

Sólidos Iónicos

El enlace Iónico



- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4^a Ed., Harper Collins, 1993. **Capítulo 4.**
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3^a Ed., John Wiley & Sons, 1994. **Capítulo 5.**
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Problems for Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3^a Ed., John Wiley & Sons, 1994. **Capítulo 5.**
- * Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999. **Capítulo 14.**

- * Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2^a Ed. Reverté, 1984. **Capítulo 3.**
- * Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994. **Capítulo 4.**
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3^a Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. **Capítulo 6.** Traducción española de la 2^a Ed. “*Química Inorgánica*”, Pearson Prentice Hall, 2006. **Capítulo 5.**
- * Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F., (Shriver-Atkins) “*Inorganic Chemistry*”, 4^a Ed., Oxford University Press, 2006. Traducción española de la 4^a Ed. “*Química Inorgánica*”, McGraw-Hill Interamericana, 2008. **Capítulo 3.**
- * Rodgers, G. E., “*Introduction to Coordination, Solid-state and Descriptive Inorganic Chemistry*”, McGraw-Hill, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva*”, McGraw-Hill, 1995. **Capítulo 7 y 8.**

Compuestos iónicos → Propiedades diferentes de los covalentes. Propiedades relacionadas con la estructura cristalina, la presencia de dos tipos de partículas, y las interacciones existentes entre ellas.

1) Muy baja o nula conductividad en estado sólido.

Abribuida a la presencia de partículas con carga eléctrica, pero ocupando posiciones fijas y con una movilidad muy restringida.

Conductores en disolución o fundidos.

Forma iones con total libertad de movimiento. No implica su existencia en sólido.

2) Puntos de fusión y ebullición elevados.

Interacciones iónicas fuertes y omnidireccionales.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 92.

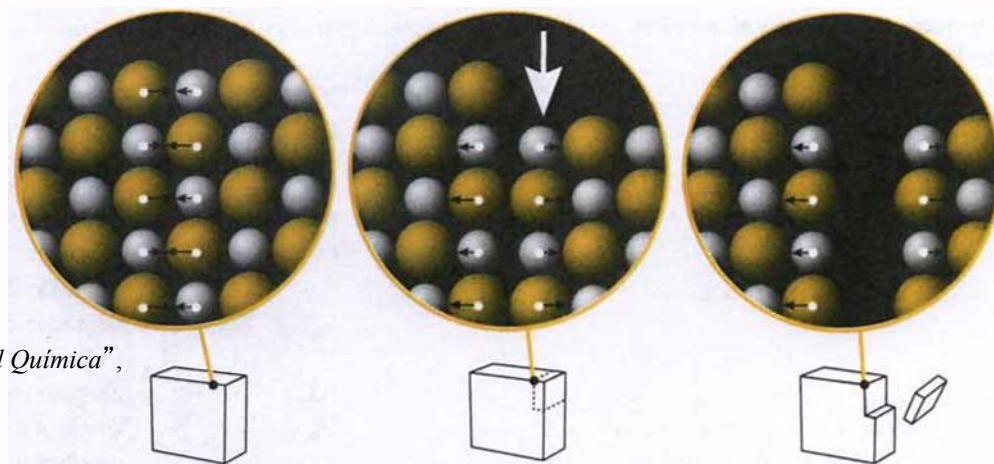
* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 298.

Compuestos iónicos → Propiedades diferentes de los covalentes. Propiedades relacionadas con la estructura cristalina, la presencia de dos tipos de partículas, y las interacciones existentes entre ellas.

3) Compuestos muy duros, pero muy frágiles

Interacciones iónicas fuertes y omnidireccionales.

Interacciones atractivas y repulsivas.



Kotz, J. C.; Treichel, P. M., “*Química y Reactividad Química*”, 5ª Ed., Thomson Paraninfo, 2003, pp 95.

4) Solubles en disolventes polares.

$$E = \frac{q^+ \cdot q^-}{4\pi r \epsilon}$$

Polaridad disolvente ↑, ϵ ↑, $1/\epsilon$ ↓, E ↓, atracción ↓
 Efecto de la solvatación (Ión–Dipolo)

| | | |
|------------------|--|----------------------------|
| Vacío | $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ | |
| H ₂ O | $\epsilon = 7,25 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ | $\epsilon = 82 \epsilon_0$ |
| MeCN | $\epsilon = 2,90 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ | $\epsilon = 33 \epsilon_0$ |
| NH ₃ | $\epsilon = 2,20 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$ | $\epsilon = 25 \epsilon_0$ |

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 92.

* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 298.

Compuestos iónicos: Elementos con gran diferencia de electronegatividad.

| | | |
|--|------|--------------|
| Elementos metálicos muy activos (M^+) | P.I. | } Favorables |
| Elementos no metálicos muy activos (X^-) | A.E. | |

* Átomos capaces de “perder” 1-2 electrones (raramente 3)

Li, Na, K, ... Be, Mg, Ca, Sr, ...

* Átomos capaces de “ganar” 1-2 electrones (casi nunca 3)

F, Cl, Br, ... O, S, Se, ...

* Cationes de los metales más activos:

Grupo 1 (Li, Na, ...) 2 (Be, Mg, ...) y parte del 13 (Ga, In)

Algunos metales de transición en estados de oxidación bajos

Sn^{2+} , Pb^{2+} ($n s^2$) Cu_2^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ($n-1 d^{10}$), Fe^{3+} , Mn^{2+} ($n-1 d^5$)

P.I. Endotérmicos, pequeños en valor absoluto.

* Aniones de los no metales más activos:

Grupo 17 (F, Cl, ...) 16 (O, S, ...) y el N

Oxidación / Reducción

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 92.

* Casabó i Gispert, J, “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 298.

Iónico puro, Electrones localizados enteramente en los aniones
Sin delocalización electrónica (metálico)
Sin compartición electrónica (covalente)

Nº Coord max. 8 → menos compactos que los metales → menos densos que los metales

Menos elásticos

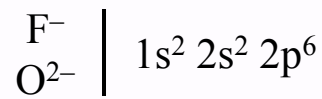
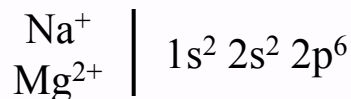
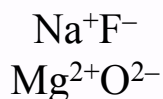
No mecanizables

Sólidos Iónicos:
NO existen moléculas discretas

Químicamente Iones y átomos de procedencia son cosas radicalmente distintas

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ Metal reacciona violentamente con el agua dando NaOH
Reductor color metálico

Na⁺: $1s^2 2s^2 2p^6$ Cation soluble en agua
poco reactivo incoloro



Isomórficos

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 92.

* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 298.

Estructuras Cristalinas

Estructura cristalina iónica, inherente al estado sólido.

Se trata de acomodar dos tipos de partícula en una estructura cristalina siguiendo ciertas reglas:

- 1) Cada catión debe rodearse del máximo número posible de aniones (número de coordinación del catión) y cada anión debe rodearse del máximo número posible de cationes (número de coordinación del anión).
- 2) La separación entre iones de igual signo debe ser la máxima posible (minimizar repulsiones) al tiempo que la separación entre iones de distinto signo deber ser la mínima posible (maximizar atracciones).
- 3) Debe respetarse la neutralidad eléctrica de la estructura, la proporción de aniones y cationes debe ser la correspondiente a la estequiometría del compuesto.

Sólidos Iónicos: Su fórmula química nos indica la proporción en que participan aniones y cationes en la estructura cristalina resultante

Unidades fórmula – SI
Moléculas discretas – NO

Modelo de empaquetamiento de aniones

| | |
|-----------------|---------|
| Radio del anión | r |
| Radio hueco Td | 0,225 r |
| Radio hueco Oh | 0,414 r |

* Casabó i Gispert, J, “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “Concepts and Models of Inorganic Chemistry”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “Inorganic Chemistry”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, “Química Inorgánica”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos Octaédricos

Red Tipo NaCl

Empaquetamiento Cúbico Compacto de Aniones

Cationes ocupando *todos los huecos Oh*

Nº coordinación anión 6

Nº coordinación catión 6

Coordinación 6:6

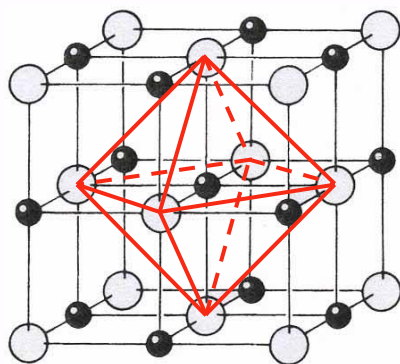

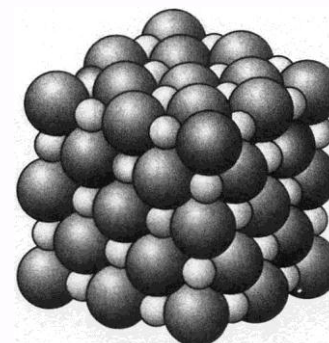


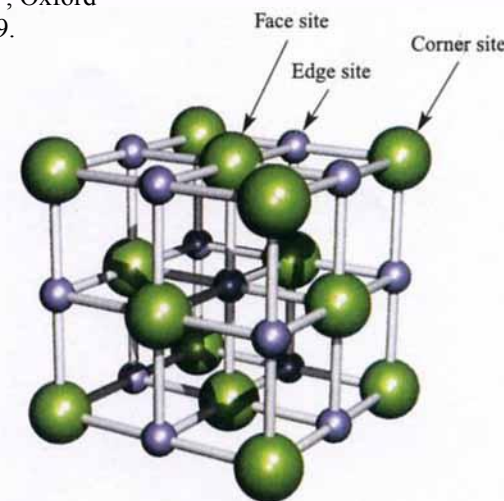
Fig - 84 

Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”,
2ª Ed. Reverté, 1984, pp 56.



Gillespie, R. J.; Popelier, P. L. A., “*Chemical Bonding and Molecular Geometry*”, Oxford University Press, 2001, pp 9.

4 Unidades fórmula
en la celda unidad



Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 165.

* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos Octaédricos

Red Tipo NaCl

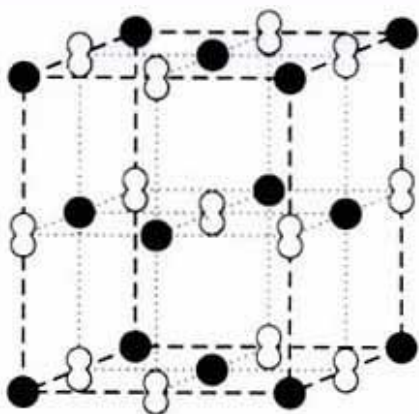
Empaquetamiento Cúbico Compacto de Aniones

Cationes ocupando *todos los huecos Oh*

Nº coordinación anión 6

Nº coordinación catión 6

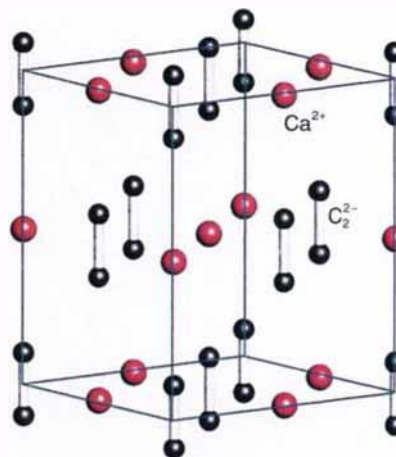
Coordinación 6:6



CaC₂

Fig - 86

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 213.



Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F., Traducción española de la 4ª Ed. "Química Inorgánica", McGraw-Hill Interamericana, 2008, pp 85.

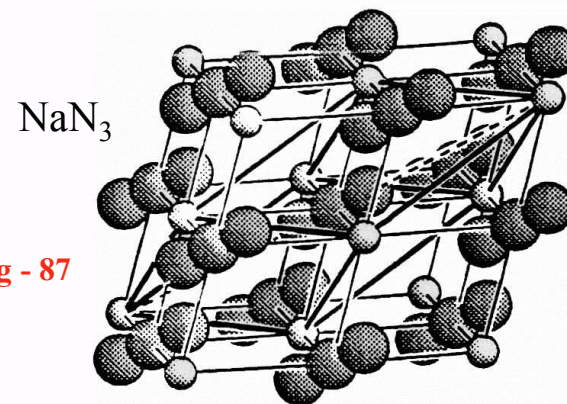


Fig - 87

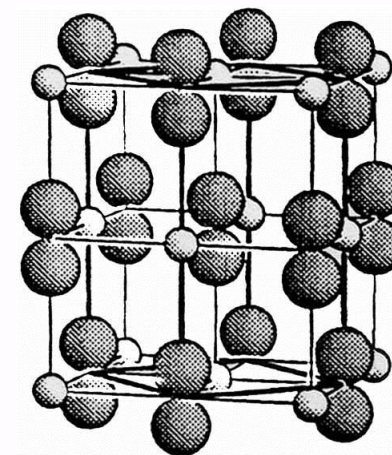


Fig - 85

* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, "Química Inorgánica", 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos Octaédricos

Red Tipo NaCl

Empaquetamiento Cúbico Compacto de Aniones

Cationes ocupando *todos los huecos Oh*

Nº coordinación anión 6

Nº coordinación catión 6

Coordinación 6:6

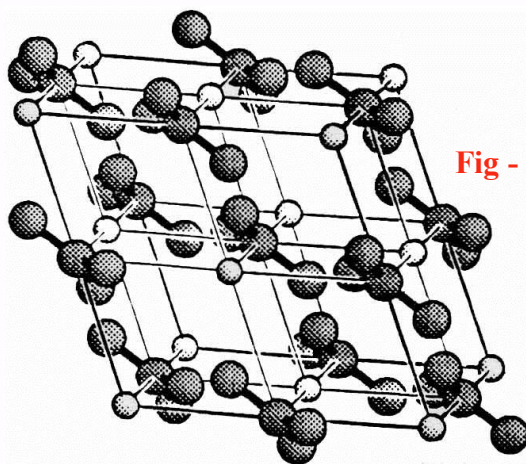
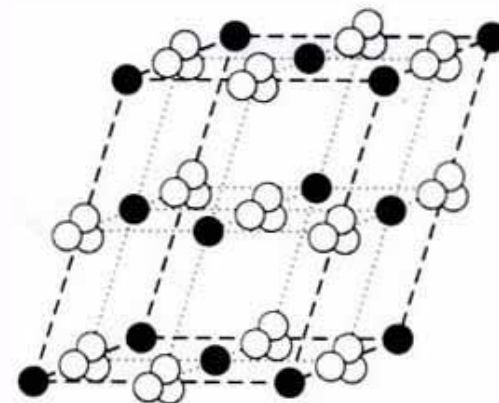


Fig - 88



CaCO₃

Fig - 89

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J.,
“Concepts and Models of Inorganic Chemistry”,
3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 213.

* Casabó i Gispert, J, “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “Concepts and Models of Inorganic Chemistry”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “Inorganic Chemistry”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, “Química Inorgánica”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos Octaédricos

Red Tipo NiAs

Empaquetamiento Hexagonal Compacto de Aniones

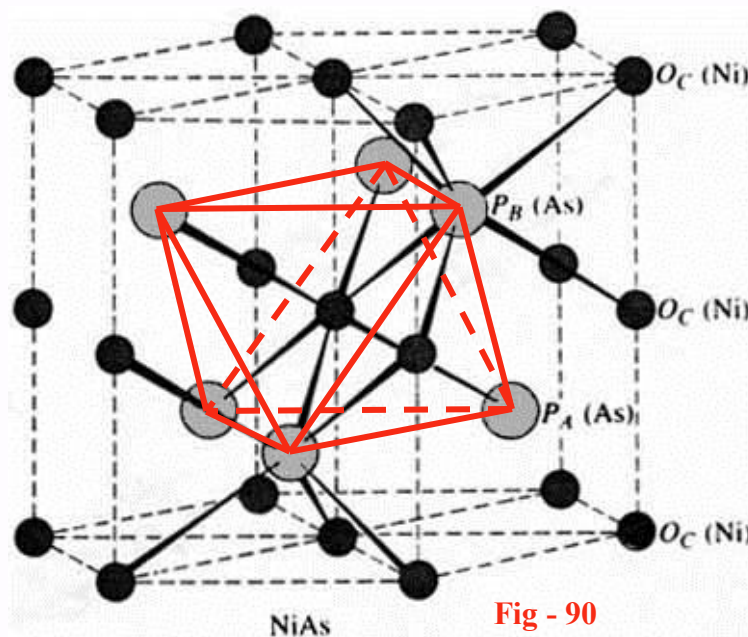
Cationes ocupando *todos los huecos Oh*

Nº coordinación anión 6

Nº coordinación catión 6

Coordinación 6:6

4 Unidades fórmula
en la celda unidad



Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J.,
“Concepts and Models of Inorganic Chemistry”,
3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 207.

* Casabó i Gispert, J, “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “Concepts and Models of Inorganic Chemistry”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “Inorganic Chemistry”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, “Química Inorgánica”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos Octaédricos

Red Tipo Rutilo, TiO_2

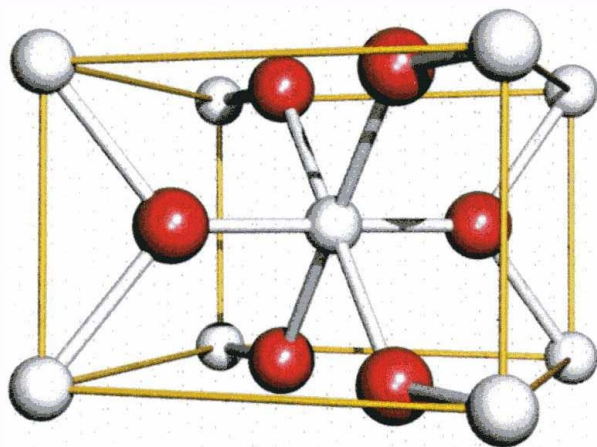
Empaquetamiento Hexagonal Compacto de Aniones

Cationes ocupando *la mitad de los huecos Oh*

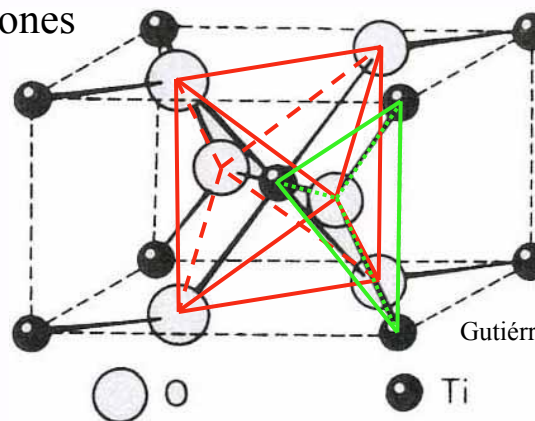
Nº coordinación anión 3

Nº coordinación catión Ti^{4+} 6

Coordinación 3:6



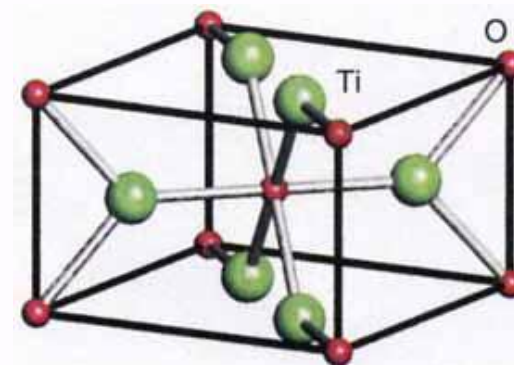
Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 170.



2 Unidades fórmula
en la celda unidad

Fig - 91

Gutiérrez Ríos, E, "Química Inorgánica",
2ª Ed. Reverté, 1984, pp 56.



Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.,
Traducción española de la 4ª Ed. "Química Inorgánica",
McGraw-Hill Interamericana, 2008, pp 88.

* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, "Química Inorgánica", 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos Octaédricos

Red Tipo Perovskita, CaTiO_3

Empaquetamiento Cúbico Compacto de O^{2-} (caras) y Ca^{2+} Vértices

Catión Ti^{4+} ocupando *1/4 de los huecos Oh*

Nº coordinación catión Ti^{4+} : 6 O^{2-} , 8 Ca^{2+}

Nº coordinación catión Ca^{2+} : 6 Ca^{2+} , 12 O^{2-} , 8 Ti^{4+}

1 Unidad fórmula
en la celda unidad

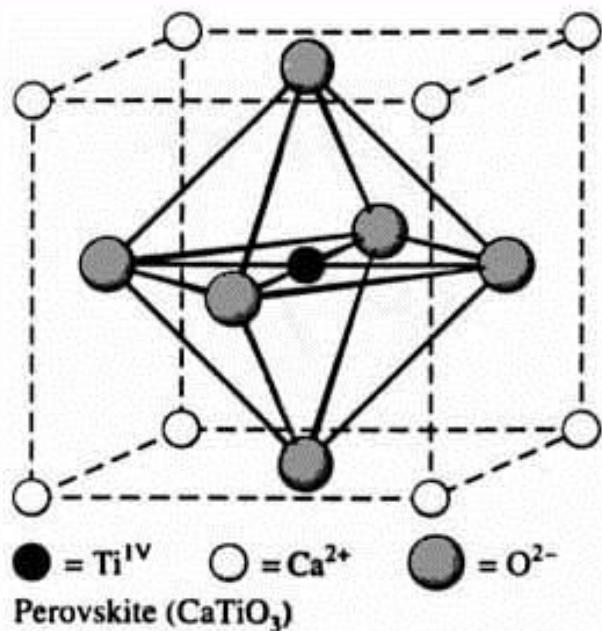
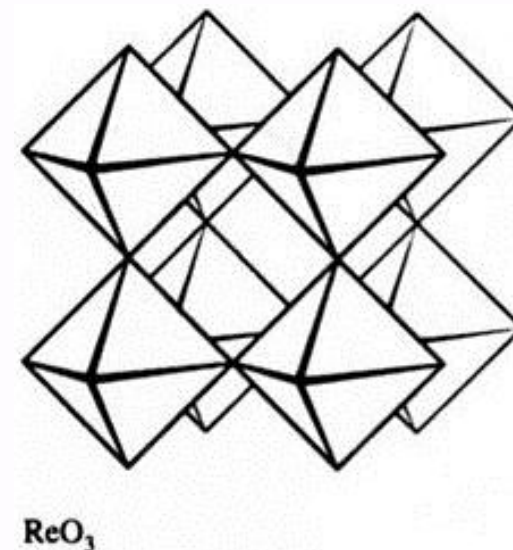


Fig - 92

Fig - 93

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J.,
“*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”,
3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 209.



* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos Tetraédricos

Red Tipo Blenda, ZnS

Empaquetamiento Cúbico Compacto de Aniones

Cationes ocupando *la mitad de los huecos Td*

Nº coordinación anión 4

Nº coordinación catión 4

Coordinación 4:4

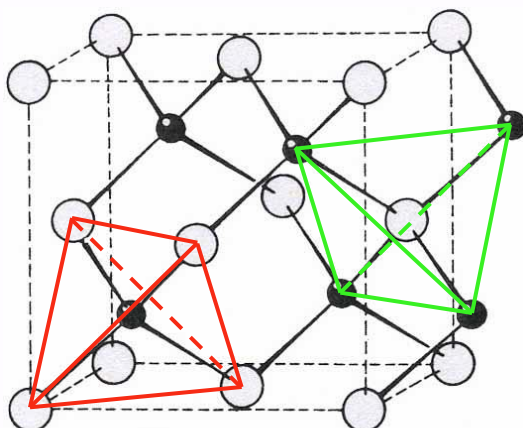
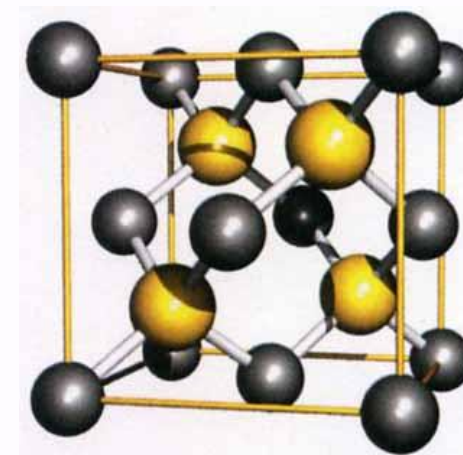


Fig - 95



Gutiérrez Ríos, E., "Química Inorgánica",
2ª Ed. Reverté, 1984, pp 56.

Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.,
Traducción española de la 4ª Ed. "Química Inorgánica",
McGraw-Hill Interamericana, 2008, pp 86.



Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª
Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 168.

**4 Unidades fórmula
en la celda unidad**

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E., "Química Inorgánica", 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos Tetraédricos

Red Tipo Wurtzita, ZnS

Empaquetamiento Hexagonal Compacto de Aniones

Cationes ocupando *la mitad de los huecos Td*

Nº coordinación anión 4

Nº coordinación catión 4

Coordinación 4:4

8 Unidades fórmula
en la celda unidad

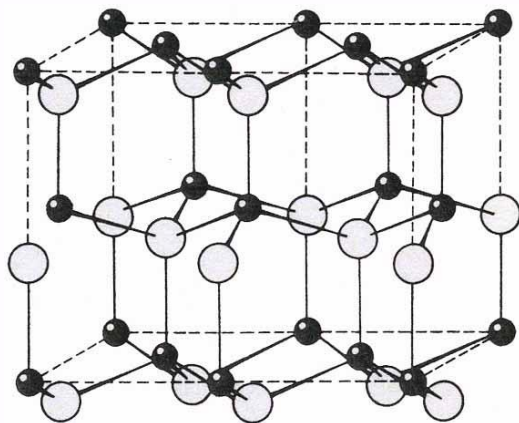
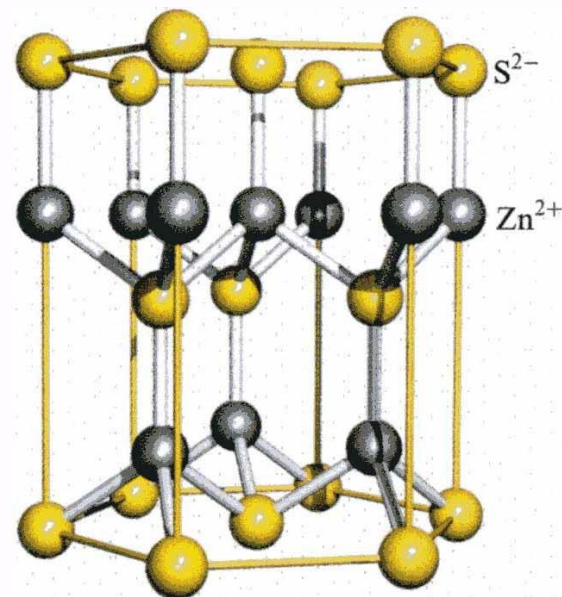


Fig - 94

Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”,
2ª Ed. Reverté, 1984, pp 56.



Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª
Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 170.

* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos Tetraédricos

Red Tipo Fluorita, CaF_2

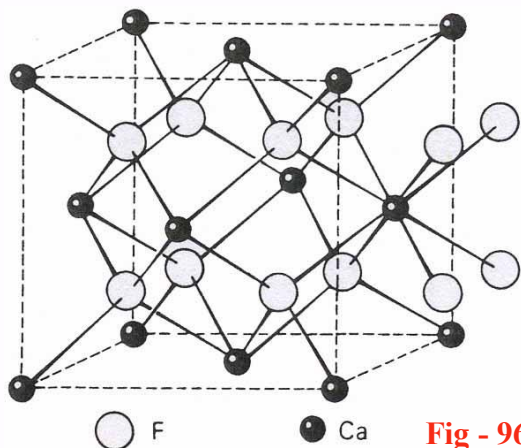
Empaquetamiento Cúbico Compacto de Cationes

Aniones ocupando *todos los huecos Td*

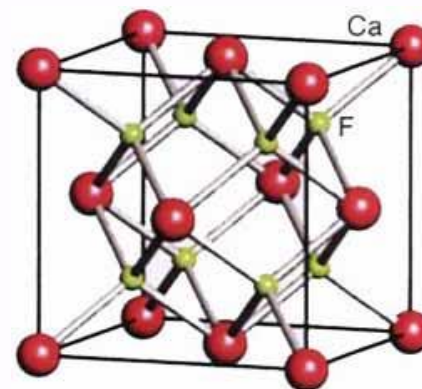
Nº coordinación anión 4

Nº coordinación catión 8

Coordinación 4:8

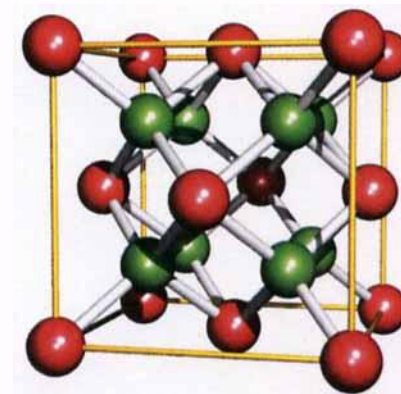


Gutiérrez Ríos, E., "Química Inorgánica",
2ª Ed. Reverté, 1984, pp 56.



4 Unidades fórmula
en la celda unidad

Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.,
Traducción española de la 4ª Ed. "Química Inorgánica",
McGraw-Hill Interamericana, 2008, pp 87.



Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª
Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 168.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E., "Química Inorgánica", 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos Tetraédricos

Red Tipo anti-Fluorita, M_2X

Empaquetamiento Cúbico Compacto de Aniones

Cationes ocupando *todos los huecos Td*

Nº coordinación catión 4

Nº coordinación anión 8

Coordinación 8:4

Fig - 97

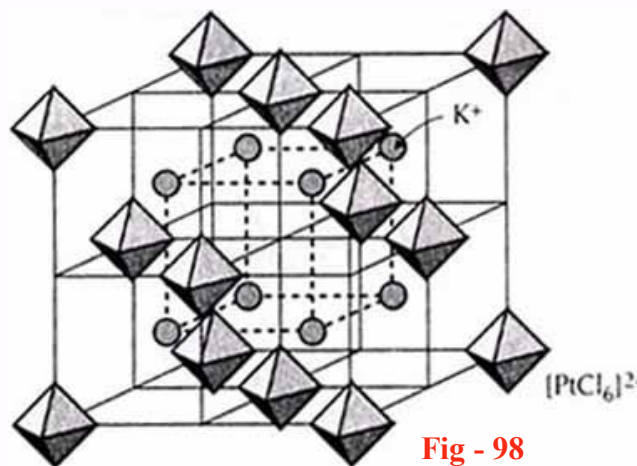
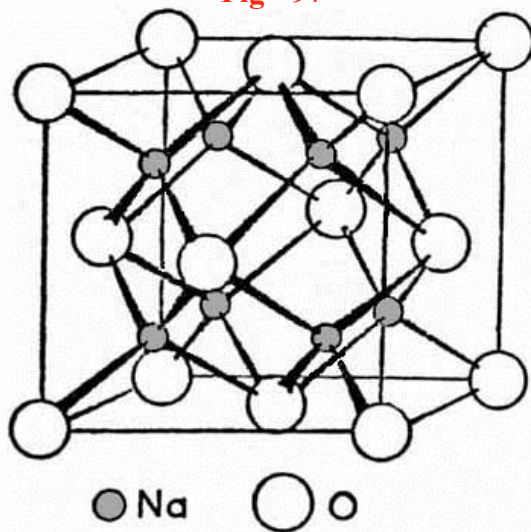


Fig - 98

Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 315.

4 Unidades fórmula
en la celda unidad

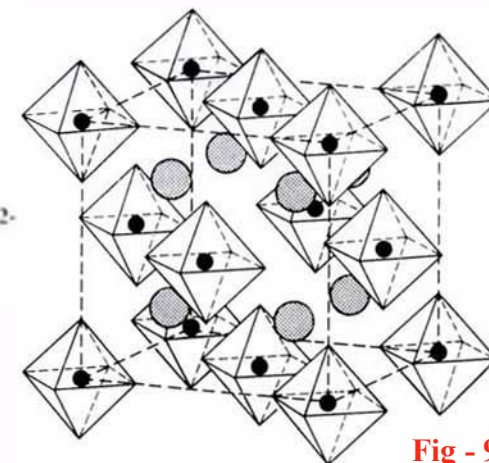


Fig - 99

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 210.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E., "Química Inorgánica", 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos Tetraédricos

Red Tipo PtS

Empaquetamiento Cúbico Compacto de Pt^{2+}

S^{2-} ocupando *la mitad de los huecos Td*

Nº coordinación catión Pt^{2+} 4 plano cuadrado

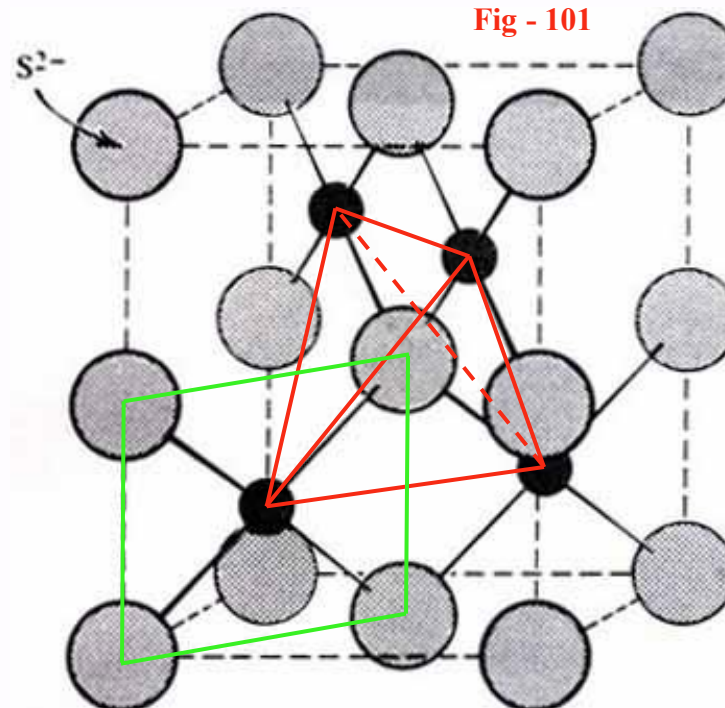
Nº coordinación anión S^{2-} 4 tetraédrico

Coordinación 4:4

4 Unidades fórmula
en la celda unidad

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J.,
“Concepts and Models of Inorganic Chemistry”,
3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 210.

Fig - 101



* Casabó i Gispert, J, “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “Concepts and Models of Inorganic Chemistry”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “Inorganic Chemistry”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, “Química Inorgánica”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos

Red Tipo BiF_3

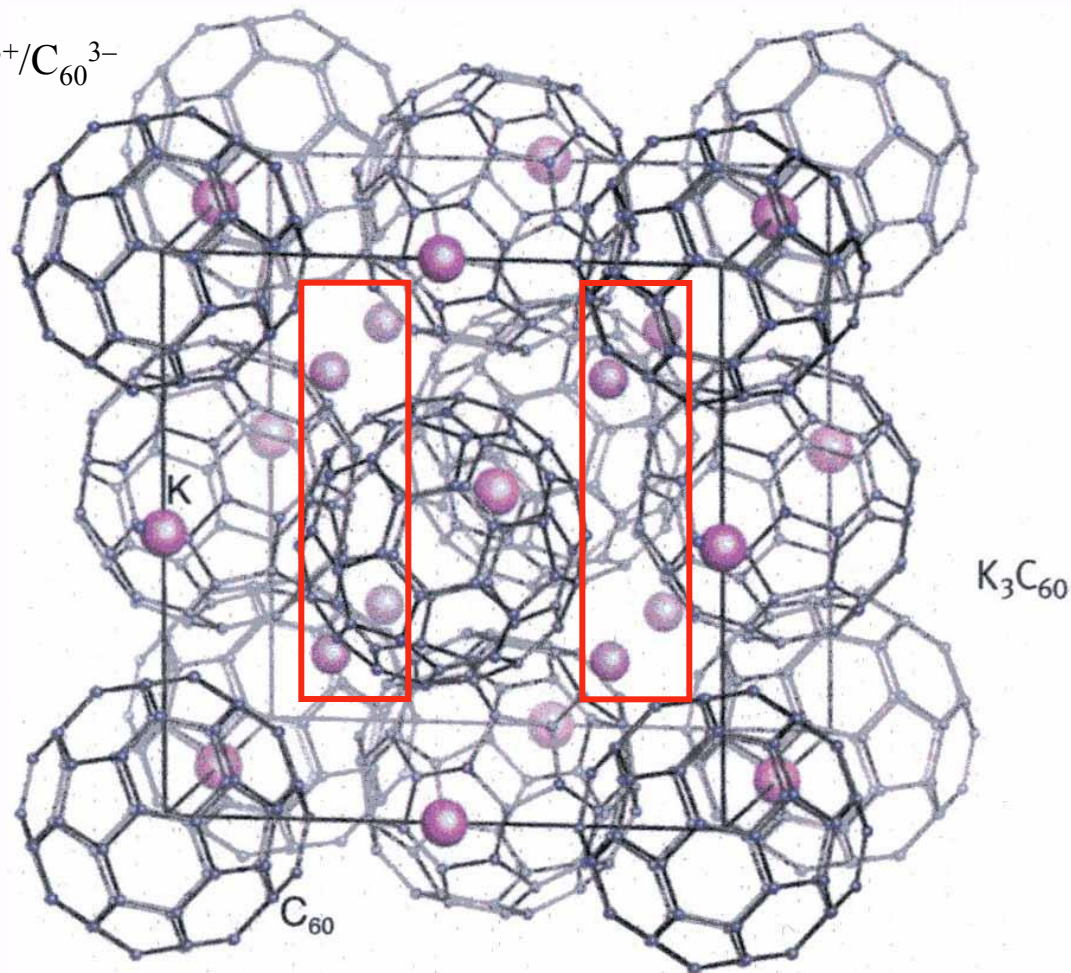
Empaquetamiento Cúbico Compacto de $\text{Bi}^{3+}/\text{C}_{60}^{3-}$

F^-/K^+ ocupando *todos los huecos Td y Oh*

4 Unidades fórmula
en la celda unidad

Fig - 100

Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.,
Traducción española de la 4ª Ed. "Química Inorgánica",
McGraw-Hill Interamericana, 2008, pp 322 y 637.



- * Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 299.
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.
- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.
- * Gutiérrez Ríos, E, "Química Inorgánica", 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos

Red Tipo CsCl

Empaquetamiento Cúbico Simple de aniones Cl^-

Cationes Cs^+ ocupando *el centro del cubo*

Nº coordinación catión 8

Nº coordinación anión 8

Coordinación 8:8

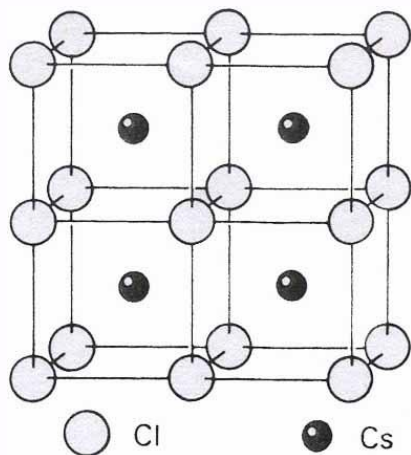
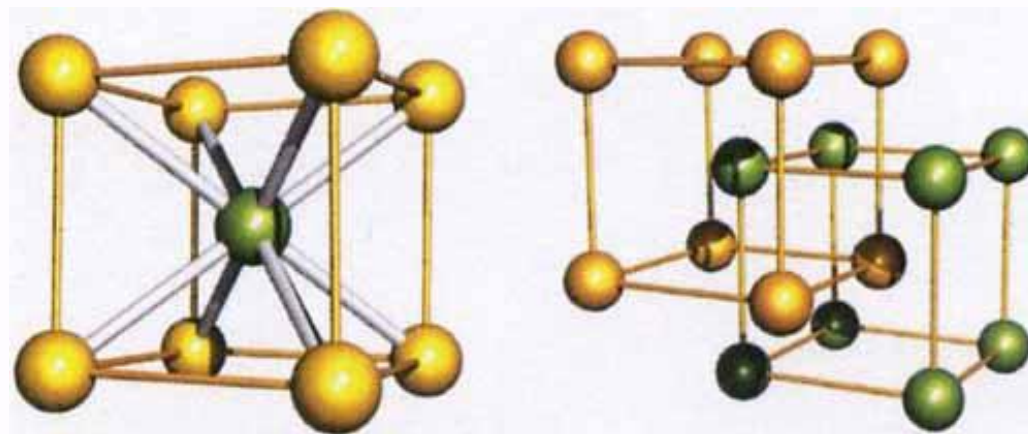


Fig - 102

Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”,
2ª Ed. Reverté, 1984, pp 56.



1 Unidad fórmula
en la celda unidad

Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª
Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 168.

* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

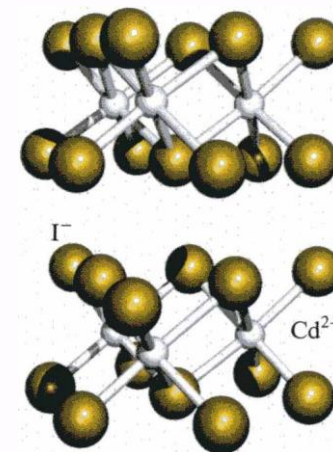
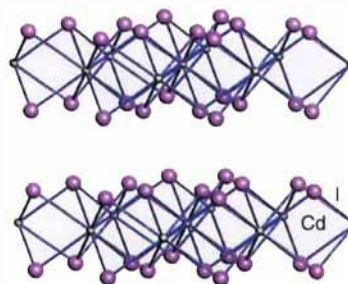
Tipos de Redes – Cationes en huecos

Red Tipo CdI_2

Empaquetamiento Hexagonal Compacto de aniones I^- Fig - 102

Cationes Cd^{2+} ocupando *la mitad de los huecos Oh por capas alternas*

Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.,
Traducción española de la 4ª Ed. “*Química Inorgánica*”,
McGraw-Hill Interamericana, 2008, pp 450.



Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 170.

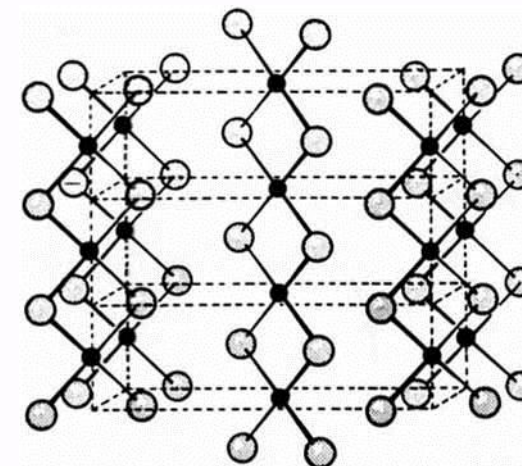
Red Tipo $PdCl_2$

Cationes Pd^{2+} ocupando

la mitad de los huecos Td por capas alternas

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J.,
“*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”,
3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 219.

Fig - 103



* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 299.

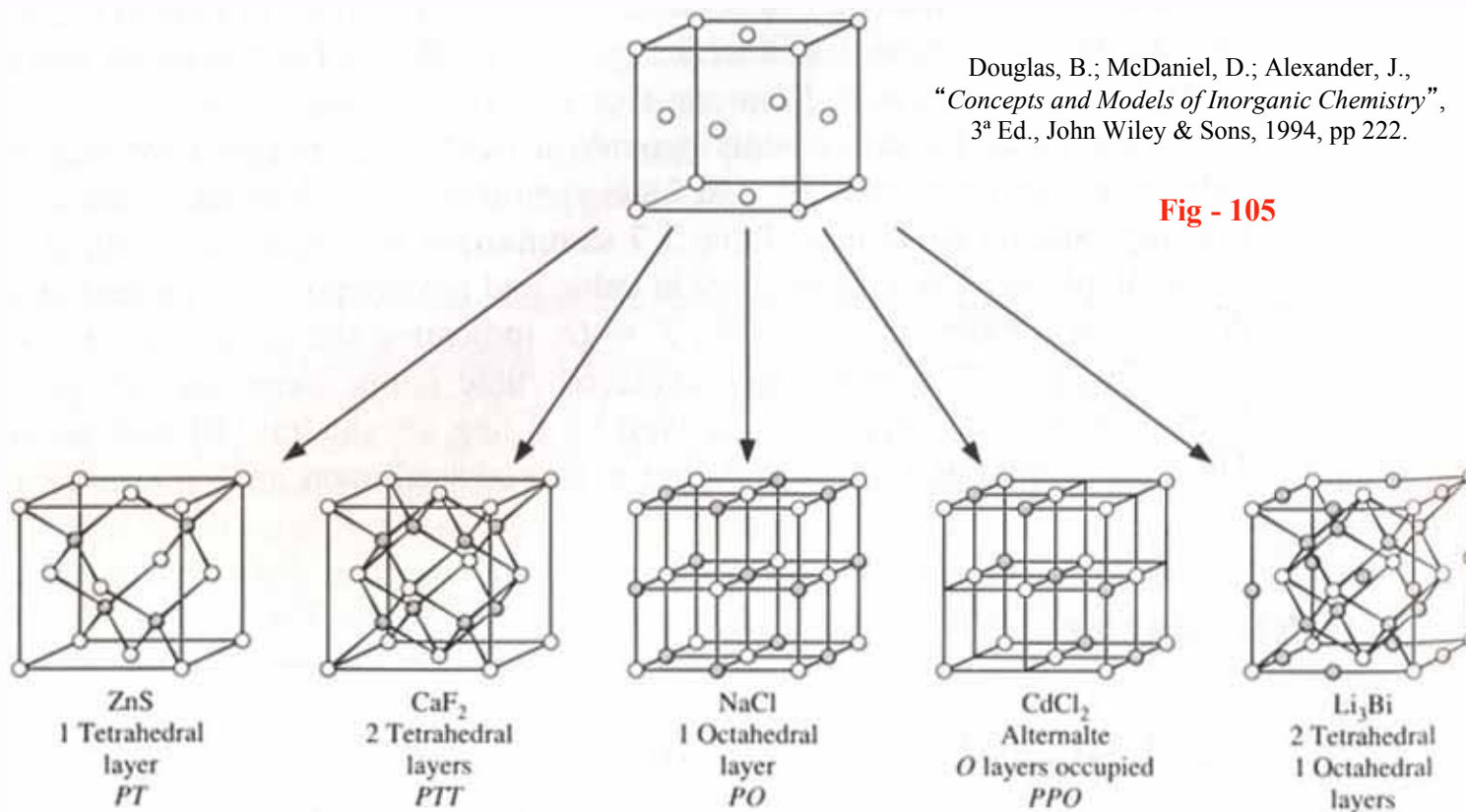
* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos



Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J.,
“*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”,
3^a Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 222.

Fig - 105

* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3^a Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3^a Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4^a Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2^a Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Tipos de Redes – Cationes en huecos

Fig - 106

Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 315.

TABLA 14.1 Resumen de estructuras usuales en los compuestos iónicos.

| Estequiometría | Coordinación | Empaquetamiento | Estructura |
|------------------------------------|--------------|---------------------------|--------------------------|
| XY | 8:8 | cúbico simple | CsCl |
| | 6:6 | C.C. (ABC) | NaCl |
| | | H.C. (AB) | NiAs |
| | 4:4 | C.C. (ABC) | Blenda de cinc |
| | | H.C. (AB) | Wurtzita |
| X ₂ Y o XY ₂ | 4:8 ó 8:4 | C.C. (ABC) | Fluorita o anti-fluorita |
| | 6:3 | H.C. (AB) (distorsionado) | Rutilo |

* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 299.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 206.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 164.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 94.

* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 55.

Energía Reticular

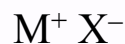
La energía de una red cristalina de un compuesto iónico es la energía liberada cuando los iones se acercan desde el infinito para formar el cristal, considerando los iones en estado de vapor:



El estudio mediante un *modelo electrostático simple* proporciona una aproximación suficientemente buena.

Estudio teórico de la energía de enlace iniciado por Born y Landé.

Comenzaremos por estudiar lo que se ha denominado “*el par iónico*”, un anión y un catión monovalentes, de un compuesto de estequiometría 1:1 (simplicidad matemática)



* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., “*Concepts and Models of Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 224**.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 99**.

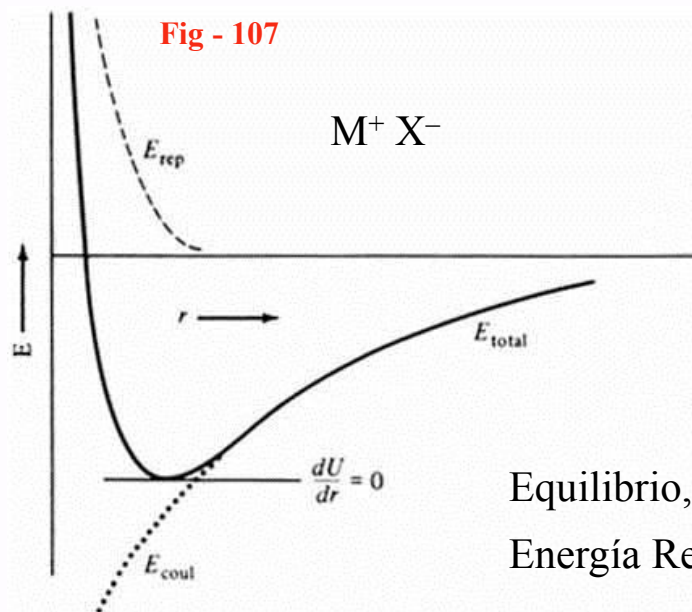
* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. **pp 171**.

* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, **pp 320**.

* Rodgers, G. E. Traducción española: “*Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva*”, McGraw-Hill, 1995, **pp 227**.

Energía Reticular

Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 100.



$$r = \infty \quad E = 0$$

Al acercarse, interacción electrostática del par iónico

$$E = \frac{Z^+ \cdot Z^-}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad E = -\frac{e^2}{r}$$

Repulsiones interelectrónicas, internucleares, ...

$$E = +\frac{B}{r^n} \quad \text{Positiva, dado que es repulsiva}$$

Equilibrio, $r = r_0$, mínimo de energía

$$\text{Energía Reticular} = U_r = E_{\text{coulombiana}} + E_{\text{repulsiva}}$$

$$U_r = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

$r > r_0$ Fuerzas atractivas

$r < r_0$ Fuerzas repulsivas

$r = r_0$ situación de equilibrio,

Condición Matemática de Mínimo

$$\left(\frac{dU_r}{dr} \right)_{r=r_0} = 0$$

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 224.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 99.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 171.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 320.

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 227.

Energía Reticular

Condición Matemática de Mínimo

$$U_r = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

$$\left(\frac{dU_r}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$$

$$\frac{d(1/r)}{dr} = -\frac{1}{r^2} \quad \frac{d(-1/r)}{dr} = -\frac{-1}{r^2} = \frac{1}{r^2}$$

$$\frac{d(1/r^n)}{dr} = -\frac{nr^{n-1}}{r^{2n}}$$

$$\left(\frac{dU_r}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{e^2}{r^2} - \frac{nBr^{n-1}}{r^{n+1}r^{n-1}} = \frac{e^2}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}} = 0 \quad \frac{e^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad \frac{e^2}{r_0^2} = \frac{nB}{r_0^{n+1}}$$

$$B = \frac{e^2 r_0^{n+1}}{n \cdot r_0^2} = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n}$$

$$U_{r_0} = -\frac{e^2}{r_0} + \frac{B}{r_0^n} = -\frac{e^2}{r_0} + \frac{e^2 r_0^{n-1}}{n \cdot r_0^n} = -\frac{e^2}{r_0} + \frac{e^2}{n \cdot r_0} = \frac{e^2}{r_0} \left(\frac{1}{n} - 1\right) = -\frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$U_{r_0} = -\frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$$U_{r_0} = -\frac{N_a Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Energía desprendida al formarse una
"molécula" (**par iónico**)
Para un mol, ...

Energía reticular: Energía desprendida al formarse un
mol de compuesto iónico partiendo de los iones en
estado gaseoso.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 224.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 99.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 171.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 320.

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 227.

Energía Reticular

| U_r kCal/mol | F ⁻ | Cl ⁻ | Br ⁻ | I ⁻ |
|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Li ⁺ | 124 | 104 | 107 | 99 |
| Na ⁺ | 110 | 105 | 99 | 94 |
| K ⁺ | 105 | 95 | 91 | 89 |

$$r_o = r^+ + r^-$$

$$\left. \begin{array}{l} q^+ \uparrow, q^- \uparrow \\ r^+ \downarrow, r^- \downarrow \end{array} \right\} U_r \uparrow, \text{ más estable}$$

$$\left. \begin{array}{l} q^+ \downarrow, q^- \downarrow \\ r^+ \uparrow, r^- \uparrow \end{array} \right\} U_r \downarrow, \text{ menos estable}$$

La ecuación de un par iónico no es aplicable tal cual a un cristal, es incorrecta.

¿Por qué?

$$U_{r_o} = -\frac{N_a Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Energía reticular: Energía desprendida al formarse un mol de compuesto iónico partiendo de los iones en estado gaseoso.

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 224.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 99.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008. pp 171.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 320.

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 227.

Energía Reticular

Red NaCl, estequiometría 1:1, geoméricamente más sencillo

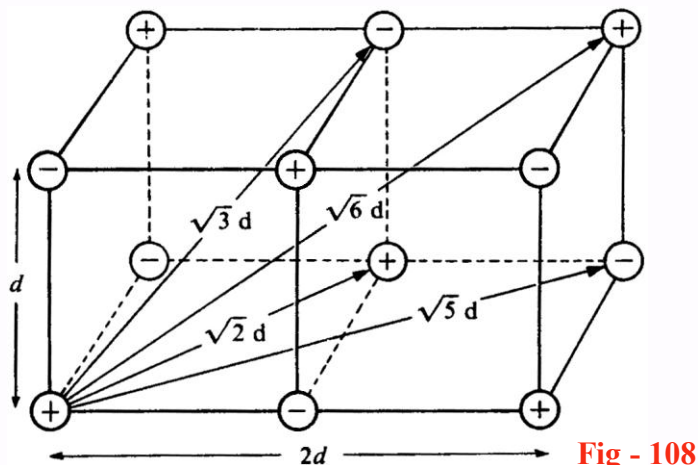


Fig - 108

En un par iónico la interacción electrostática era

$$E = \frac{Z^+ \cdot Z^-}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

En un cristal $E_{\text{coulombiana}} = E_{\text{atractiva}} + E_{\text{repulsiva}}$

Un catión M^+ tiene

| | |
|---------------|---------------------|
| 6 iones X^- | a una distancia r |
| 12 M^+ | $r\sqrt{2}$ |
| 8 X^- | $r\sqrt{3}$ |
| 6 M^+ | $2r$ |
| ... | ... |

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Conceptos y Modelos en Química Inorgánica", Reverté, 1977, pp 146.

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} 6 + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \frac{6}{2} \dots$$

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 228.

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

Sucesión convergente, Constante de Madelung = A

Values of Madelung constants

| Structure | Madelung constant | Fig - 109 Structure | Madelung constant |
|------------------------------|-------------------|--|-------------------|
| Sodium chloride | 1.74756 | Rutile (TiO ₂) | 2.408 |
| Cesium chloride | 1.76267 | Anatase (TiO ₂) | 2.400 |
| Zinc blende (ZnS) | 1.63806 | Cadmium iodide | 2.36 |
| Wurtzite (ZnS) | 1.64132 | β-Quartz (SiO ₂) | 2.201 |
| Fluorite (CaF ₂) | 2.51939 | Corundum (Al ₂ O ₃) | 4.040 |

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 224.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 99.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 171.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 320.

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 227.

Energía Reticular

Red NaCl, estequiometría 1:1, geoméricamente más sencillo

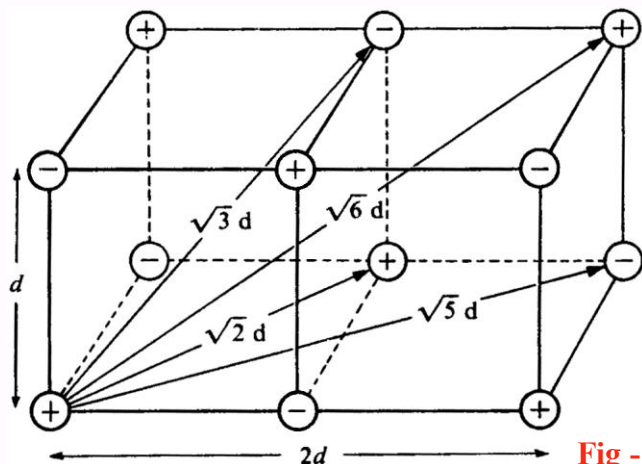


Fig - 108

Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Conceptos y Modelos en Química Inorgánica", Reverté, 1977, pp 146.

En un par iónico la interacción electrostática era

$$E = \frac{Z^+ \cdot Z^-}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

En un cristal iónico la interacción electrostática es

$$E = -\frac{Z^2 e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r}$$

"A" veces mayor
más estable
A = 1,74756 NaCl



$$E = \frac{Z^+ Z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E = +\frac{B}{r^n}$$

1 mol de cristal
 N_a

$$U_r = \frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{N_a B}{r^n}$$

Condición Matemática de Mínimo

$$r = r_0 \quad U_{r_0} = \frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{N_a B}{r_0^n}$$

$$\left(\frac{dU_r}{dr} \right)_{r=r_0} = 0$$

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 224.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 99.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 171.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 320.

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 227.

Energía Reticular

$$U_{r_o} = \frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A}{4 \pi \epsilon_o r_o} + \frac{N_a B}{r_o^n}$$

$$\left(\frac{dU_r}{dr} \right)_{r=r_o} = 0 = -\frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A}{4 \pi \epsilon_o r_o^n} - \frac{n N_a B}{r_o^{n+1}} = 0$$

$$B = -\frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A r_o^{n+1}}{n N_a 4 \pi \epsilon_o r_o^2} = -\frac{Z^+ Z^- e^2 A r_o^{n-1}}{n 4 \pi \epsilon_o}$$

$$U_{r_o} = \frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A}{4 \pi \epsilon_o r_o} - \frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A r_o^{n-1}}{n 4 \pi \epsilon_o r_o^n}$$

$$U_{r_o} = \frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A}{4 \pi \epsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Ecuación de Born-Landée

$$U_{r_o} = \frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A}{4 \pi \epsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad \begin{array}{l} Z^+ = +1 \\ Z^- = -1 \end{array} \quad \text{Con su signo}$$

$$U_{r_o} = -\frac{N_a Z^+ Z^- e^2 A}{4 \pi \epsilon_o r_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad \begin{array}{l} Z^+ = 1 \\ Z^- = 1 \end{array} \quad \text{Sin su signo}$$

U_r Energía desprendida cuando ...

$$U_r < 0$$

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 224.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 99.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 171.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 320.

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 227.

Energía Reticular

NaCl

$$A = 1,74756$$

$$Z^+ = +1$$

$$Z^- = -1$$

$$r_0 = 2,814 \text{ \AA} = 2,814 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$n = 8$$

$$N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ iones/mol}$$

$$e = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\pi = 3,14159$$

$$\epsilon_0 = 8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$U_r \text{ (Teórica)} = -755 \text{ kJ/mol}$$

$$U_r \text{ (Experimental)} = -770 \text{ kJ/mol (V.d.W.)}$$

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 224.

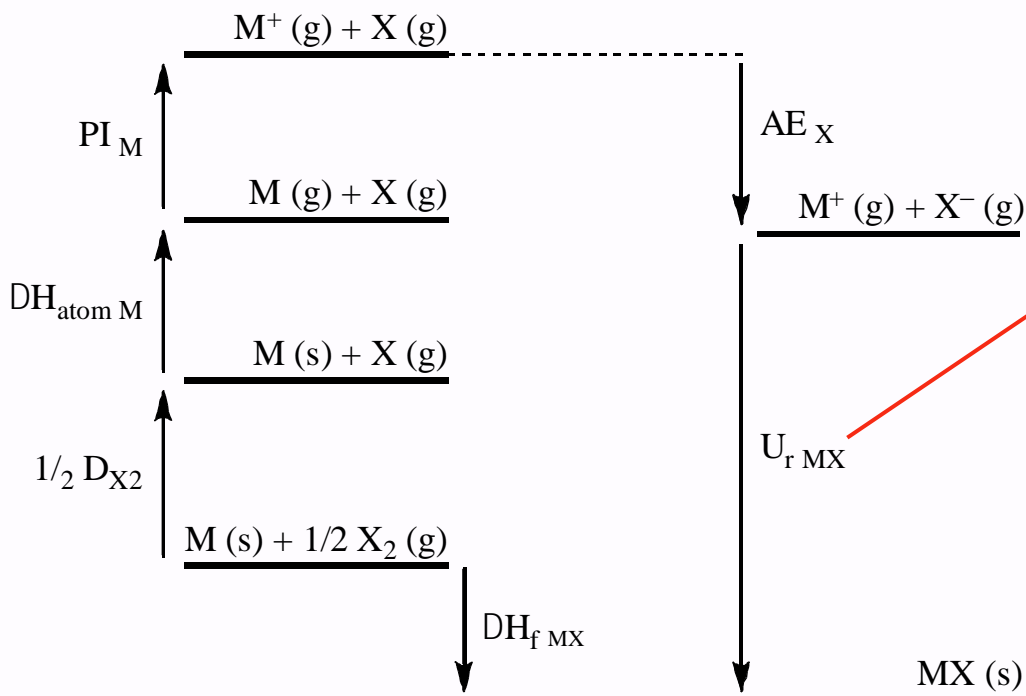
* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 99.

* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 171.

* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 320.

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 227.

Energía Reticular Ciclo de Born-Haber



$U_{r(MX)} = -185,9 \text{ kCal/mol}$
(-) Desprendida

Ec. Born-Landée
 $U_{r(MX)} = -183,3 \text{ kCal/mol}$

De los dos valores
Cual es la correcta
o cual es más correcta
¿Por qué?

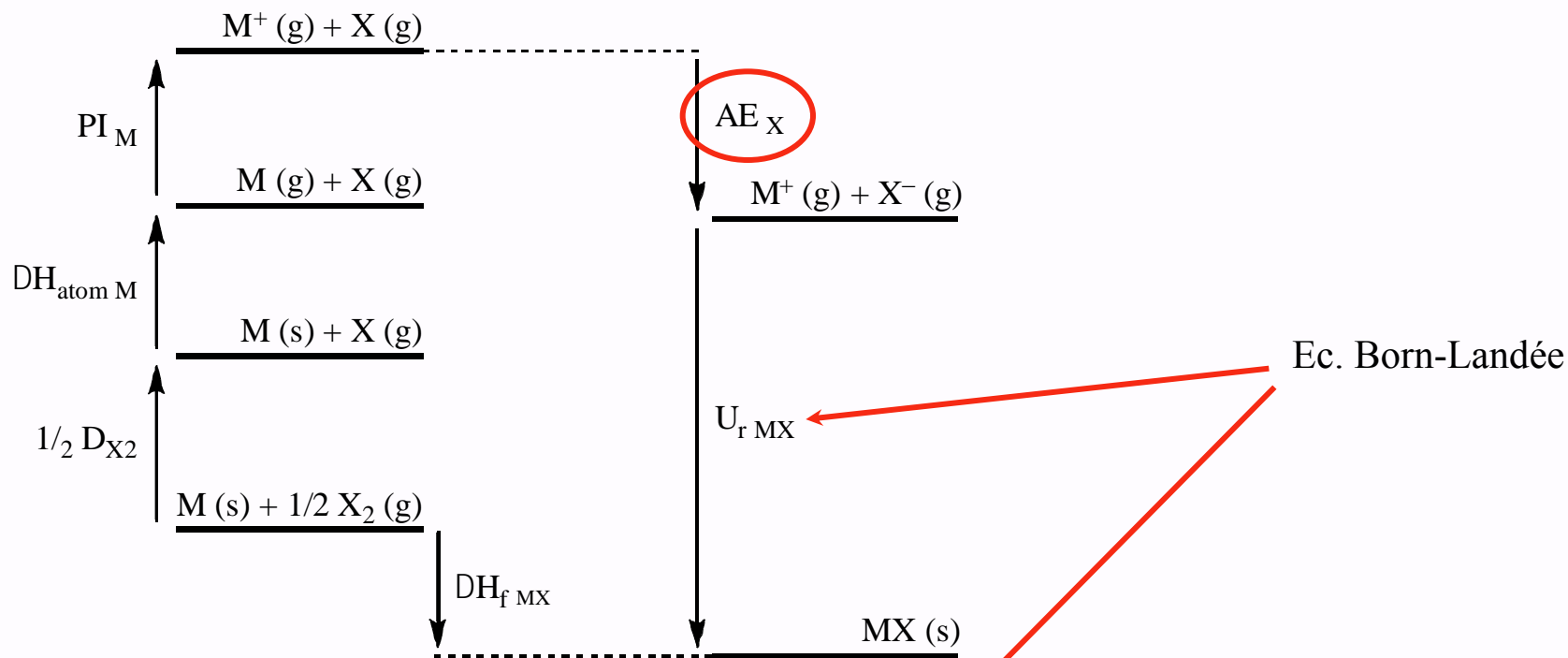
$$\Delta H_f(MX) = \Delta H_{atom(M)} + 1/2 D_{(X_2)} + PI_{(M)} + AE_{(X)} + U_{r(MX)}$$

(-) (+) (+) (+) (-) (-)

$$-98,2 = +26 + 1/2 \cdot 58 + 118,5 - 85,8 + U_{r(MX)}$$

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 230.
 * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 104.
 * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 174.
 * Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. Traducción española de la 4ª Ed. "Química Inorgánica", McGraw-Hill Interamericana, 2008, pp 93.
 * Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 320.
 * Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 235.

Energía Reticular Ciclo de Born-Haber



$$\Delta H_f(MX) = \Delta H_{atom(M)} + 1/2 D_{(X_2)} + PI_{(M)} + AE_{(X)} + U_r(MX)$$

- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 230.
- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 104.
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 174.
- * Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. Traducción española de la 4ª Ed. "Química Inorgánica", McGraw-Hill Interamericana, 2008, pp 93.
- * Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 320.
- * Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 235.

Energía Reticular **Ciclo de Born-Haber**

Tabla 3-10. *Valores experimentales y calculados de la energía reticular de haluros alcalinos (en kJ mol⁻¹).*

| Haluro | U_o experimental | U_o calculado | $\frac{U_{calc}}{U_{exp}} \cdot 10^2$ |
|--------|--------------------|-----------------|---------------------------------------|
| LiF | 1.034,28 | 1.007,51 | 97,41 |
| LiCl | 840,15 | 811,28 | 96,56 |
| LiBr | 781,15 | 766,09 | 98,07 |
| LiI | 718,39 | 708,35 | 98,60 |
| NaF | 914,20 | 902,07 | 98,67 |
| NaCl | 770,27 | 755,21 | 98,05 |
| NaBr | 728,43 | 718,81 | 98,68 |
| NaI | 680,74 | 663,16 | 97,42 |
| KF | 812,11 | 797,47 | 98,20 |
| KCl | 710,24 | 687,43 | 98,03 |
| KBr | 671,11 | 659,82 | 98,32 |
| KI | 632,20 | 623,00 | 98,54 |
| RbF | 780,32 | 761,07 | 97,53 |
| RbCl | 682,41 | 661,49 | 96,93 |
| RbBr | 653,96 | 636,39 | 97,31 |
| RbI | 616,72 | 602,50 | 97,69 |
| CsF | 743,92 | 623,00 | 97,19 |
| CsCl | 629,69 | 622,58 | 98,87 |
| CsBr | 612,54 | 599,57 | 97,88 |
| CsI | 584,50 | 568,19 | 97,21 |

Grado de aproximación satisfactorio

Fig - 110

Gutiérrez Ríos, E, "Química Inorgánica", 2ª Ed. Reverté, 1984, pp 62.

- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, **pp 230**.
- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, **pp 104**.
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, **pp 174**.
- * Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. Traducción española de la 4ª Ed. "Química Inorgánica", McGraw-Hill Interamericana, 2008, **pp 93**.
- * Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, **pp 320**.
- * Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, **pp 235**.

Energía Reticular

La constante de Madelung = A, cambia para cada tipo de empaquetamiento.

Si no conocemos el tipo de empaquetamiento, no podemos utilizar la Ec. Born-Landée para el cálculo teórico de la Energía Reticular.

A = Cte Madelung $\frac{A}{\nu}$ Permanece constante para todos los tipos de empaquetamientos
 ν = N° de iones generados

$$U_{r_o} = \frac{N_a Z^+ Z^- e^2 \cdot \nu \cdot A \left(1 - \frac{1}{n}\right)}{4 \pi \epsilon_0 r_o \cdot \nu} = \frac{256 \cdot \nu \cdot Z^+ Z^-}{r_o} \quad \begin{matrix} Z^+ Z^- \\ \text{con su signo} \end{matrix}$$

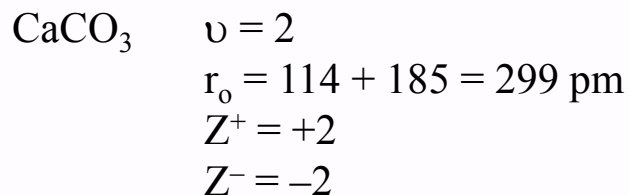
$$U_{r_o} = 121000 \cdot \left(\frac{\nu \cdot Z^+ \cdot Z^-}{r_o}\right) \cdot \left(1 - \frac{34,5}{r_o}\right)$$

Ecuación de Kapustinskii

r_o en "pm"
 U_r en kJul/mol
 $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
 $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
 $1 \text{ \AA} = 100 \text{ pm}$

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 230.
 * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 104.
 * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 174.
 * Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. Traducción española de la 4ª Ed. "Química Inorgánica", McGraw-Hill Interamericana, 2008, pp 93.
 * Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 320.
 * Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 235.

Energía Reticular



$U_r = -2860$ kJul/mol
(-) Desprendida

NaCl

?

Born-Haber $U_r = -770$ kJul/mol

?

Born-Landée $U_r = -755$ kJul/mol

?

Kapustinskii $U_r = -753$ kJul/mol

$$U_{r_o} = 121000 \cdot \left(\frac{\nu \cdot Z^+ \cdot Z^-}{r_o} \right) \cdot \left(1 - \frac{34,5}{r_o} \right)$$

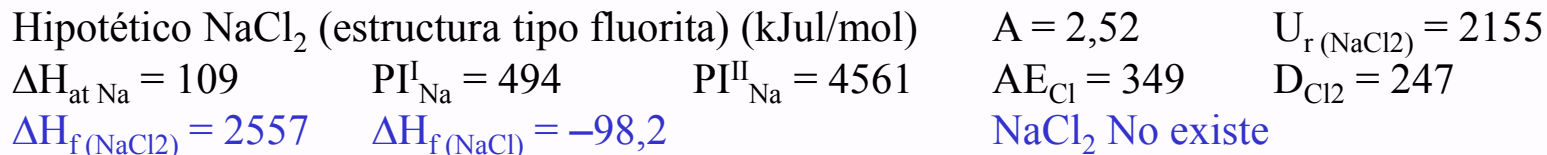
Ecuación de Kapustinskii

Cual será su grado
de precisión

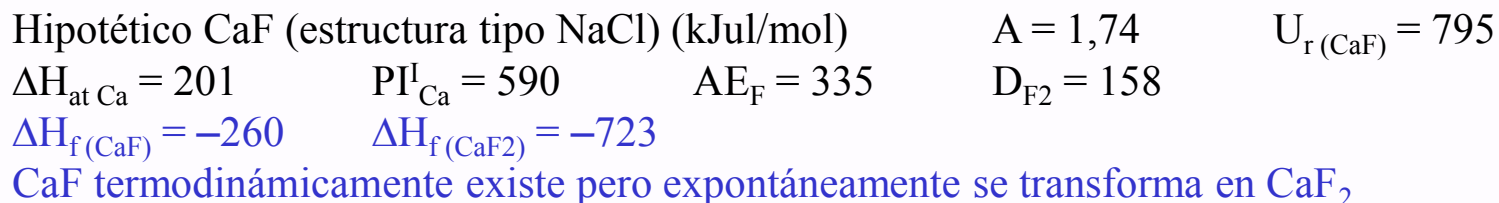
- * Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 230.
- * Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 104.
- * Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 174.
- * Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. Traducción española de la 4ª Ed. "Química Inorgánica", McGraw-Hill Interamericana, 2008, pp 93.
- * Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 320.
- * Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 235.

Energía Reticular

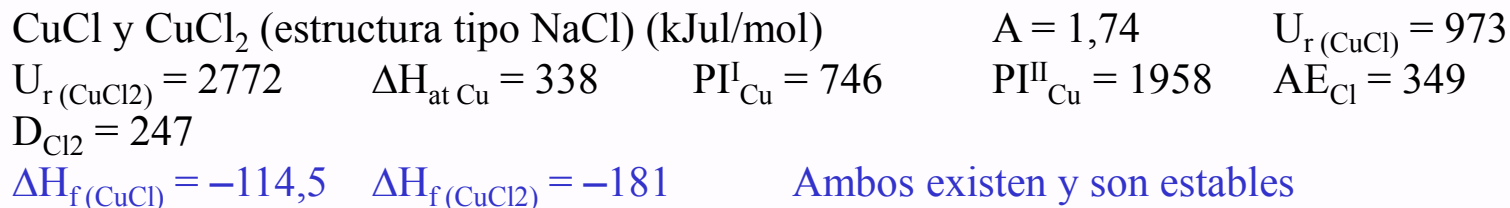
Considerar los términos de Born-Haber sirve para comprender el porqué de la existencia de ciertos compuestos y la no existencia de otros.



La mayor o menor estabilidad de metales en bajos estados de oxidación



La estabilidad relativa de distintos estados de oxidación



Ayuda:

* Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J., "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 3ª Ed., John Wiley & Sons, 1994, pp 233.

* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 105.

* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 241.

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 | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| 11 | 12 | | | | | | | | | | | | | | | 17 | 18 | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | 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.

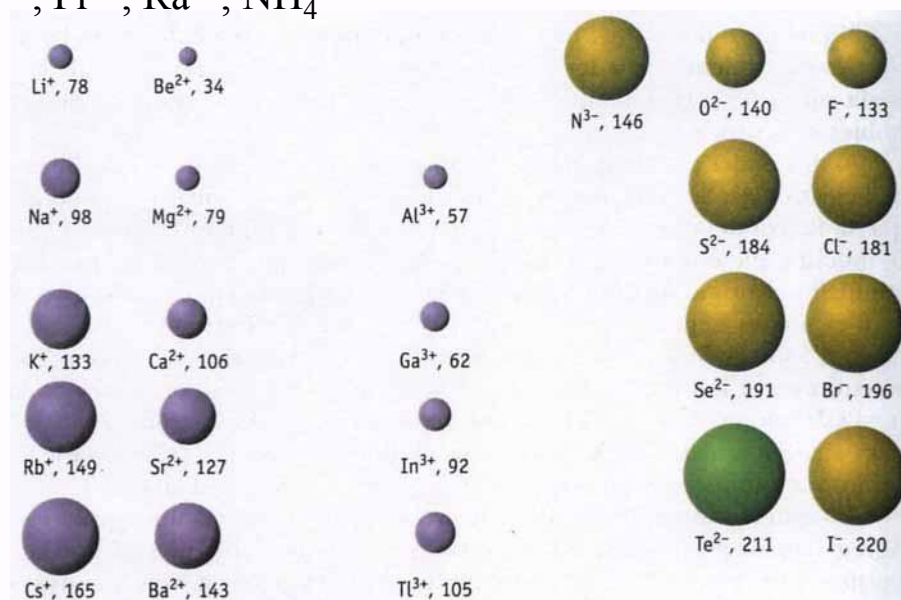
$$Z^* = Z - \sum s_i \quad \text{A igualdad de } \sum s_i \quad r^- > r > r^+$$

- * 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.

r^+



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

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

r^-

Cationes isoelectrónicos:

Tamaño disminuye al avanzar en el periodo, $Z \uparrow$, $Z^* \uparrow$, $r \downarrow$ muy rápido

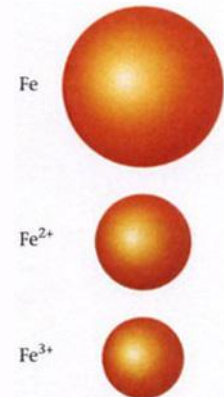
| | |
|------------------|------|
| Na ⁺ | 0,95 |
| Mg ²⁺ | 0,65 |
| Al ³⁺ | 0,56 |
| Si ⁴⁺ | 0,41 |
| Cl ⁷⁺ | 0,26 |

Aniones isoelectrónicos:

Tamaño disminuye al avanzar en el periodo, $Z \uparrow$, $Z^* \uparrow$, $r \downarrow$

| | |
|-----------------|------|
| P ³⁻ | 2,12 |
| S ²⁻ | 1,89 |
| Cl ⁻ | 1,81 |

| | |
|------------------------------|--------------------------------|
| $q^- \uparrow, r^- \uparrow$ | $q^+ \uparrow, r^+ \downarrow$ |
| Mn ²⁺ | 0,80 |
| Mn ³⁺ | 0,60 |
| Mn ⁴⁺ | 0,54 |
| Mn ⁷⁺ | 0,46 |



* 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

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

* 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**.


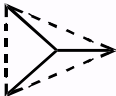
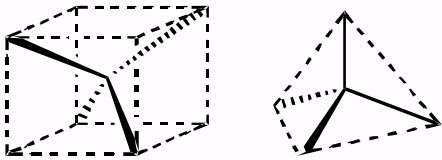
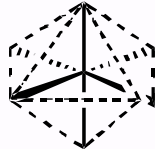
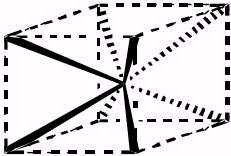
* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, **pp 317**.

* 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.

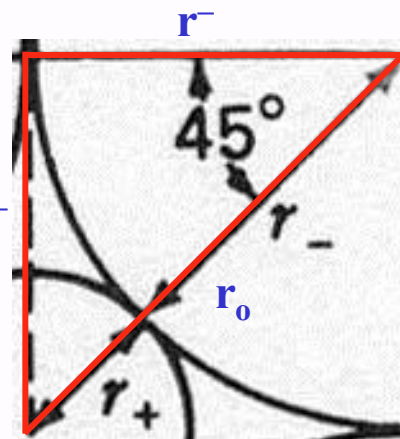
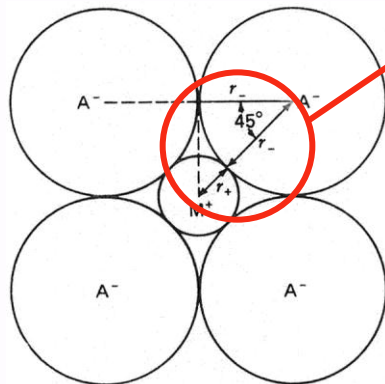
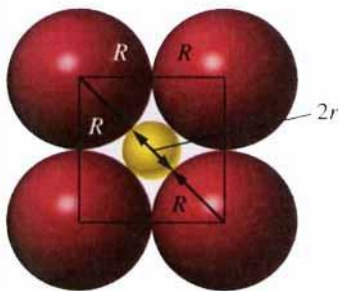
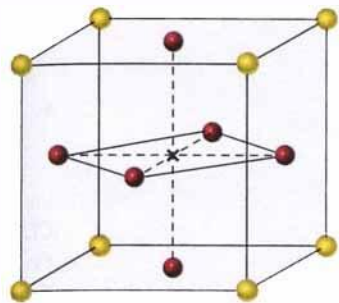
* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 317.

* 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.

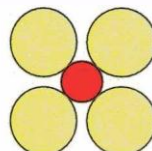
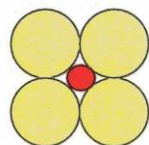
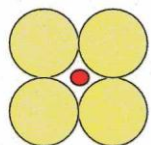


$$\cos 45 = \frac{\text{adyacente}}{\text{hipotenusa}} = \frac{r^-}{r^+ + r^-} = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,707$$

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

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

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

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

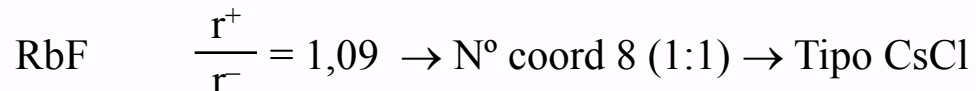
* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 122.

* 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

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

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

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

T_f^a, T_{eb}^a

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

No hay moléculas:

NaCl proporción 1:1
TiO₂ proporción 1:2

$Z^+ \uparrow, Z^- \uparrow, T_f^a \uparrow$
NaF 988 °C
MgO 2800 °C

$r^+ \downarrow, r^- \downarrow, T_f^a \uparrow$
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 |

$r^+ \downarrow, r^- \downarrow, T_{eb}^a \uparrow$
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

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

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

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

Dureza (resistencia a ser rayado) – D

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

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

| | 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

$U(r) \uparrow$, Interacción \uparrow , Dilatación \downarrow
 $U(r) \downarrow$, Interacción \downarrow , Dilatación \uparrow

Tª Fusión elevada

Dilatación pequeña

Recubrimiento interno de hornos

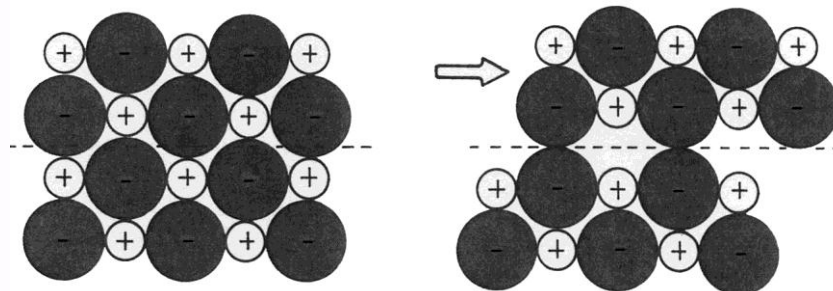
Al_2O_3 , MgO , SiO_2 (covalente)

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.

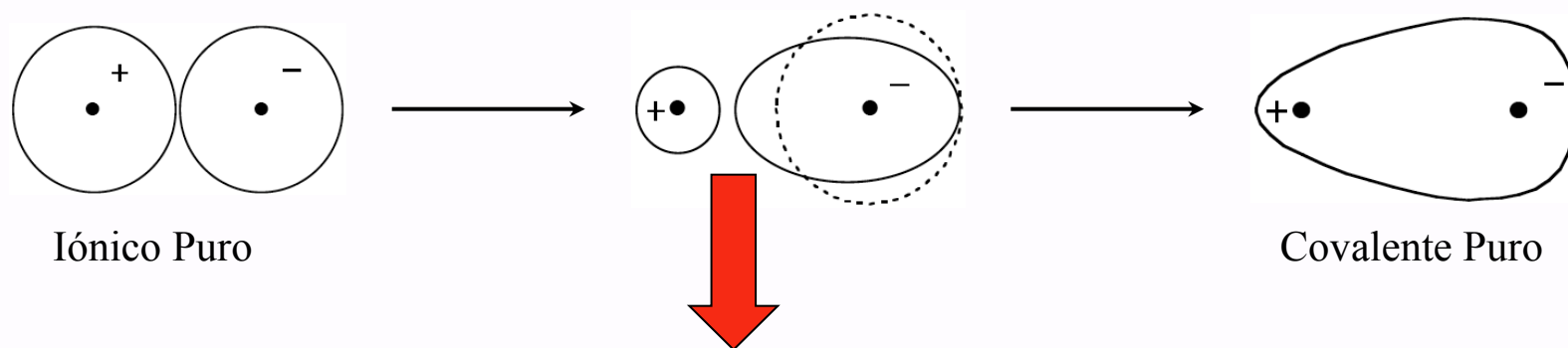
Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

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.

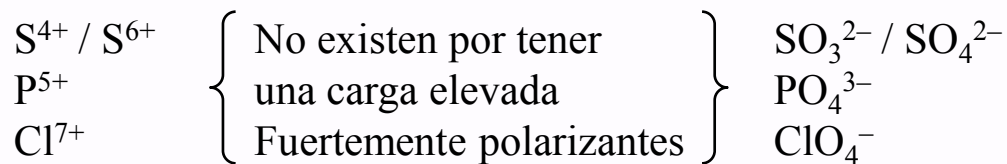
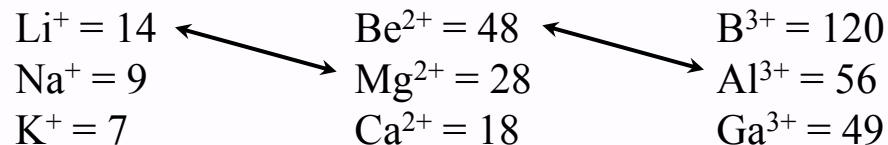
Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

$r^+ \downarrow, q^+ \uparrow, r^- \uparrow, q^- \uparrow \Rightarrow$ 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

$r^+ \downarrow$, % C Cov \uparrow $T_f^a \downarrow$

BeCl₂ = 405 °C CaCl₂ = 782 °C

$r^+ \downarrow$, $q^+ \uparrow$, % C Cov \uparrow $T_f^a \downarrow$

NaBr = 775 °C MgBr₂ = 772 °C AlBr₃ = 97,5 °C

$r^- \uparrow$, % C Cov \uparrow $T_f^a \downarrow$

LiF = 845 °C LiCl = 605 °C LiBr = 550 °C LiI = 449 °C

Configuración Gas Noble, % C Cov \downarrow $T_f^a \uparrow$

CaCl₂ = 782 °C HgCl₂ = 276 °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

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

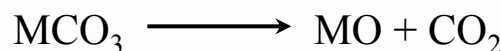
Consecuencias

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} ↓

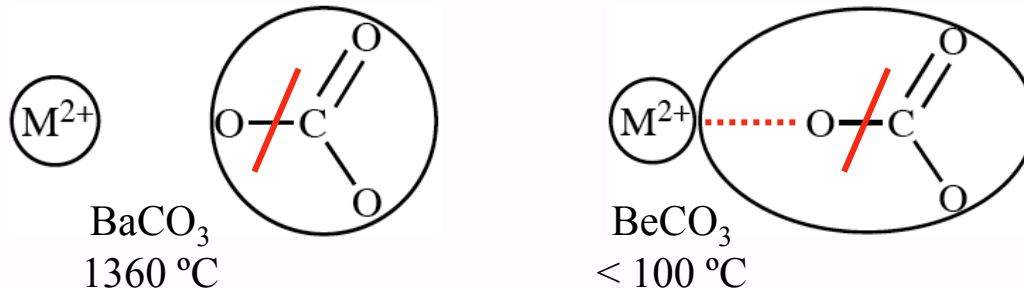
BeCO₃ Inestable r^+

MgCO₃ 350 °C

CaCO₃ 900 °C

SrCO₃ 1290 °C

BaCO₃ 1360 °C r^+



Análogamente CdCO₃ ≈ 350 °C

Cd²⁺ 4s² 4p⁶ 5s⁰ 4d¹⁰

Radios PbCO₃ ≈ 350 °C

Pb²⁺ 6s² 6p⁰ 5d¹⁰

similares CaCO₃ ≈ 900 °C

Ca²⁺ 3s² 3p⁶ 4s⁰ 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 \uparrow , % C Cov \uparrow , Color \uparrow

Oxidos de cationes incoloros

Blancos en general

Sulfuros: $r^- \uparrow$, polarización \uparrow , % C Cov \uparrow , Color \uparrow

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 \Rightarrow Polarización
 Hg^{2+} (incoloro), I^- (Incoloro) \Rightarrow 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.**