

# Sólidos Iónicos

## El enlace Iónico (3)

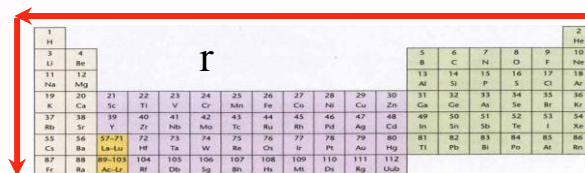


## Efecto del tamaño de los iones sobre el retículo cristalino

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															5	6	7	8	9	10
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
11	12															13	14	15	16	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.

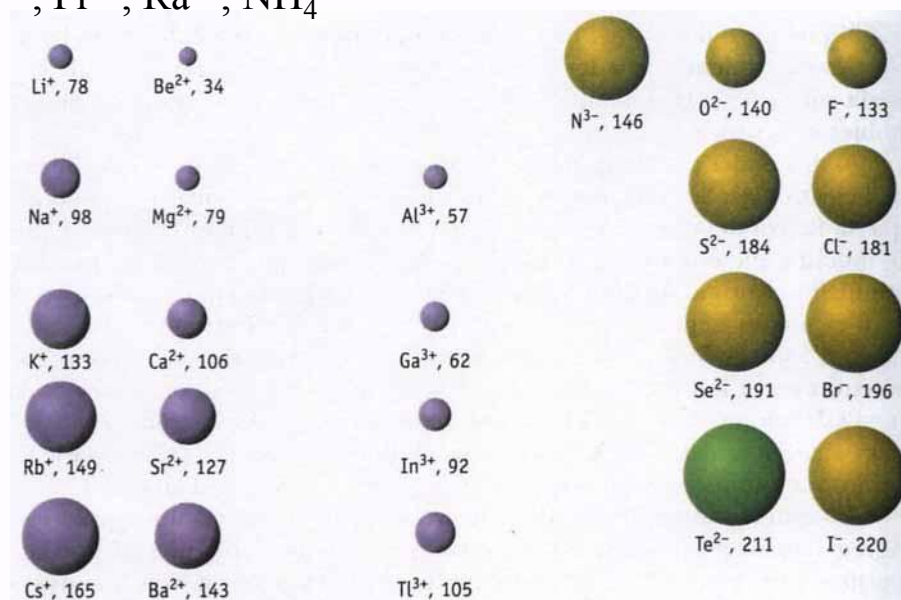
$$Z^* = Z - \sum s_i \quad \text{A igualdad de } \sum s_i \quad r^- > r > r^+$$

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

Cationes grandes,  $\text{Ce}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fr}^{2+}$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$

Aniones pequeños,  $\text{F}^-$

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 isoelectrónicas:

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

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

Aniones isoelectrónicas:

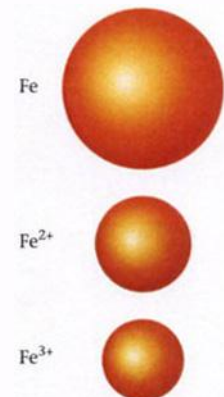
Tamaño disminuye al avanzar en el periodo,  $Z \uparrow$ ,  $Z^* \uparrow$ ,  $r \downarrow$

P <sup>3-</sup>	2,12
S <sup>2-</sup>	1,89
Cl <sup>-</sup>	1,81

$q^- \uparrow, r^- \uparrow$

Mn <sup>2+</sup>	0,80
Mn <sup>3+</sup>	0,60
Mn <sup>4+</sup>	0,54
Mn <sup>7+</sup>	0,46

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



\* 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 “d<sup>10</sup>” son más pequeños que los análogos “s<sup>2</sup> p<sup>6</sup>”.

K <sup>+</sup> (3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> )	1,33	Rb <sup>+</sup> (4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> )	1,48	$Z^* = Z - \sum s_i$ 10 H <sup>+</sup> y 10 e <sup>-</sup> Apantallamiento imperfecto
Cu <sup>+</sup> (3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> )	0,96	Ag <sup>+</sup> (4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> )	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 <sup>3+</sup>	1,04	Torio	Th <sup>4+</sup>	1,01
Neodimio	Nd <sup>3+</sup>	1,08	Protactinio	Pa <sup>4+</sup>	0,98
Lutecio	Lu <sup>3+</sup>	0,93	Uranio	U <sup>4+</sup>	0,97
			Neptunio	Np <sup>4+</sup>	0,95
			Plutonio	Pu <sup>4+</sup>	0,93
			Americio	Am <sup>4+</sup>	0,92
			Curio	Cm <sup>4+</sup>	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<sup>+</sup> / F<sup>-</sup>      K<sup>+</sup> / Cl<sup>-</sup>  
2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>      3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup>

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

\* Aniones/cationes poliatómicos, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ó SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 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**.


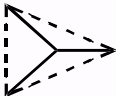
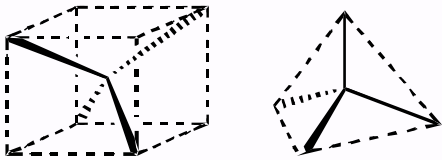
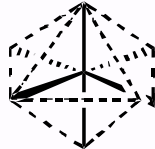
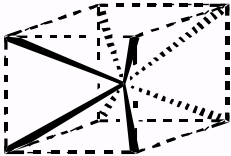
\* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, **pp 317**.

\* 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.

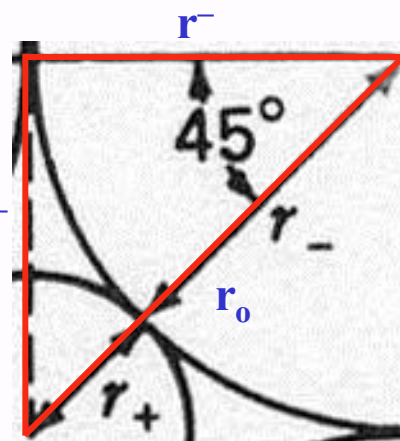
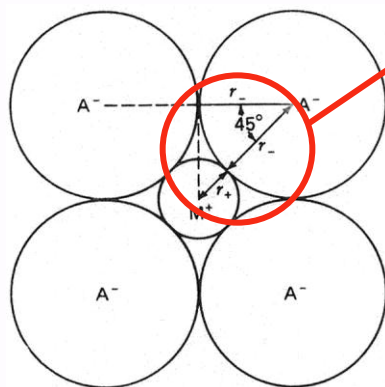
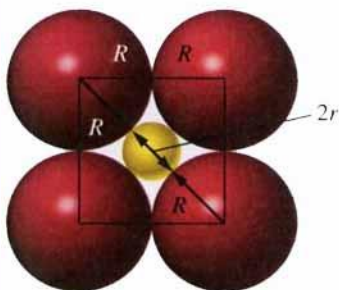
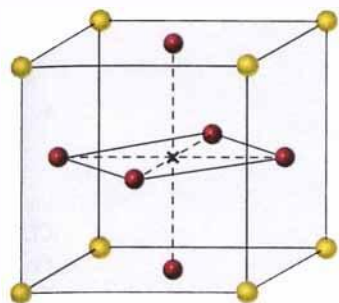
\* Rodgers, G. E. Traducción española: "Química Inorgánica, Introducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva", McGraw-Hill, 1995, pp 200.



**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.

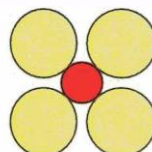
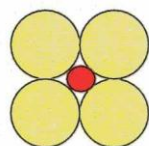
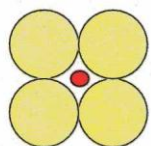


$$\cos 45 = \frac{\text{adyacente}}{\text{hipotenusa}} = \frac{r^-}{r^+ + r^-} = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,707$$

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

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

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  $\rho$  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 <sub>2</sub>	Fluorita	
			8:4	Li <sub>2</sub> O	Antifluorita	
		Nº coord 3	3:6	TiO <sub>2</sub>	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

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

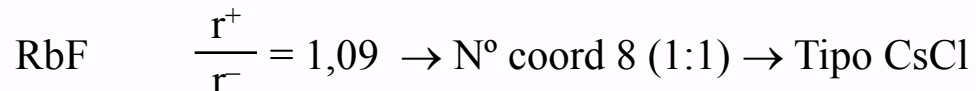
\* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 122.

\* 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<sub>f</sub><sup>a</sup>, T<sub>eb</sub><sup>a</sup>**

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

**No hay moléculas:**

NaCl proporción 1:1  
TiO<sub>2</sub> proporción 1:2

Z<sup>+</sup> ↑, Z<sup>-</sup> ↑, T<sub>f</sub><sup>a</sup> ↑  
NaF 988 °C  
MgO 2800 °C

r<sup>+</sup> ↓, r<sup>-</sup> ↓, T<sub>f</sub><sup>a</sup> ↑  
NaF 988 °C  
NaCl 801 °C  
NaBr 740 °C  
NaI 660 °C

	r <sub>0</sub>	Z <sup>+</sup> Z <sup>-</sup>	T <sub>f</sub> <sup>a</sup>
NaF	2,31	1	988 °C
CaO	2,40	4	2570 °C

r<sup>+</sup> ↓, r<sup>-</sup> ↓, T<sub>eb</sub><sup>a</sup> ↑  
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
$Z^+, Z^-$	$\pm 1$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 4$
D	3,2	6,5	$\approx 8$	$\approx 9$

\* 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

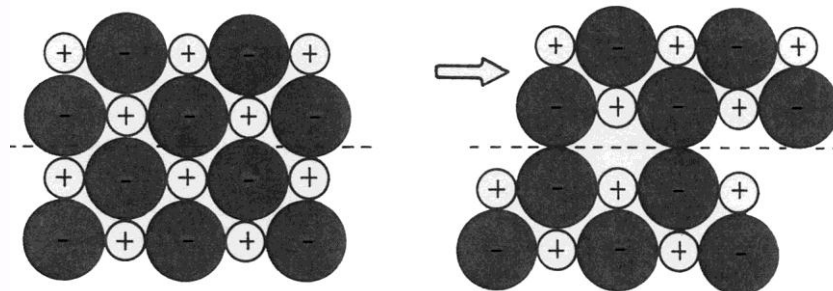
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub> (covalente)

## 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.



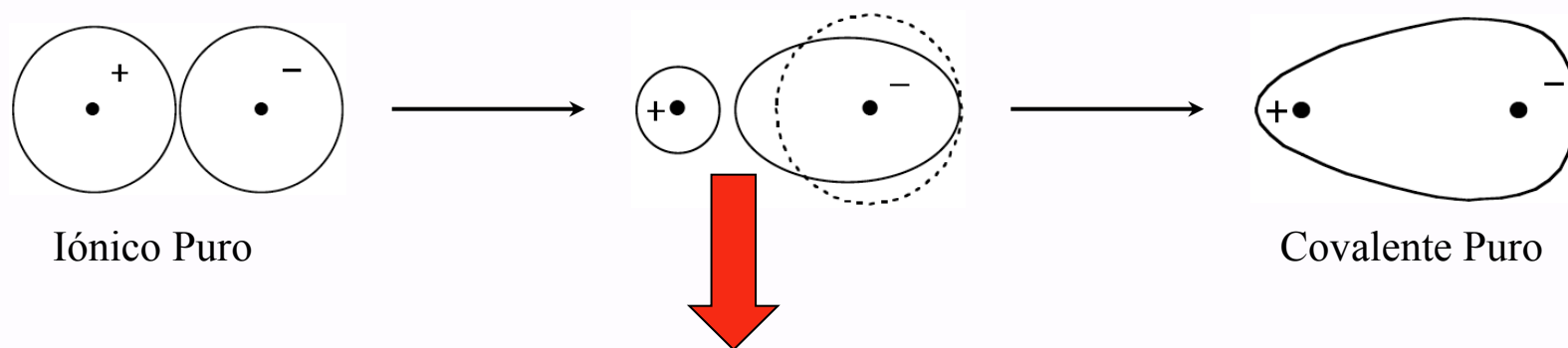
## Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

### 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 <sub>2</sub>	r <sup>+</sup> (Å)	T <sub>f</sub> <sup>a</sup>	T <sub>eb</sub> <sup>a</sup>	% C Cov	% C Ion
Be <sup>2+</sup>	0,31	405	550	Covalente	
Mg <sup>2+</sup>	0,65	712	1412	↑	↓
Ca <sup>2+</sup>	0,99	772	1600	Iónico	

MCl <sub>n</sub>	r <sup>+</sup> (Å)	q <sup>+</sup>	T <sub>eb</sub> <sup>a</sup>	Conductividad	
Sn <sup>2+</sup>	1,10	2+	660	21,9	Iónico
Sn <sup>4+</sup>	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.

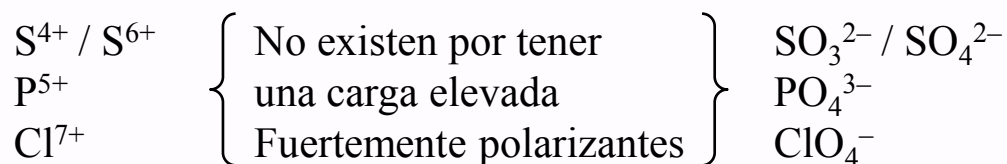
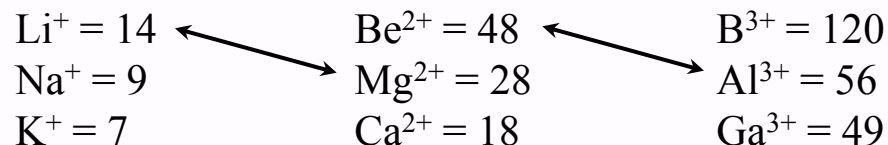
Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

$r^+ \downarrow, q^+ \uparrow, r^- \uparrow, q^- \uparrow \Rightarrow$  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 <sup>+</sup>	0,95 Å	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	1+	800 °C	más iónico
Cu <sup>+</sup>	0,96 Å	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup>	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.

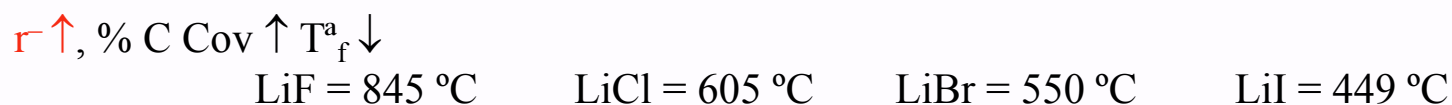
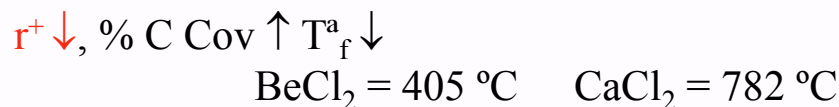
## Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

### 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  $\text{NH}_3$  que actúa como agente complejante,  
formando complejos  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

AgBr      Aún menos iónico      Sólo ligeramente soluble en  $\text{NH}_3$   
 $K_s = 5 \cdot 10^{-13}$

AgI      El menos iónico      Totalmente insoluble, incluso en  $\text{NH}_3$   
 $K_s = 8 \cdot 10^{-17}$

$r^- \uparrow$ , 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

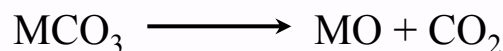
#### Consecuencias

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 ↑,  $T^a_{\text{descomp}}$  ↓

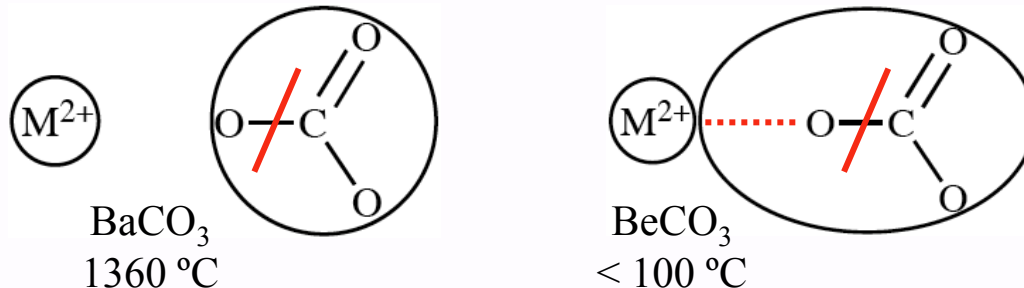
BeCO<sub>3</sub> Inestable  $r^+$

MgCO<sub>3</sub> 350 °C

CaCO<sub>3</sub> 900 °C

SrCO<sub>3</sub> 1290 °C

BaCO<sub>3</sub> 1360 °C  $r^+$



Análogamente CdCO<sub>3</sub> ≈ 350 °C

Cd<sup>2+</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>0</sup> 4d<sup>10</sup>

Radios PbCO<sub>3</sub> ≈ 350 °C

Pb<sup>2+</sup> 6s<sup>2</sup> 6p<sup>0</sup> 5d<sup>10</sup>

similares CaCO<sub>3</sub> ≈ 900 °C

Ca<sup>2+</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>0</sup> 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  
 $\text{Hg}^{2+}$  (incoloro),  $\text{I}^-$  (Incoloro)  $\Rightarrow$   $\text{HgI}_2$  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.**