

Esta obra está licenciada bajo una Licencia Creative Commons



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

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

Sólidos Iónicos

El enlace Iónico (3)

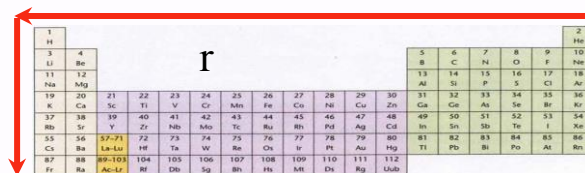


Efecto del tamaño de los iones sobre el retículo cristalino

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

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

Ya habíamos visto la variación de los radios atómicos



1																	2
H																	He
3	4															10	11
Li	Be															Ne	Ar
11	12															17	18
Na	Mg															Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	Lanthanides	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	Actinides	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.

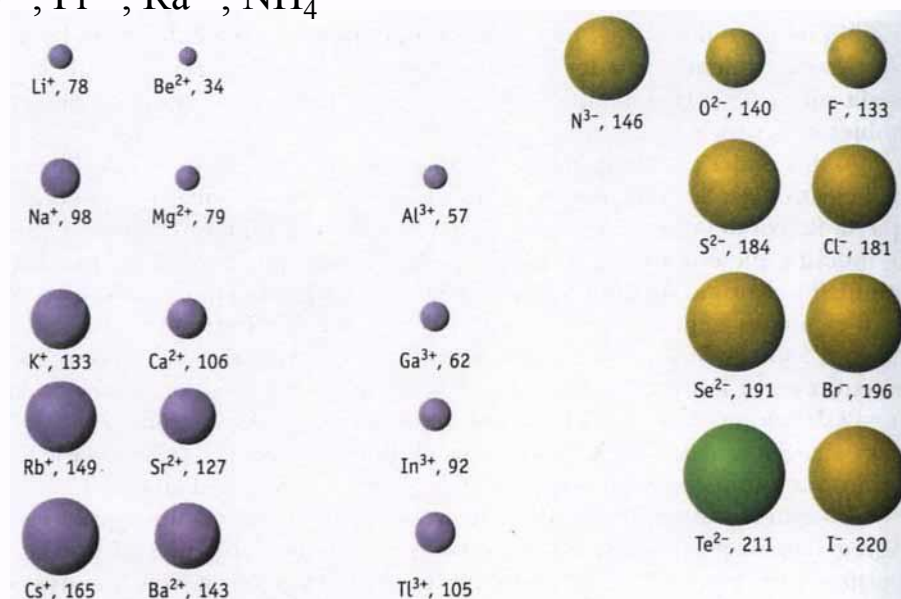
$$Z^* = Z - \sum s_i \quad \text{A igualdad de } \sum s_i \quad r^- > r > r^+$$

- * 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

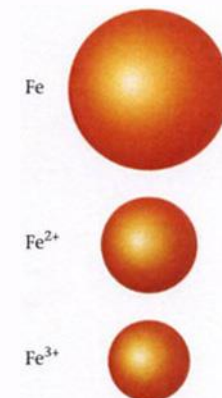
Na ⁺	0,95
Mg ²⁺	0,65
Al ³⁺	0,56
Si ⁴⁺	0,41
Cl ⁷⁺	0,26

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, NH_4^+ ó SO_4^{2-} , 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**.


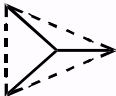
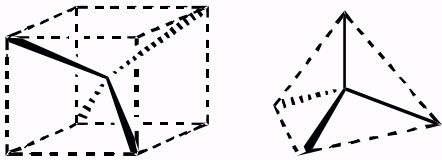
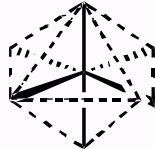
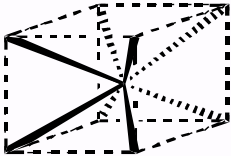
* Casabó i Gispert, J., “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, **pp 317**.

* 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.

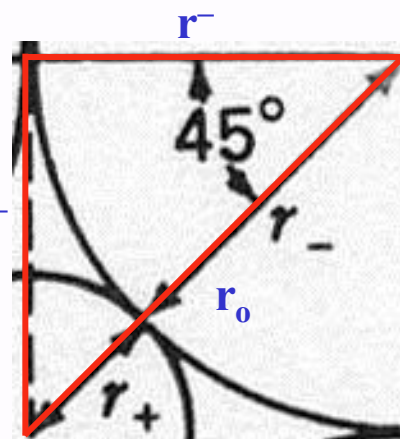
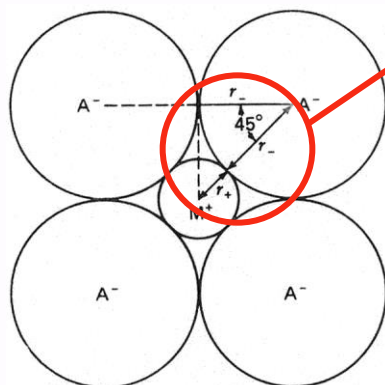
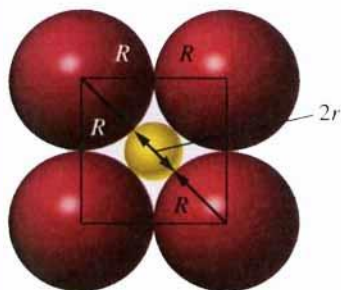
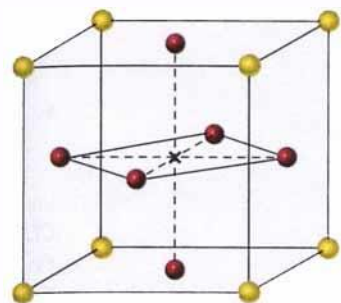
* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 317.

* 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.

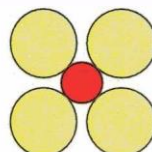
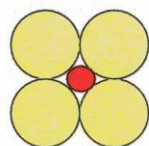
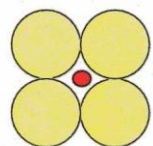


$$\cos 45 = \frac{\text{adyacente}}{\text{hipotenusa}} = \frac{r^+}{r^+ + r^-} = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,707$$

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

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

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
 Sumado a la estequiometría del compuesto \Rightarrow Tipo de red

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

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

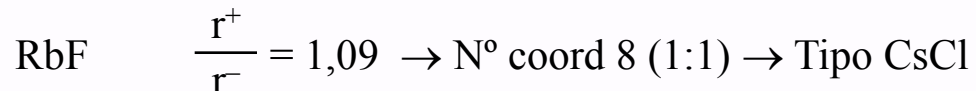
* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 122.

* 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

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

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

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

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

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

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

Dureza (resistencia a ser rayado) – D

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

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

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

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

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

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

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

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

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

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

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

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

Dilatación térmica

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

Tª Fusión elevada

Dilatación pequeña

Recubrimiento interno de hornos

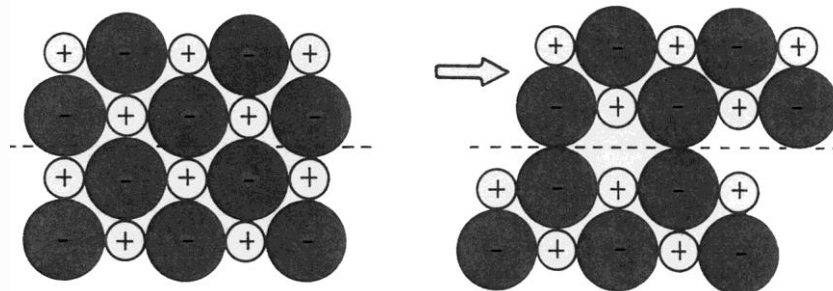
Al₂O₃, MgO, SiO₂ (covalente)

Conductividad Eléctrica

En estado sólido, aislantes

Fundidos o en disolución, conductores

Frágiles



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

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

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

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

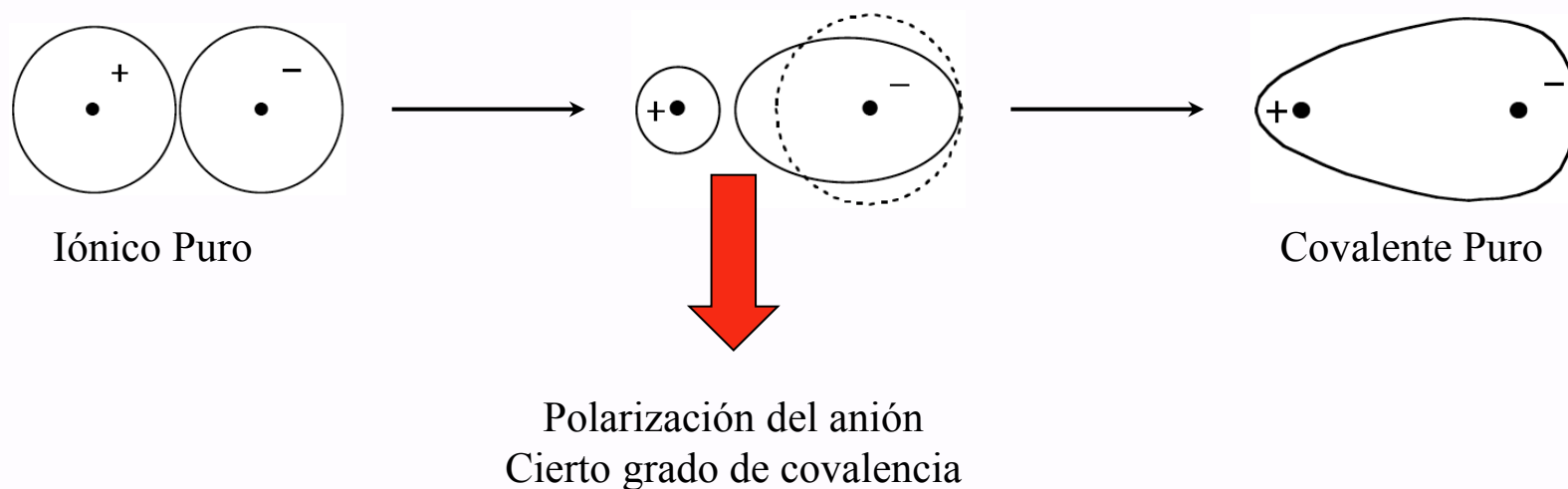
Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans

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

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

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



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

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

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

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

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

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

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans

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

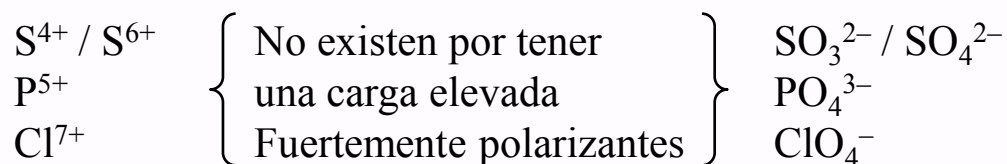
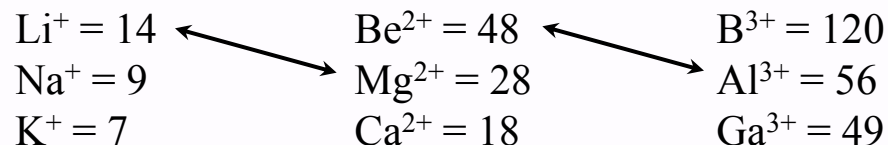
Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", 4ª Ed., Harper Collins, 1993, pp 129.

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

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

Cationes Duros

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



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

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

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

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans

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

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

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

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

Aniones Blandos

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

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

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

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

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans

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

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

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

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

Gas noble, menos polarizante, menos polarización, menos covalencia

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

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

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

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

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

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

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

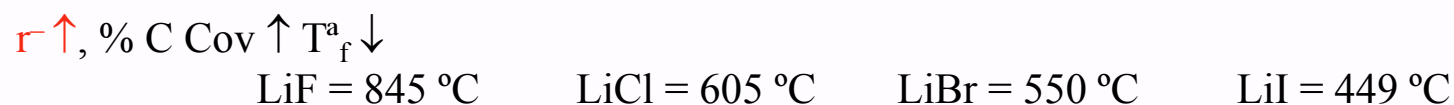
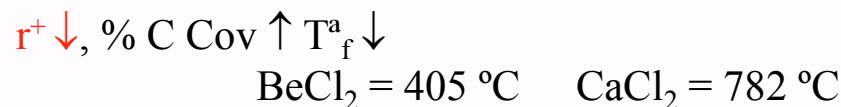
Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans Consecuencias

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

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

T_f^a



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

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

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

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans Consecuencias

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

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

Solubilidad

AgF Básicamente iónico Soluble en agua
Soluble

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

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

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

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

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

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

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

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

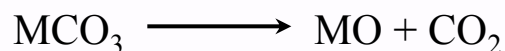
Polarización – Reglas de Fajans Consecuencias

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

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

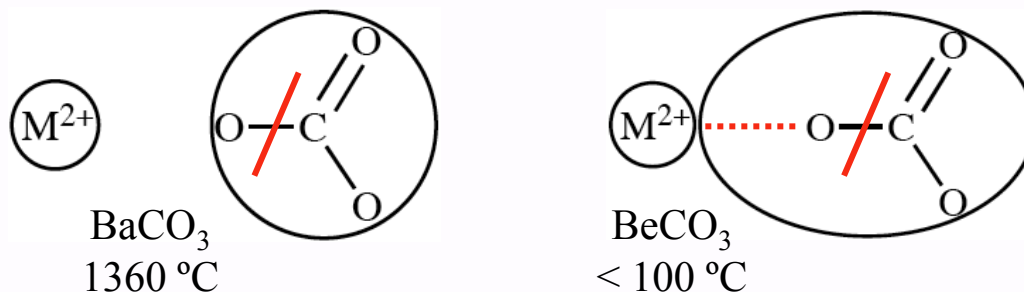
Reactividad Química

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



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

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



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

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

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

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

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans Consecuencias

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

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

Solubilidad

Entalpía de hidratación

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

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

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

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

Propiedades de los Sólidos Iónicos: Carácter Covalente

Polarización – Reglas de Fajans Consecuencias

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

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

Color de algunos compuestos

Polarización \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.**