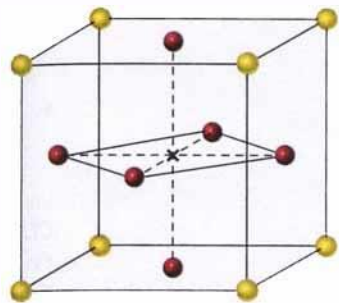
* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 317.

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 200.

Efecto del tamaño de los iones sobre el retículo cristalino

Vamos a verlo para el más sencillo geoméricamente, la coordinación octaédrica, N° coord 6

Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G., "Química general", 8ª Ed., Prentice Hall, 2003, reimpresión 2006, pp 517.

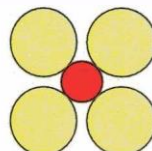
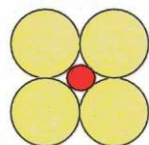
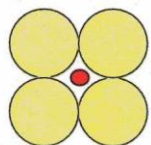


$$\cos 45 = \frac{\text{adyacente}}{\text{hipotenusa}} = \frac{r^-}{r^+ + r^-} = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,707$$

$$r^+/r^- = 0,414 \text{ valor límite}$$

$$0,414 < r^+/r^- < 0,732$$

Octaédrico cúbico



número de coordinación = 6
 relación de radios < 0,414
 No favorable

número de coordinación = 6
 relación de radios = 0,414

número de coordinación = 6
 relación de radios > 0,414

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 202.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 122.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 317.

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 200.

Efecto del tamaño de los iones sobre el retículo cristalino

Números de coordinación en cristales iónicos: 2, 3, 4, 6, 8.

$\rho > 1$ (Nº coord 12) sólo en metales, en iónicos 8

Conocido ρ tenemos el Nº coordinación \Rightarrow Tipo de red
 Sumado a la estequiometría del compuesto

Estequiometría	1:1	Nº coord 4	4:4	ZnS	Blenda	Wurtzita
		Nº coord 6	6:6		NaCl	NiAs
		Nº coord 8	8:8		CsCl	
Estequiometría	1:2	Nº coord 4	4:8	CaF ₂	Fluorita	
			8:4	Li ₂ O	Antifluorita	
		Nº coord 3	3:6	TiO ₂	Rutilo	

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 122.

* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 317.

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 200.

Efecto del tamaño de los iones sobre el retículo cristalino

$$\text{BeS} \quad \frac{r^+}{r^-} = \frac{r(\text{Be}^{2+})}{r(\text{S}^{2-})} = \frac{59}{170} = 0,35 \rightarrow \text{N}^\circ \text{ coord } 4 (1:1) \rightarrow \text{Wurtzita}$$

$$\text{NaCl} \quad \frac{r^+}{r^-} = \frac{r(\text{Na}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = \frac{116}{167} = 0,69 \rightarrow \text{N}^\circ \text{ coord } 6 (1:1) \rightarrow \text{NaCl}$$

$$\text{CsCl} \quad \frac{r^+}{r^-} = \frac{r(\text{Cs}^+)}{r(\text{Cl}^-)} = \frac{181}{167} = 1,08 \rightarrow \text{N}^\circ \text{ coord } 8 (1:1) \rightarrow \text{CsCl}$$

$$\text{SrF}_2 \quad \frac{r^+}{r^-} = \frac{r(\text{Sr}^{2+})}{r(\text{F}^-)} = \frac{132}{119} = 1,11 \rightarrow \text{N}^\circ \text{ coord } 8 (1:2) \rightarrow \text{Fluorita}$$

$$\text{SnO}_2 \quad \frac{r^+}{r^-} = \frac{r(\text{Sn}^{4+})}{r(\text{O}^{2-})} = \frac{83}{126} = 0,66 \rightarrow \text{N}^\circ \text{ coord } 6 (1:2) \rightarrow \text{Rutilo}$$

Ojo!!! Usar con precaución a medida que aumenta el carácter covalente

$$\text{ZnS} \quad \frac{r^+}{r^-} = \frac{r(\text{Zn}^{2+})}{r(\text{S}^{2-})} = \frac{88}{170} = 0,52 \rightarrow \text{N}^\circ \text{ coord } 6 (1:1) \rightarrow \text{Blenda/Wurtzita (4:4)}$$

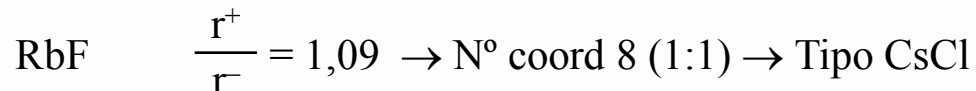
* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 122.

* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 317.

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 200.

Efecto del tamaño de los iones sobre el retículo cristalino

Anomalías (?)



Pregunta

¿Por qué?

¿Qué está sucediendo?

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 122.**

* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, **pp 317.**

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, **pp 200.**

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

$$U_r = \frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = f \left(\frac{Z^+ Z^-}{r^+ + r^-} \right)$$

$$\left. \begin{matrix} Z^+ \uparrow, Z^- \uparrow \\ r^+ \downarrow, r^- \downarrow \end{matrix} \right\} U(r) \uparrow, \text{Interacción} \uparrow$$

Gutiérrez Ríos, E, "Química Inorgánica", 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 76.

T_f^a T_{eb}^a

$$U(r) \uparrow, \text{Interacción} \uparrow \quad \left. \begin{matrix} Z^+ \uparrow, Z^- \uparrow \\ r^+ \downarrow, r^- \downarrow \end{matrix} \right\} U(r) \uparrow, \text{Interacción} \uparrow, T_f^a \uparrow, T_{eb}^a \uparrow$$

No hay moléculas:

NaCl proporción 1:1
 TiO₂ proporción 1:2

Z⁺ ↑, Z⁻ ↑, T_f^a ↑
 NaF 988 °C
 MgO 2800 °C

r⁺ ↓, r⁻ ↓, T_f^a ↑
 NaF 988 °C
 NaCl 801 °C
 NaBr 740 °C
 NaI 660 °C

	r ₀	Z ⁺ Z ⁻	T _f ^a
NaF	2,31	1	988 °C
CaO	2,40	4	2570 °C

r⁺ ↓, r⁻ ↓, T_{eb}^a ↑
 NaF 1695 °C
 NaCl 1441 °C
 NaBr 1393 °C
 NaI 1300 °C

* Gutiérrez Ríos, E, "Química Inorgánica", 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 76.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

$$U_r = \frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = f \left(\frac{Z^+ Z^-}{r^+ + r^-} \right) \quad \left. \begin{array}{l} Z^+ \uparrow, Z^- \uparrow \\ r^+ \downarrow, r^- \downarrow \end{array} \right\} U(r) \uparrow, \text{Interacción} \uparrow$$

Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, **pp 76**.

Dureza (resistencia a ser rayado) – D

$$U(r) \uparrow, \text{Interacción} \uparrow \quad \left. \begin{array}{l} Z^+ \uparrow, Z^- \uparrow \\ r^+ \downarrow, r^- \downarrow \end{array} \right\} U(r) \uparrow, \text{Interacción} \uparrow, D \uparrow$$

$r^+ \downarrow, r^- \downarrow, D \uparrow$

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
r_0	1,65	2,10	2,40	2,57	2,77
D	9,0	6,5	4,5	3,5	3,3

$Z^+ \uparrow, Z^- \uparrow, D \uparrow$

	NaF	MgO	ScN	TiC
r_0	2,31	2,10	2,23	2,23
Z^+, Z^-	± 1	± 2	± 3	± 4
D	3,2	6,5	≈ 8	≈ 9

* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, **pp 76**.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 200**.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 129**.

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

$$U_r = \frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = f \left(\frac{Z^+ Z^-}{r^+ + r^-} \right)$$

$$\left. \begin{array}{l} Z^+ \uparrow, Z^- \uparrow \\ r^+ \downarrow, r^- \downarrow \end{array} \right\} U(r) \uparrow, \text{Interacción} \uparrow$$

Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, **pp 76**.

Dilatación térmica

U(r) ↑, Interacción ↑, Dilatación ↓
 U(r) ↓, Interacción ↓, Dilatación ↑

Tª Fusión elevada

Dilatación pequeña

Recubrimiento interno de hornos

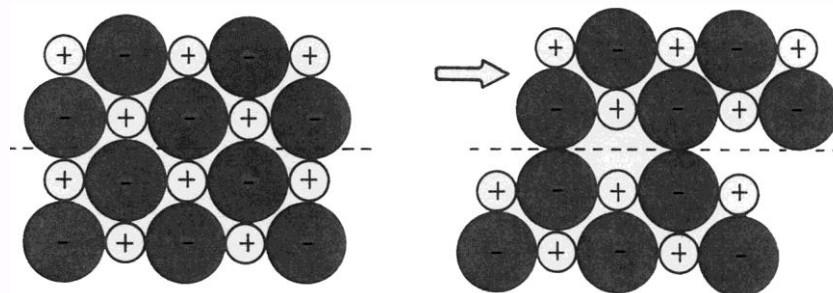
Al₂O₃, MgO, SiO₂ (covalente)

Conductividad Eléctrica

En estado sólido, aislantes

Fundidos o en disolución, conductores

Frágiles



DeKock, R. L.; Gray, H. B., “*Chemical Structure and Bonding*”, University Science Books, 1989, pp 443.

* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, **pp 76**.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 200**.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 129**.

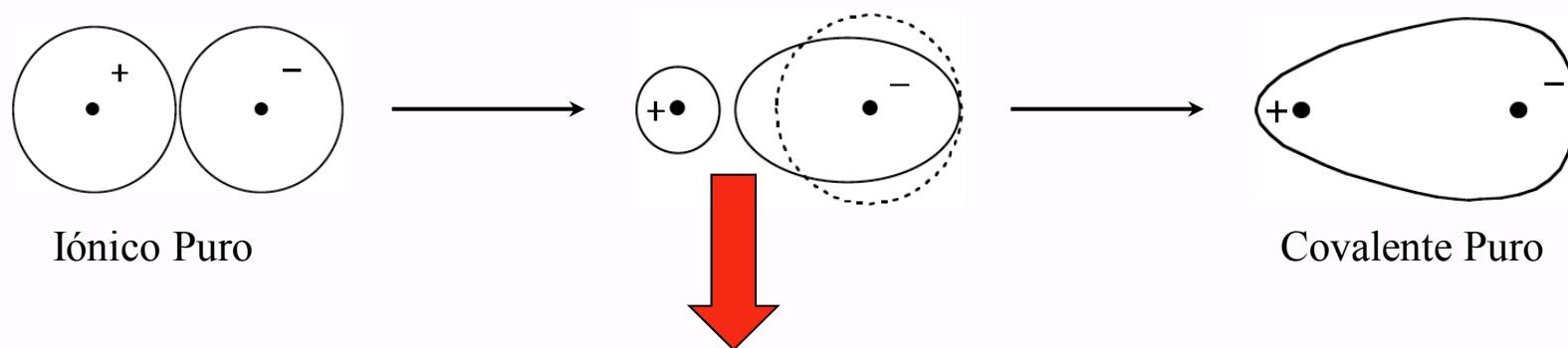
Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

Efecto de un catión pequeño y cargado, sobre la nube electrónica de un anión



Iónico Puro

Covalente Puro

Polarización del anión
Cierta grado de covalencia

Catión, más o menos polarizante
Anión, más o menos polarizable
“molécula” más o menos polarizada
Polarización / polarizabilidad

Cationes más polarizantes,
pequeños y cargados, $r^+ \downarrow$, $q^+ \uparrow$

Aniones más polarizables (deformables, blandos),
grandes y cargados, $r^- \uparrow$, $q^- \uparrow$

* Gutiérrez Ríos, E., “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 76.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 200.**

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 129.**

$r^+ \downarrow, q^+ \uparrow, r^- \uparrow, q^- \uparrow \Rightarrow$ Polarización \uparrow
Carácter covalente \uparrow , % CC \uparrow
Propiedades iónicas \downarrow

1) % CC \uparrow con $r^+ \downarrow, q^+ \uparrow \Rightarrow T_f^a$ y T_{eb}^a menos elevadas Cationes Duros

MCl ₂	r ⁺ (Å)	T _f ^a	T _{eb} ^a	% C Cov	% C Ion
Be ²⁺	0,31	405	550	Covalente	
Mg ²⁺	0,65	712	1412	↑	↓
Ca ²⁺	0,99	772	1600	Iónico	

MCl _n	r ⁺ (Å)	q ⁺	T _{eb} ^a	Conductividad	
Sn ²⁺	1,10	2+	660	21,9	Iónico
Sn ⁴⁺	0,71	4+	114	0	Covalente

* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, **pp 76.**

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 200.**

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 129.**

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

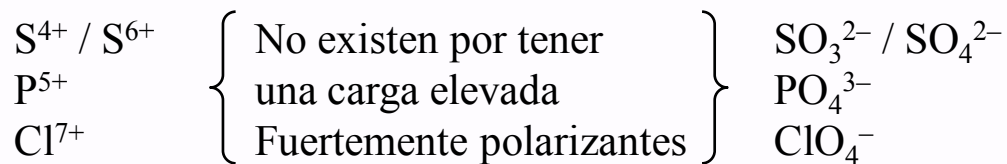
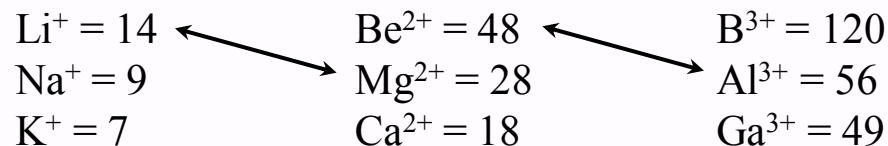
Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

$r^+ \downarrow, q^+ \uparrow, r^- \uparrow, q^- \uparrow \Rightarrow$ Polarización \uparrow
Carácter covalente \uparrow , % CC \uparrow
Propiedades iónicas \downarrow

1) % CC \uparrow con $r^+ \downarrow, q^+ \uparrow \Rightarrow T_f^a$ y T_{eb}^a menos elevadas

Cationes Duros

$$\text{Potencial iónico} = \Phi = \frac{Z^+}{r^+}$$



* Gutiérrez Ríos, E., "Química Inorgánica", 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 76.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”,
3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”,
4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

$r^+ \downarrow, q^+ \uparrow, r^- \uparrow, q^- \uparrow \Rightarrow$ Polarización \uparrow
Carácter covalente \uparrow , % CC \uparrow
Propiedades iónicas \downarrow

2) % CC \uparrow con $r^- \uparrow, q^- \uparrow \Rightarrow T_f^a$ y T_{eb}^a menos elevadas

Aniones Blandos

$r^- \uparrow$ I^-, Se^{2-}, Te^{2-} }
 $q^- \uparrow$ P^{3-}, As^{3-} } Tendencia a dar enlaces covalentes

* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 76.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

$r^+ \downarrow, q^+ \uparrow, r^- \uparrow, q^- \uparrow \Rightarrow$ Polarización \uparrow
 Carácter covalente \uparrow , % CC \uparrow
 Propiedades iónicas \downarrow

3) A igualdad de condiciones, es más polarizante el catión que **NO** tenga configuración de gas noble.

Gas noble, menos polarizante, menos polarización, menos covalencia

MCl	r^+	Conf.elect.	q^+	T_f^a	
Na ⁺	0,95 Å	2s ² 2p ⁶	1+	800 °C	más iónico
Cu ⁺	0,96 Å	2s ² 2p ⁶ 3d ¹⁰	1+	422 °C	más covalente

Covalencia \uparrow , % C Cov \uparrow , T_f^a \downarrow

T_f^a \uparrow , T_{eb}^a \uparrow , Conductividad \uparrow , % C Ion \uparrow

T_f^a \downarrow , T_{eb}^a \downarrow , Conductividad \downarrow , % C Cov \uparrow

* Gutiérrez Ríos, E., “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 76.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

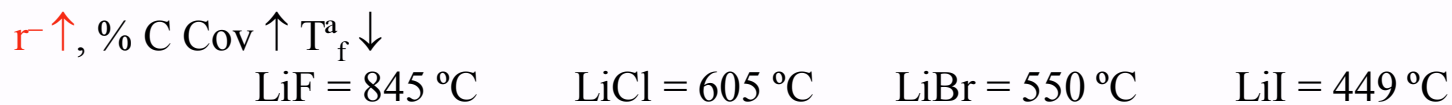
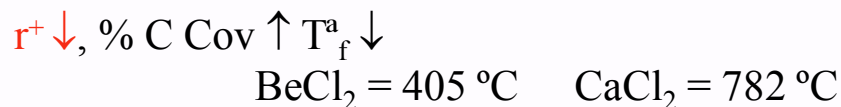
Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans Consecuencias

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”,
3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”,
4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

T_f^a



* Gutiérrez Ríos, E., “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 76.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans Consecuencias

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”,
3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”,
4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

Solubilidad

AgF Básicamente iónico Soluble en agua
Soluble

AgCl Menos iónico Insoluble en agua
 $K_s = 2 \cdot 10^{-10}$ Sólo soluble en NH_3 que actúa como agente complejante,
formando complejos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

AgBr Aún menos iónico Sólo ligeramente soluble en NH_3
 $K_s = 5 \cdot 10^{-13}$

AgI El menos iónico Totalmente insoluble, incluso en NH_3
 $K_s = 8 \cdot 10^{-17}$

$r^- \uparrow$, Polarización \uparrow , % C Cov \uparrow , Solubilidad \downarrow

* Gutiérrez Ríos, E., “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 76.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

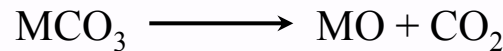
Polarización – Reglas de Fajans
Consecuencias

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

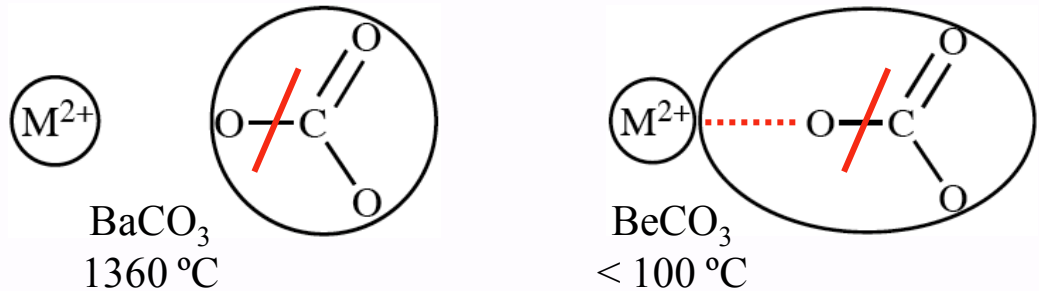
Reactividad Química

Los carbonatos alcalinotérreos presentan una tendencia a la descomposición térmica formando el óxido correspondiente.



r^+ ↓, polarización ↑, % C Cov ↑, $T^a_{descomp}$ ↓

BeCO ₃	Inestable	r^+
MgCO ₃	350 °C	
CaCO ₃	900 °C	
SrCO ₃	1290 °C	
BaCO ₃	1360 °C	r^+



Análogamente	CdCO ₃	≈ 350 °C	Cd ²⁺	4s ² 4p ⁶ 5s ⁰ 4d ¹⁰
Radios similares	PbCO ₃	≈ 350 °C	Pb ²⁺	6s ² 6p ⁰ 5d ¹⁰
	CaCO ₃	≈ 900 °C	Ca ²⁺	3s ² 3p ⁶ 4s ⁰ Gas Noble, menos polarizante

* Gutiérrez Ríos, E., "Química Inorgánica", 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 76.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 200.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans Consecuencias

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”,
3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 200.**

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”,
4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 129.**

Solubilidad

Entalpía de hidratación

Tanto más soluble cuanto mayor sea la diferencia de radios entre anión y catión

* Gutiérrez Ríos, E., “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, **pp 76.**

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 200.**

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 129.**

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans Consecuencias

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”,
3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 200.**

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”,
4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 129.**

Color de algunos compuestos

Polarización ↑, % C Cov ↑, Color ↑

Oxidos de cationes incoloros

Blancos en general

Sulfuros: r^- ↑, polarización ↑, % C Cov ↑, Color ↑

Sulfuros blancos
Alcalinos y alcalinotérreos

Colores más o menos oscuros,
dependiendo de lo polarizante
que sea en catión.
ZnS blanco, excepción

Iones incoloros que generan sales inorgánicas coloreadas ⇒ Polarización
 Hg^{2+} (incoloro), I^- (Incoloro) ⇒ HgI_2 Rojo

* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, **pp 76.**

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 200.**

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 129.**