



ZTF-FCT

Sólidos III

Sólidos iónicos

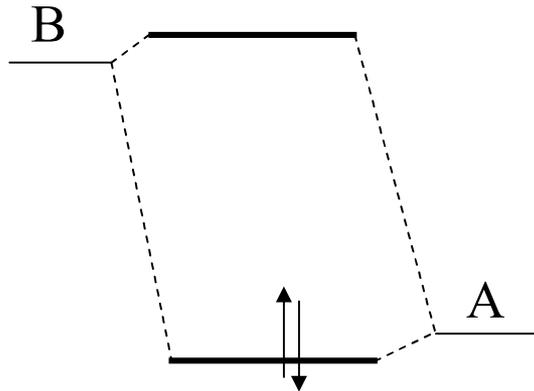
Contenidos:

- Enlace iónico. Conceptos básicos. Propiedades.
- Estructuras en sólidos iónicos:
 - Derivadas de HCP
 - Derivadas de CCP
 - Otras
- Racionalización de las estructuras iónicas:
 - Principios de Laves.
 - Reglas de Pauling
- Aspectos energéticos:
 - Energía reticular
 - Ciclo de Born-Haber
- Covalencia parcial. Reglas de Fajans.

0. El enlace iónico

Supongamos el enlace entre dos átomos A y B de distinta electronegatividad:

Cuando $\chi(A) \gg \chi(B)$ tenemos que el esquema de OM's es de la forma:



.Es decir, ambos electrones se encuentran, mayoritariamente, sobre el átomo más electronegativo.

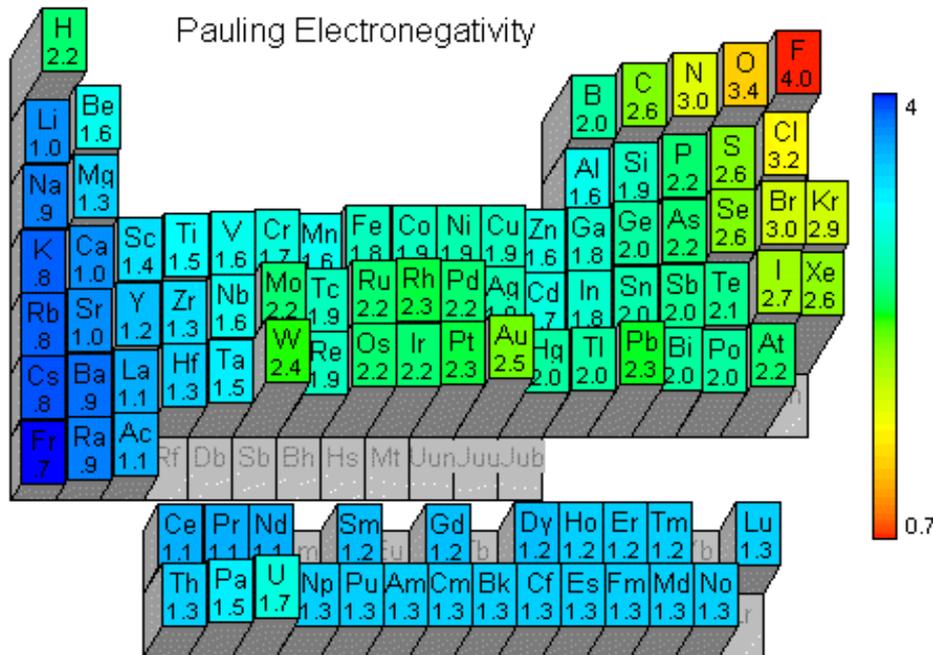
La estabilización del sistema AB es debida a la interacción electrostática entre $A^{\delta-}$ y $B^{\delta+}$ y no tanto al solapamiento entre los o.a. de enlace A y B → **EL ENLACE ES DE CARÁCTER ELECTROSTÁTICO.**



➔ El **enlace iónico** es una consecuencia de las interacciones electrostáticas entre iones, que se forman mediante la transferencia de uno o más electrones desde un átomo muy electropositivo a otro muy electronegativo. Generalmente, los electrones se transfieren para lograr la configuración electrónica de gas noble.



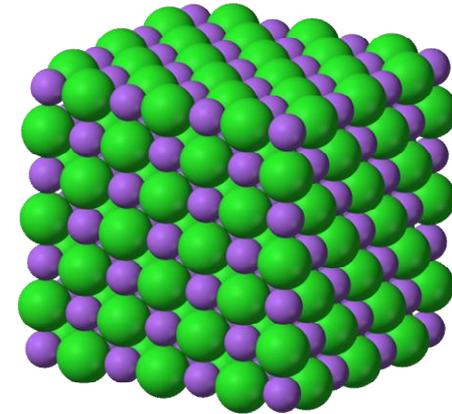
OJO !!!!!:



La fórmula estequiométrica AB (ej. NaCl, KI) de un compuesto iónico NO representa una unidad con existencia real (es decir, **la molécula de NaCl no existe !!**) dentro del sólido.

Los compuestos iónicos forman una red tridimensional infinita (un sólido) donde se maximizan las fuerzas atractivas entre cationes y aniones.

Un **sólido iónico** es una distribución tridimensional ordenada de cationes y aniones que se mantienen unidos por la acción de fuerzas electrostáticas. Es decir, **las unidades que se repiten en la red son cationes y aniones ordenados de modo que se minimice la energía potencial del sistema.**



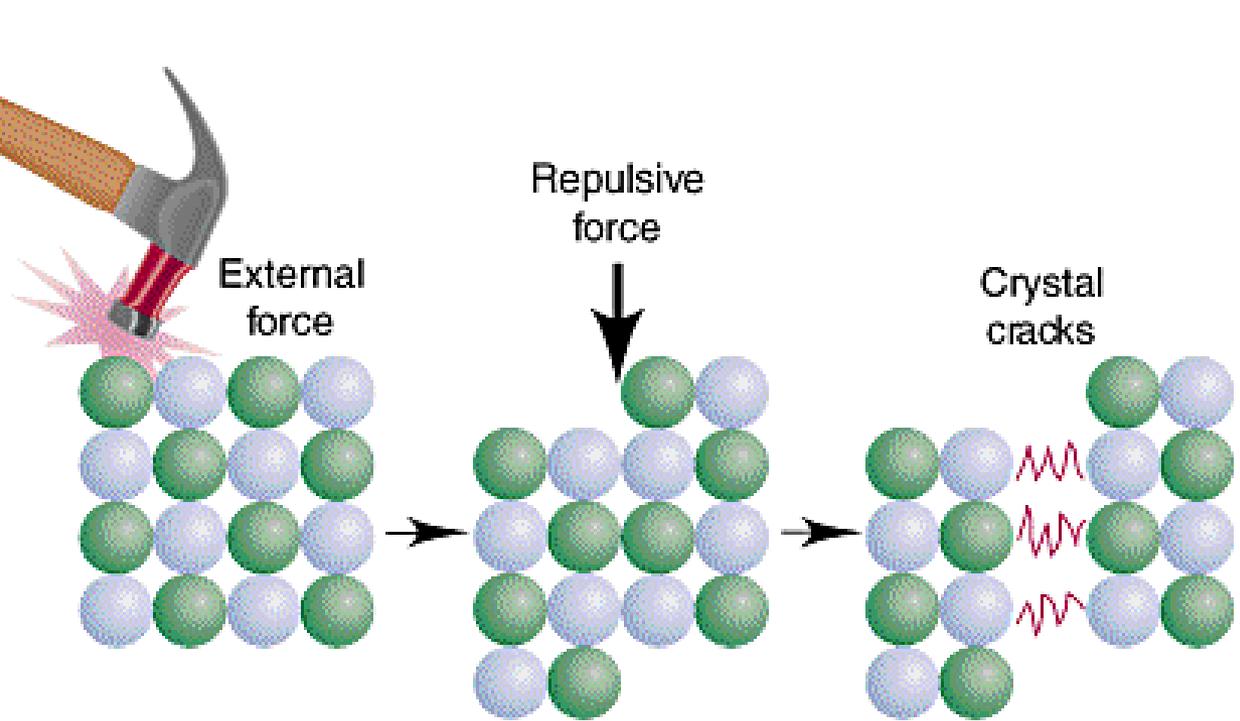
Propiedades generales de los compuestos iónicos

- **Enlaces fuertes y adireccionales:** cada ión interacciona con todos los demás iones en la red.
- Puntos de fusión y ebullición altos (consecuencia de los fuertes enlaces).
- **Dureza y fragilidad:** Los cristales iónicos son duros y frágiles.
- **Solubilidad:** Son solubles en disolventes polares.
- **Conductividad:** Sólidos aislantes. Conductores en fundido.

Fragilidad



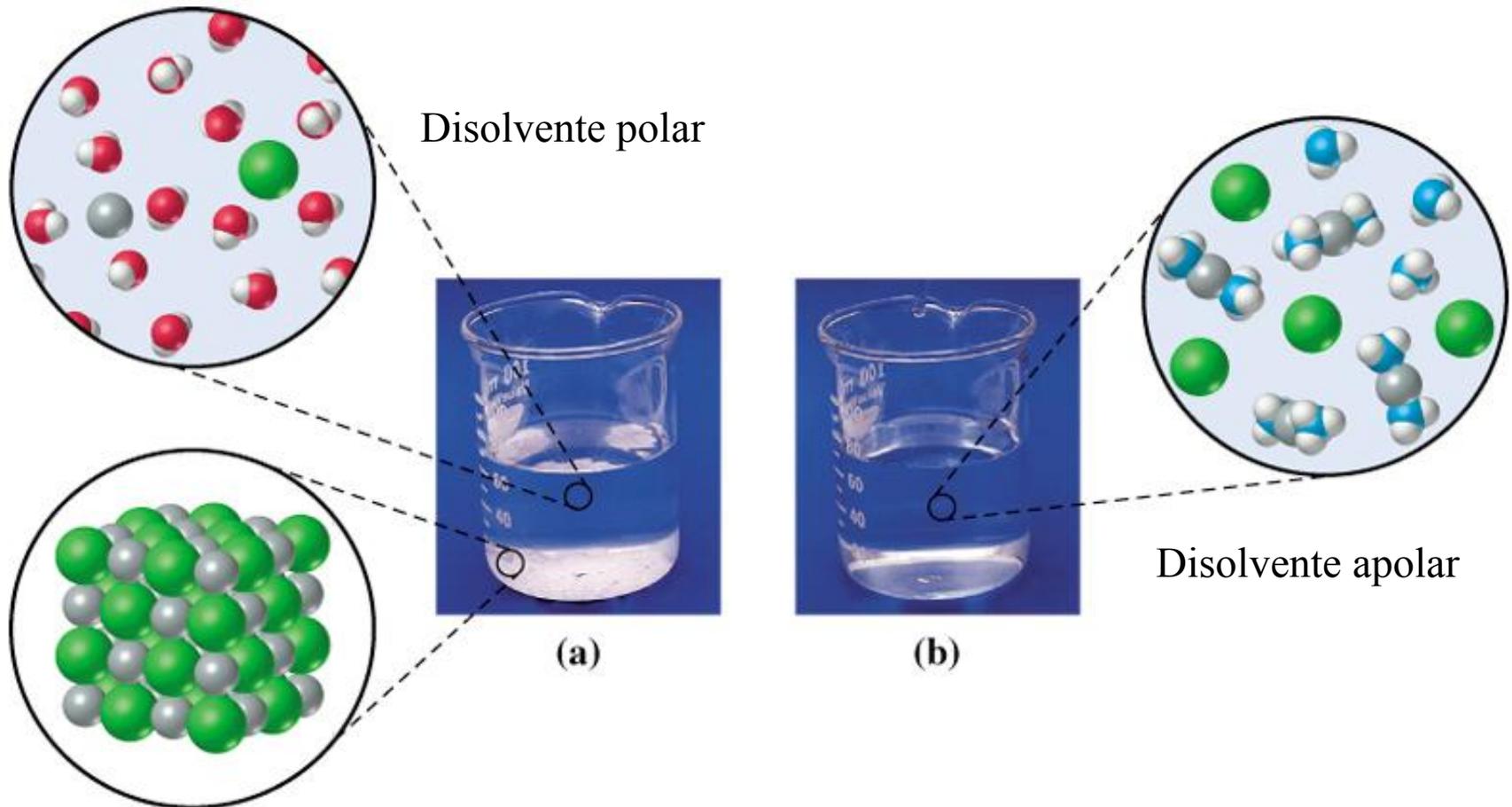
A



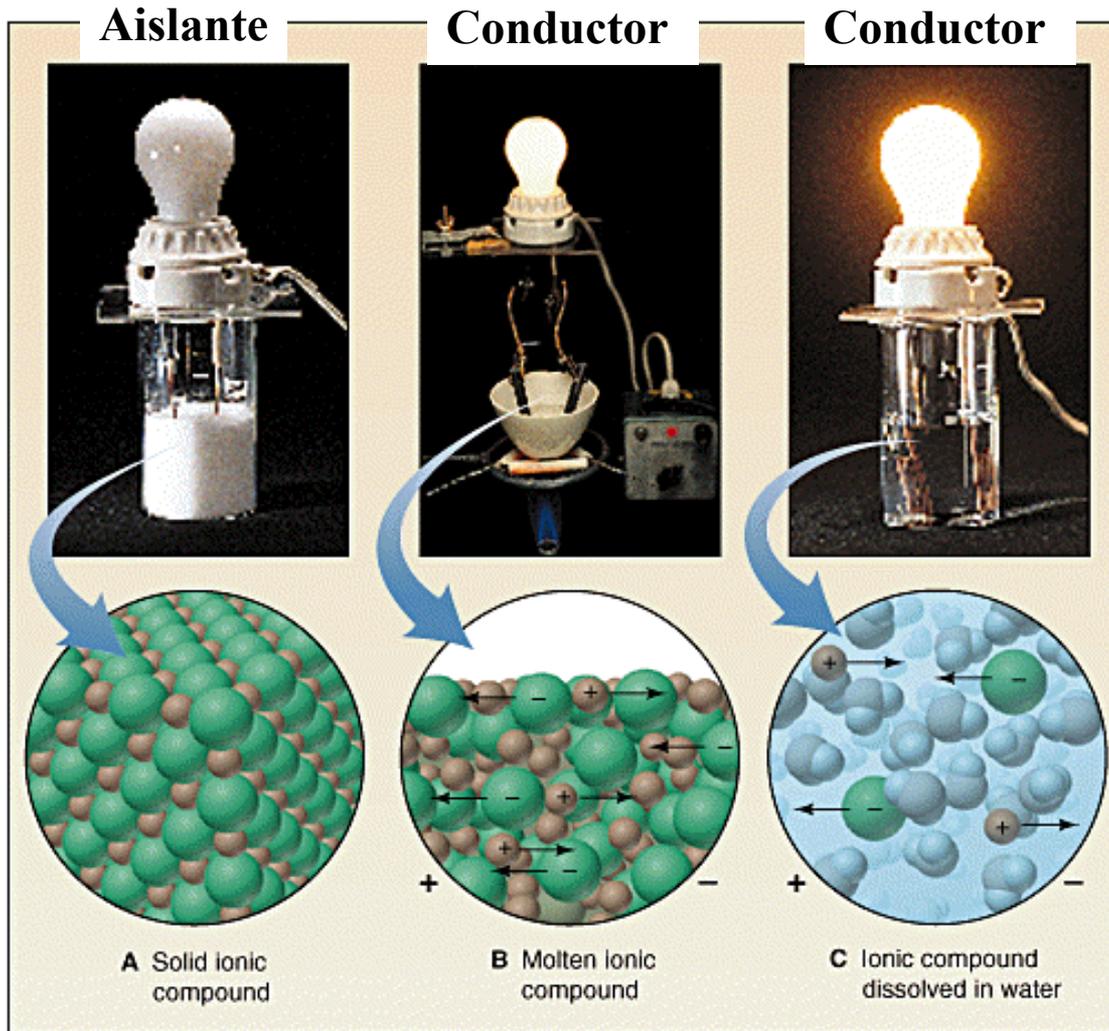
B

Solubilidad en disolventes polares

Para disolver un sólido iónico es necesario ‘romper’ enlaces electrostáticos ión-ión (muy fuertes). La razón por la que los disolventes polares son capaces de disolverlos es que en disolución se producen **interacciones ión-dipolo**, que son casi de igual magnitud que las ión-ión.



Conductividad eléctrica:



En el sólido las fuertes interacciones ión-ión impiden su movilidad.

Los sólidos iónicos funden cuando la energía térmica supera las interacciones electrostáticas que mantienen los iones fijos en sus posiciones de red → en el fundido los iones son libres y pueden por tanto moverse (hasta cierto punto) siguiendo una diferencia de potencial.

La movilidad es mucho mayor en disolución.

I. Estructuras en sólidos iónicos

Las fuerzas cohesivas en un cristal iónico son **electrostáticas: atractivas entre iones de distinto signo y repulsivas entre iones de igual signo. Las estructuras observadas son aquellas que maximizan las primeras y minimizan las últimas.** Para ello:

- los cationes están rodeados de aniones y viceversa.
- los **números de coordinación son lo más elevados posibles**, manteniendo siempre el requisito anterior.
- la separación entre iones del mismo signo es la máxima posible (compatibilizandola con el máximo acercamiento entre iones de distinto signo).
- Prevalece la **electroneutralidad local**, es decir la carga de un ión particular debe ser compensada por una carga igual y opuesta en los iones que le rodean

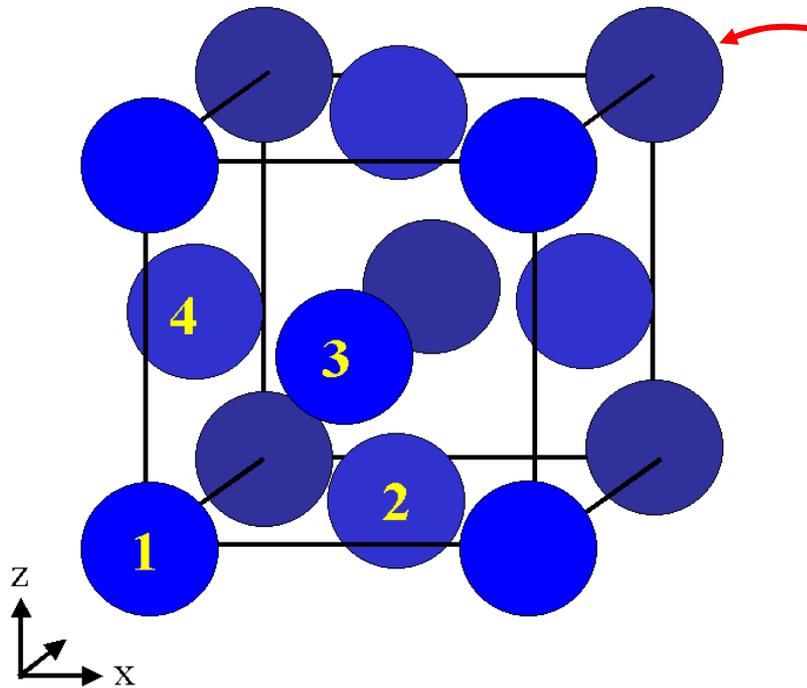


La estructuras de los sólidos iónicos derivan de las estructuras de empaquetamiento compacto

- En sólidos iónicos: ‘enlace’ fuerte y **adireccional** entre iones → condiciones adecuadas para empaquetamiento compacto.
- **‘PROBLEMA’**: tenemos 2 especies distintas (catión y anión) de tamaños que, a priori, pueden ser bastante distintos.
- **‘SOLUCIÓN’**: la estructura en muchos sistemas iónicos se pueden considerar **derivadas de los empaquetamientos compactos mediante la ocupación total o parcial de los huecos octaédricos (O) y/o tetraédricos (T)** que se generan en las estructuras compactas. La especie más grande (en gral. el anión) ocupa las posiciones de la red compacta y la más pequeña (en gral. el catión) ocupa las posiciones intersticiales (VER TAMAÑO DE LOS HUECOS EN LAS REDES COMPACTAS)

Repasando del tema anterior: Huecos T y O en estructuras compactas

Dónde se localizan en una red cúbica compacta?

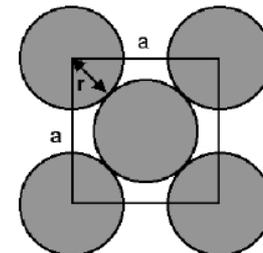


Red cúbica centrada en las caras FCC
(la que resulta del empaquetamiento cúbico compacto). $Z = 4$

Posiciones generales de los 4 átomos:

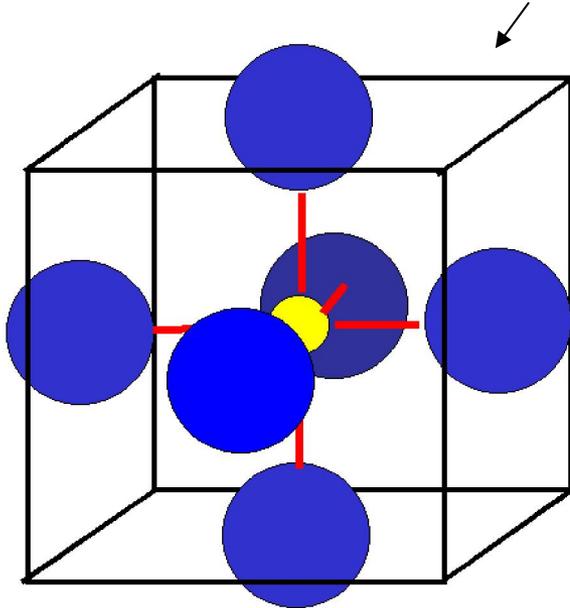
1. $0, 0, 0$ en el origen
2. $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ en el plano xy
3. $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ en el plano xz
4. $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ en el plano yz

OJO !!! En realidad, los átomos están en contacto a lo largo de las diagonales de las caras (empaquetamiento compacto)

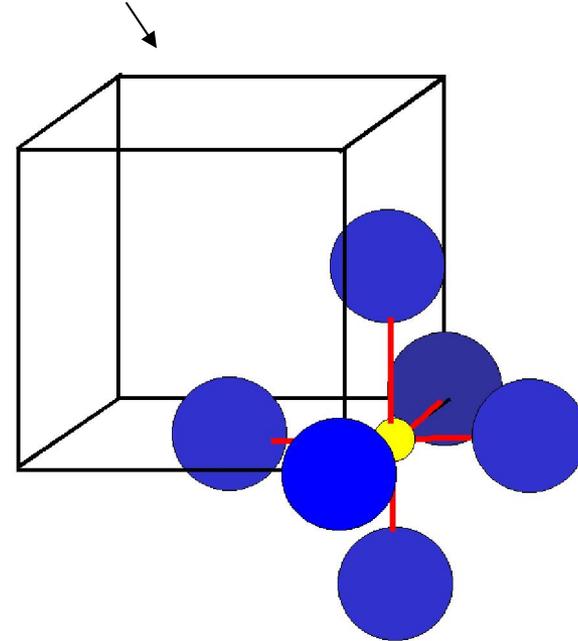


(I) Huecos octaédricos: 4 por celda unidad

1 en el centro de la celda + 3 en las aristas



Posición: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$



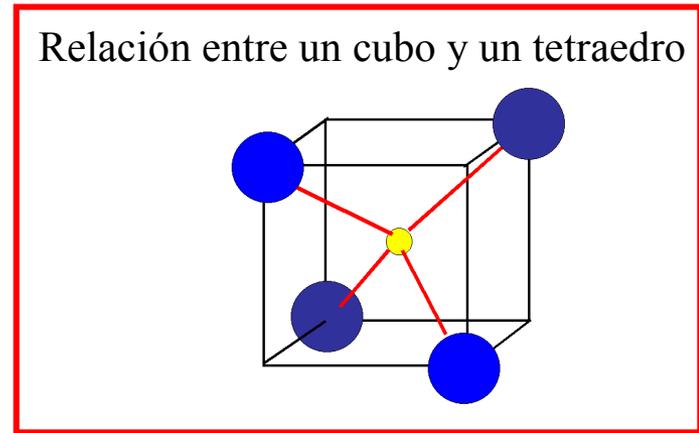
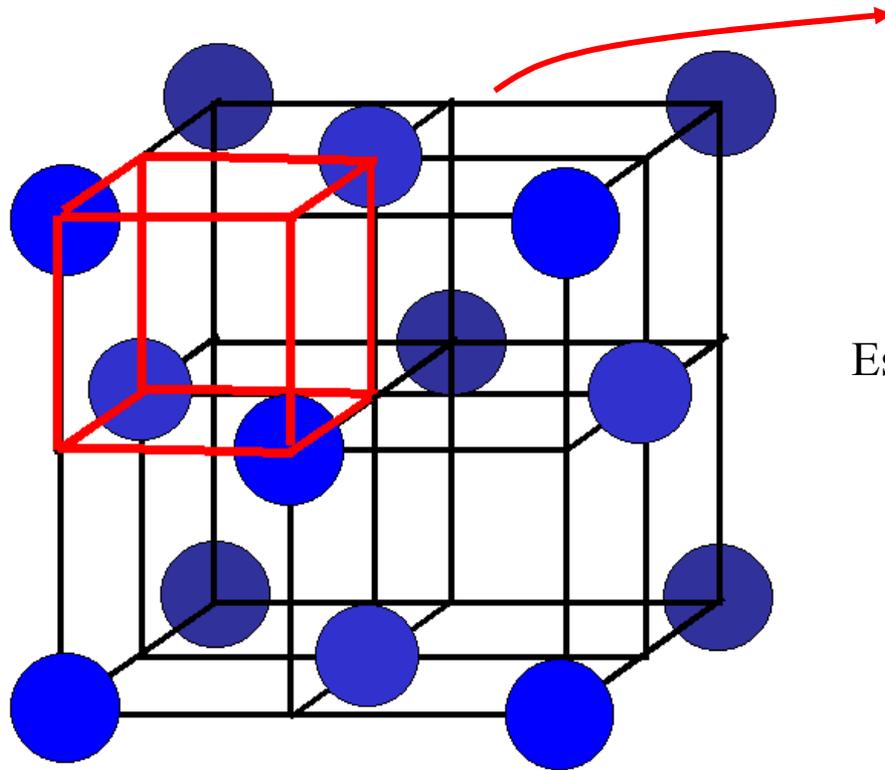
Posición $0, \frac{1}{2}, 0$ ($= 1, \frac{1}{2}, 0 = 0, 0, \frac{1}{2}$)

Es decir, las cuatro posiciones de los huecos O en una red FCC:

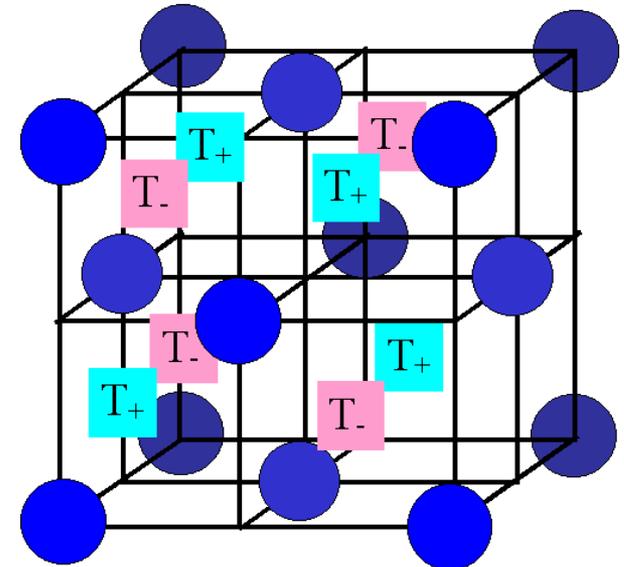
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} 0 0, \quad 0 \frac{1}{2} 0, \quad 0 0 \frac{1}{2}$

(II) Huecos tetraédricos: 8 por celda unidad

Para encontrarlos dividimos la celda unidad en 8 'minicubos' de la forma:



Es decir,



En el centro de cada cubo hay un hueco T



Resumiendo

En un empaquetamiento compacto (CCP o HCP) de N aniones existen N huecos octaédricos y $2N$ huecos tetraédricos susceptibles de ser ocupados por cationes.

NOTA: Distancias interatómicas (mínimas) en AB:

Distancia AB (A en Hueco Octaédrico):

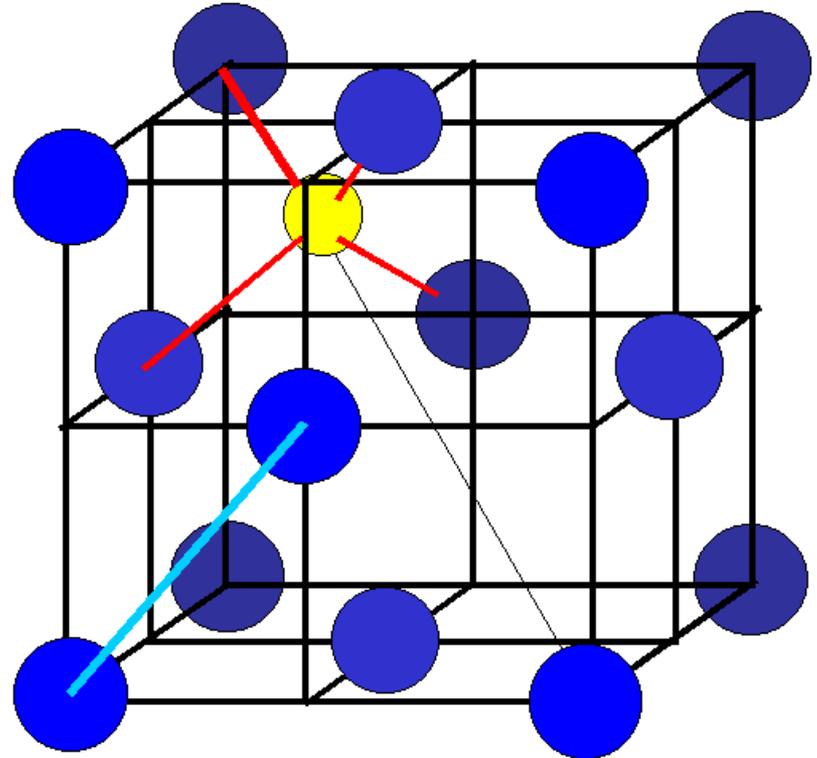
Media arista, i.e. $a/2$

Distancia AB (A en Hueco Tetraédrico):

$\frac{1}{4}$ de la diagonal del cubo
i.e. , $\frac{1}{4}$ de $a\sqrt{3}$

Distancia Anión-anión (B-B):

$\frac{1}{2}$ de la diagonal de la cara,
i.e., $\frac{1}{2}$ de $a\sqrt{2}$





Estructuras binarias derivadas de empaquetamientos compactos

Fórmula	Tipo y ocupacion de huecos	CCP	HCP
AB	Octaédrico (N)	Halita (NaCl)	NiAs
	Tetraédrico (N, T+ o T-)	Esfalerita (ZnS)	Wurtzita (ZnS)
A₂B (AB₂)	Tetraédrico (2N)	Fluorita (CaF ₂) Antifluorita (Na ₂ O)	No se conoce
A₃B	Octaédrico (N) + Tetraédrico (2N)	Li ₃ Bi	No se conoce
AB₂	Octaédrico (N/2, capas alternativamente llenas y vacias)	CdCl ₂	CdI ₂
	Octaédrico (N/2)	Anatasa (TiO ₂)	CaCl ₂ Rutilo (TiO ₂)
AB₃	Octaédrico (N/3, capas alternativa-mente 2/3 llenas y vacias)	YCl ₃	BiI ₃



Lo mismo pero en términos del tipo de hueco ocupado por el catión*

Estructuras derivadas de la ocupación de huecos octaédricos

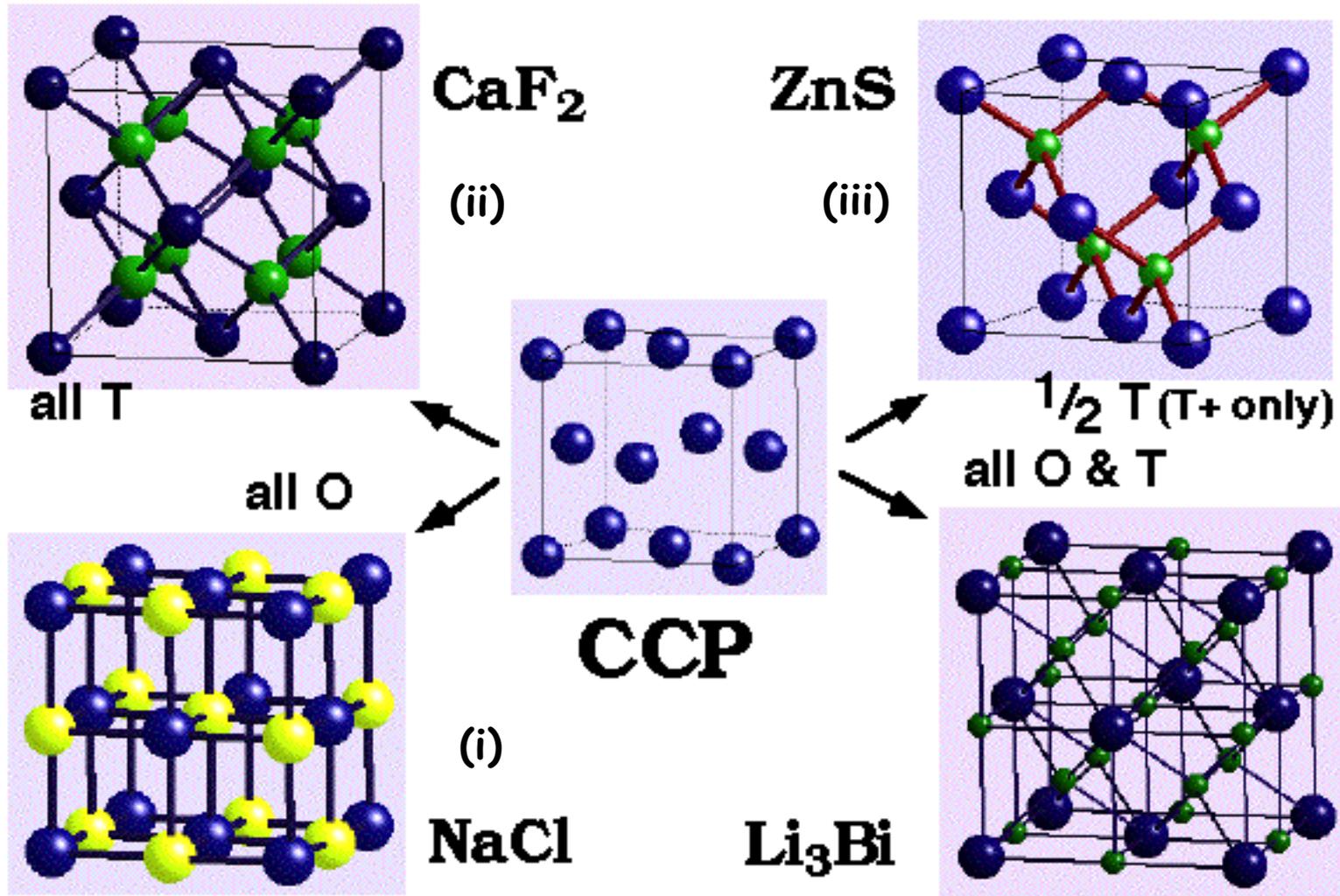
Structure	Fraction Holes Filled	Packing
NaCl	1	ccp
NiAs	1	hcp
CdCl ₂	1/2	ccp
CdI ₂	1/2	hcp
TiO ₂ [†]	1/2	hcp
Al ₂ O ₃	2/3	hcp

Estructuras derivadas de la ocupación de huecos tetraédricos

Structure	Fraction Holes Filled	Packing
Fluorite [‡]	1	ccp
Sphalerite	1/2	ccp
Wurtzite	1/2	hcp

* **OJO**, en la estructura fluorita es el catión el que forma la red compacta y el anión el que ocupa los huecos tetraédricos

A. Estructuras derivadas de CCP:



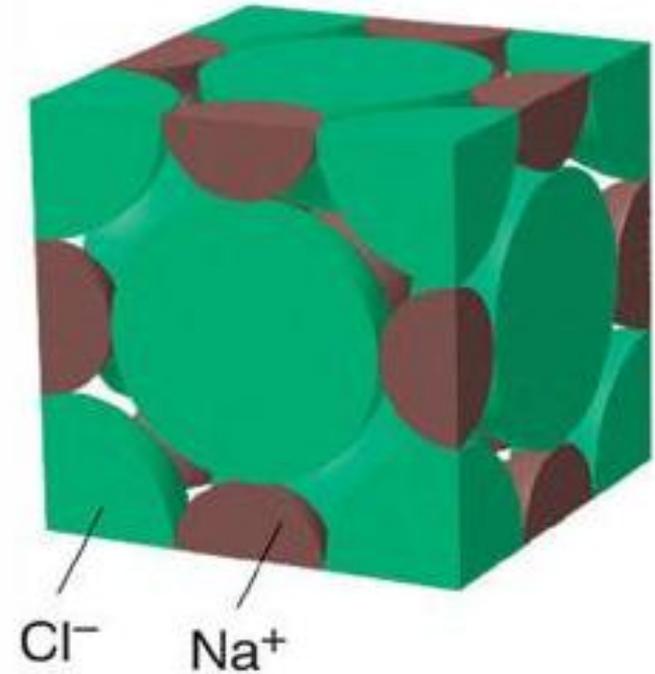
(i) Estructura tipo NaCl

CCP de iones Cl^- + iones Na^+ en todos los huecos octaédricos: estequiometría MX.

Red fcc: Cl (0, 0, 0); Na (0.5, 0, 0)

Z: 4 NaCl

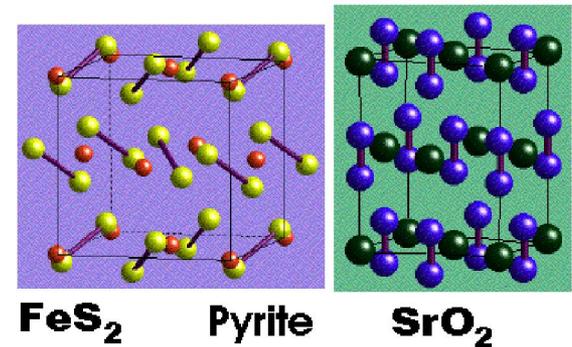
Coordinación: octaédrica (6:6)



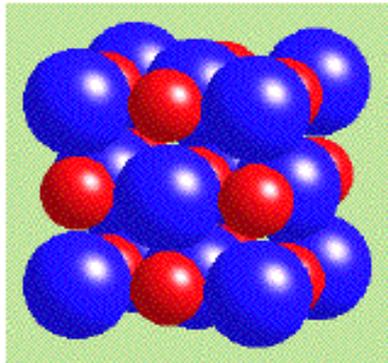
Compuestos con estructura tipo NaCl:

- o Haluros alcalinos (mayoría)
- o Óxidos (calcogenuros) de metales alcalinotérreos
- o Nitruros, carburos y haluros

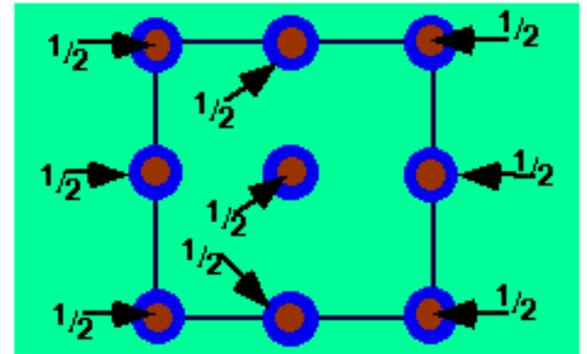
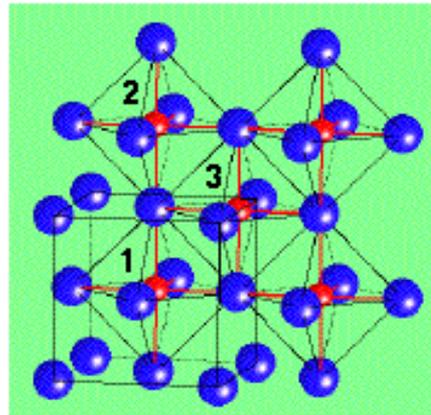
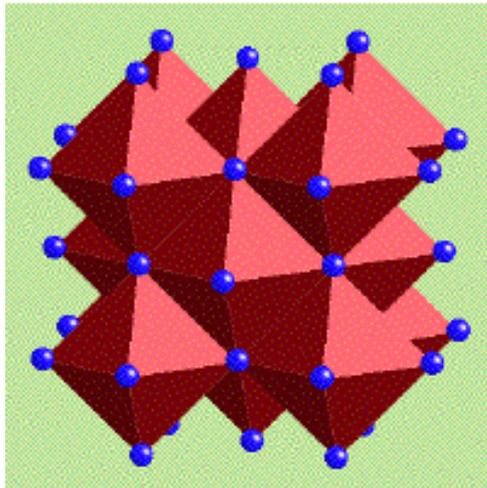
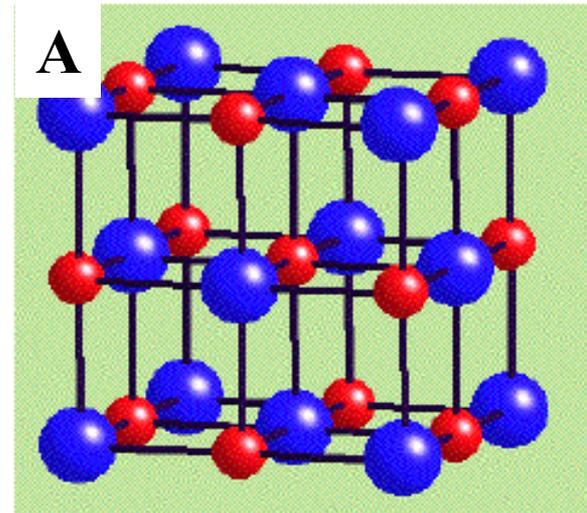
Estructuras relacionadas con aniones complejos: FeS_2 y SrO_2



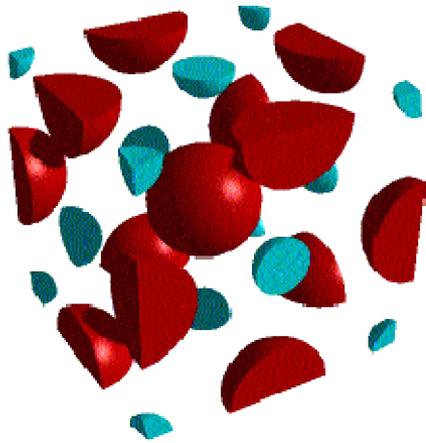
Otras representaciones de la estructura NaCl



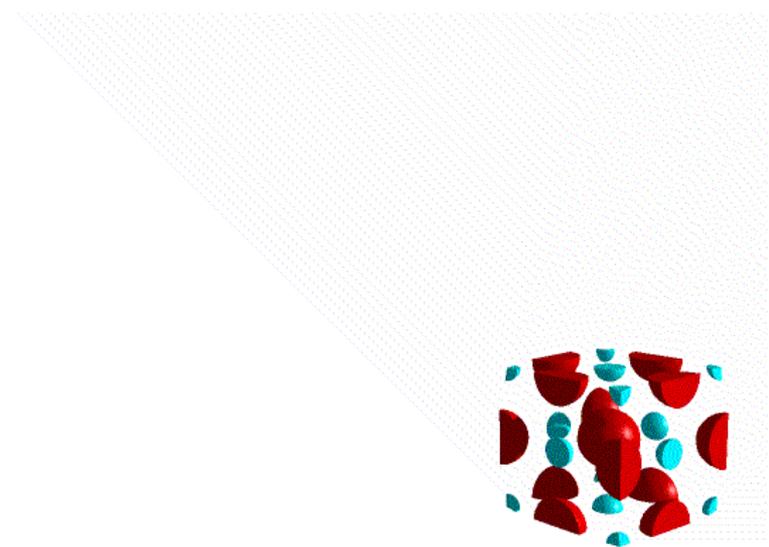
NaCl
Rock Salt
(*Halite*)



A La estructura NaCl se puede ver como dos redes FCC (una aniónica y otra catiónica) interpenetradas.



Celda unidad NaCl

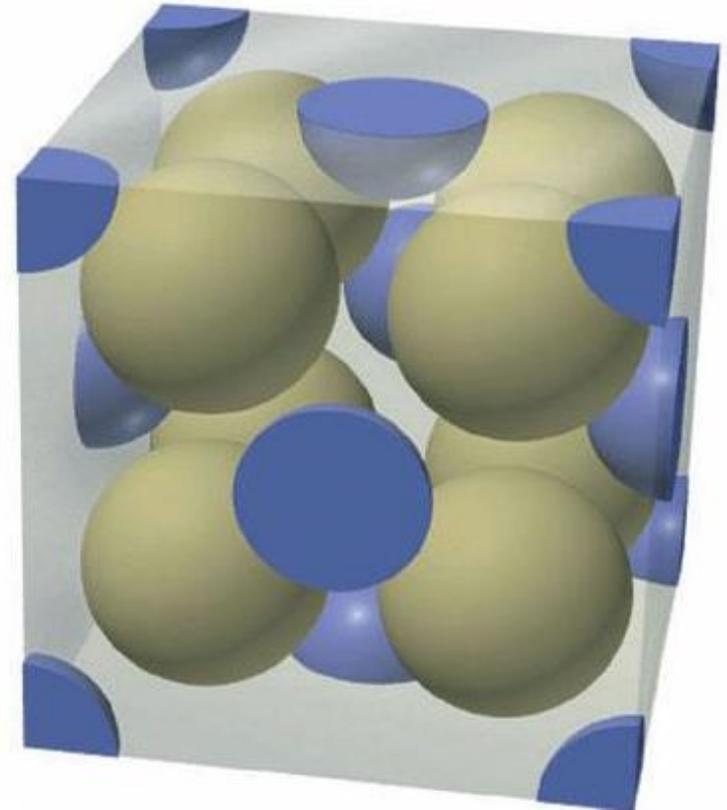


(ii) Estructura tipo Fluorita y AntiFluorita

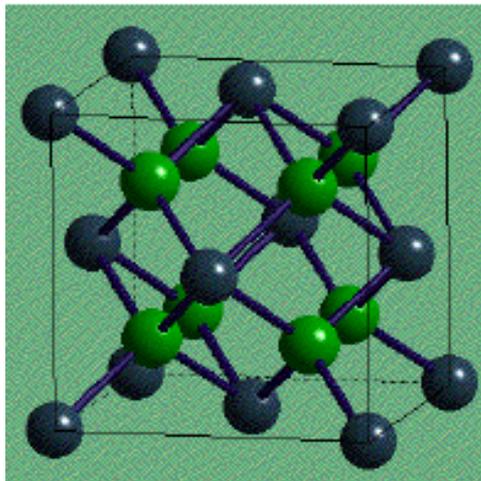
Fluorita (CaF_2) y Antifluorita (Na_2O)

CCP de iones Ca^{2+} (O^{2-}) + iones F^- (Na^+) en **todos los huecos tetraédricos**: estequiometría MX_2 (M_2X).

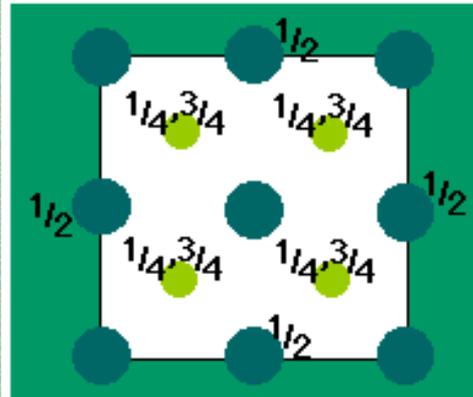
- Red fcc: Ca (0, 0, 0); 2 F (0.25, 0.25, 0.25) (0.75, 0.75, 0.75).
- **Z**: 4 CaF_2
- Coordinación: Ca (8, cúbica); F (4: Td).



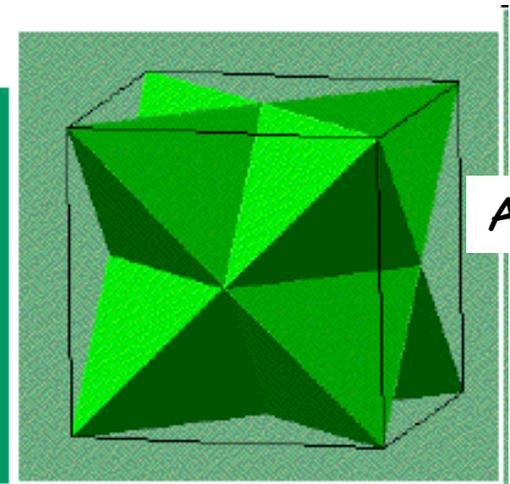
- Compuestos con estructura tipo CaF_2 :
 - Fluoruros de cationes divalentes voluminosos.
 - Óxidos de cationes tetravalentes.
- Compuestos con estructura tipo Na_2O :
 - Óxidos / calcogenuros de metales alcalinos.



Fluorite A-cell



Plan view

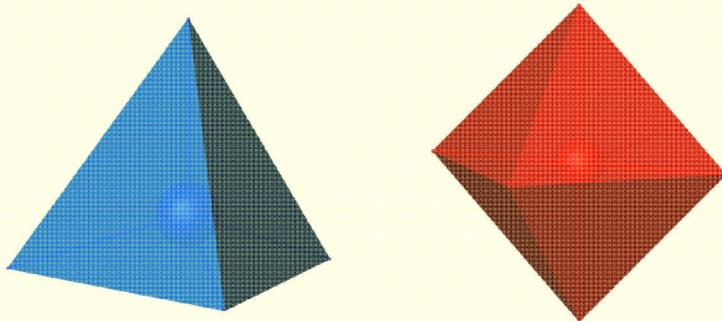


FCa_4 Tetrahedra

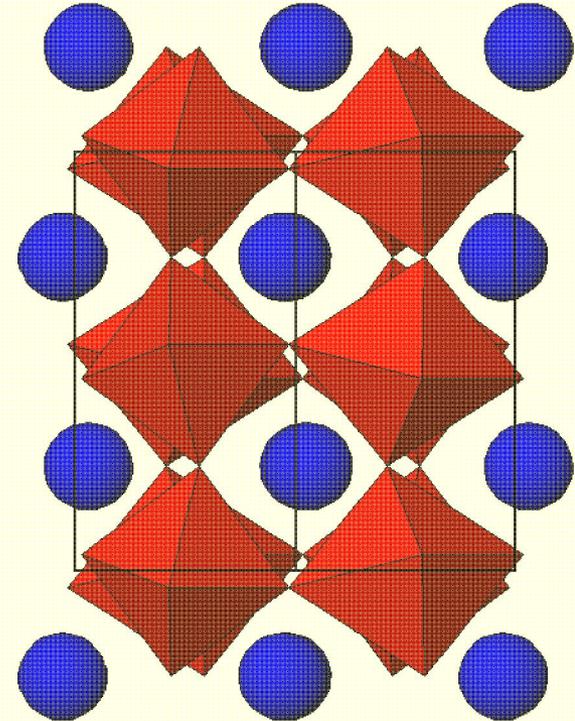
A: representación poliédrica de la estructura fluorita.

NOTA: Representación poliédrica de estructuras sólidas

- Describe las estructuras como si estuvieran formadas por diferentes poliedros que comparten vértices, aristas o caras. En el centro de cada poliedro se encuentra un catión) y los vértices es donde se hallan los aniones que forman su esfera de coordinación directa.
- Los poliedros más habituales: octaedros y tetraedros



Ejemplo



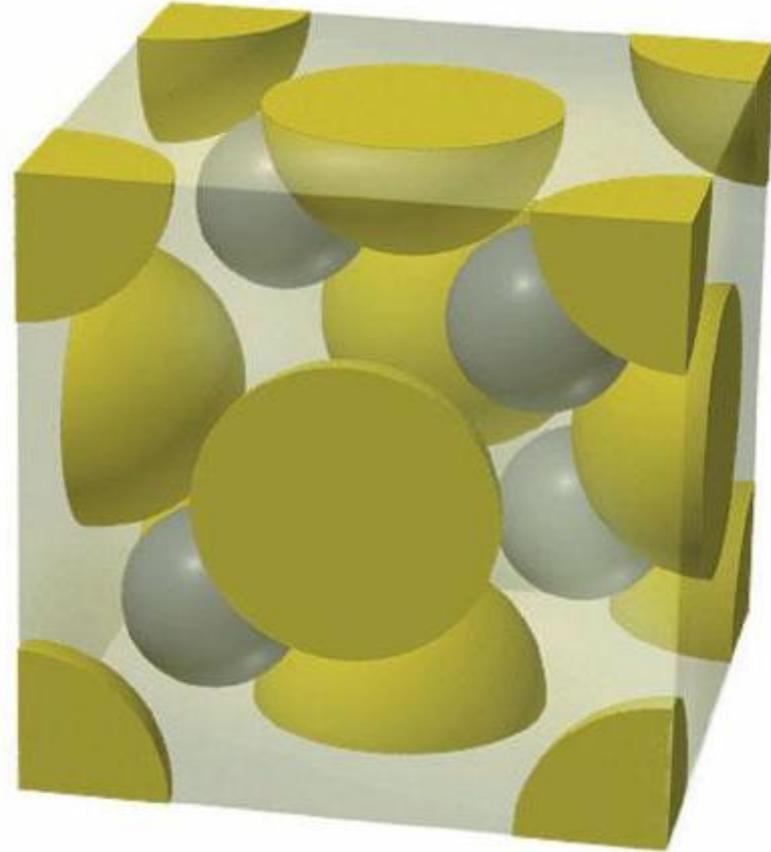
No tiene en cuenta el tipo de enlace.
 Fácil identificación de la coordinación de las distintas especies.
 Fácil identificación de huecos.
 Fácil identificación de distorsiones.

(iii) Estructura tipo ZnS (blenda de Zinc)

Blenda de cinc (ZnS) (Esfalerita)

CCP de iones S^{2-} + iones Zn^{2+} en la mitad de los huecos tetraédricos (sólo T^+ o T^-): estequiometría MX.

- Red fcc: S (0, 0, 0); Zn (0.25, 0.25, 0.25).
- **Z**: 4 ZnS
- Coordinación: tetraédrica (4:4).



Compuestos con estructura tipo ZnS:

Cationes polarizantes (Cu^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Ga^{3+} ...)
+ aniones polarizables (I^- , S^{2-} , P^{3-})

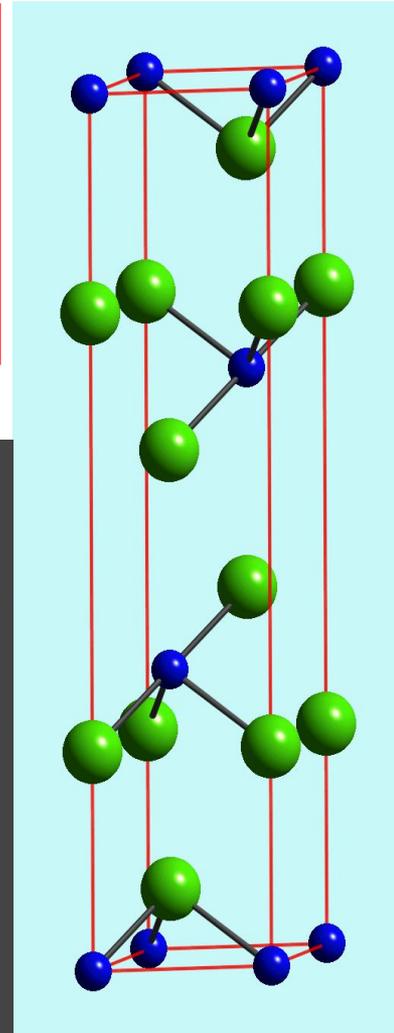
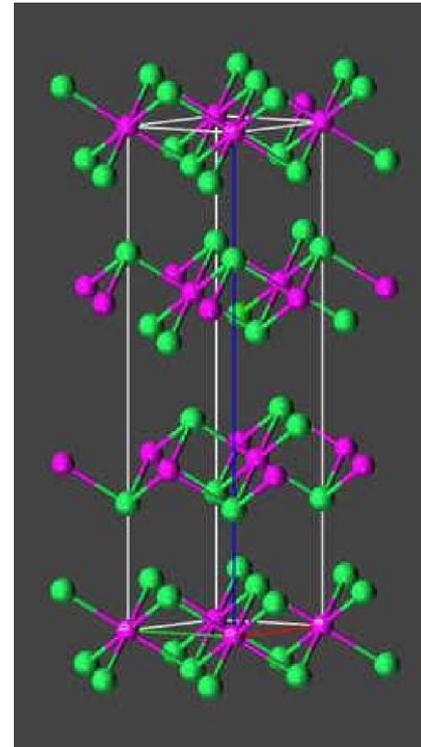
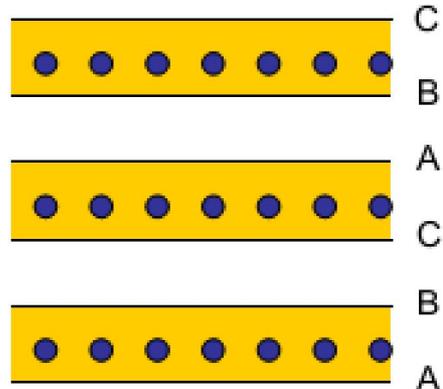
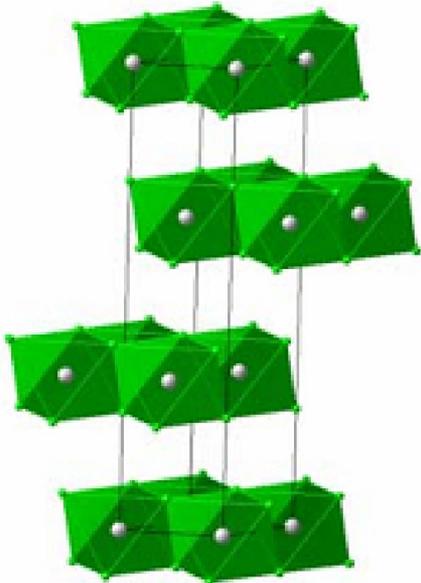
(iv) Estructura tipo CdCl_2

CP de iones Cl^- + iones Cd^{2+} en **huecos octaédricos de capas alternas**: estequiometría (MX_2).

- Red cúbica R: Cd (0, 0, 0); Cl ($2/3$, $1/3$, $1/12$).
- Z: 3 (CdCl_2)
- Coordinación: Cd (6: octaédrica) Cl (3: base piramidal).

Compuestos con estructura tipo CdCl_2 :

Cloruros de cationes polarizantes.
Disulfuros de cationes tetravalentes.



B. Estructuras derivadas de HCP

(i) Tipo Arseniuro de níquel (NiAs)

HCP de iones As^{3+} + iones Ni^{3+} en **todos los huecos octaédricos**: estequiometría MX.

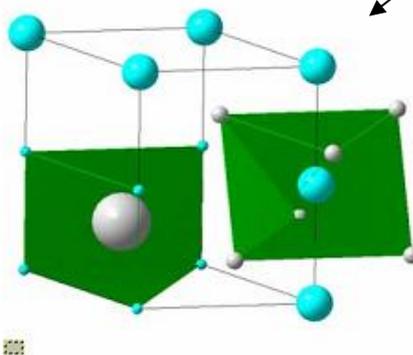
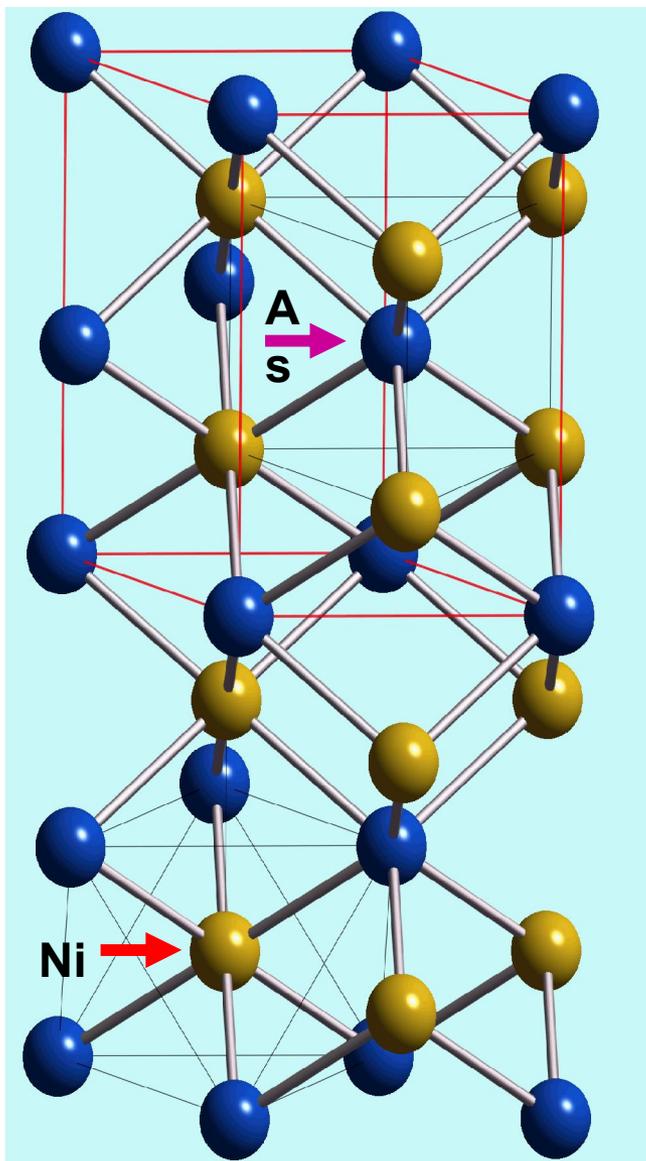
- Red hexagonal P:

2 As: (0, 0, 0) ((2/3, 1/3, 0.5);

2 Ni: (1/3, 2/3, 0.25) (1/3, 2/3, 0.75).

- Z: 2 NiAs

- Coordinación: Ni (6: octaédrica) As (6: prisma trigonal).



Compuestos con str. tipo NiAs:

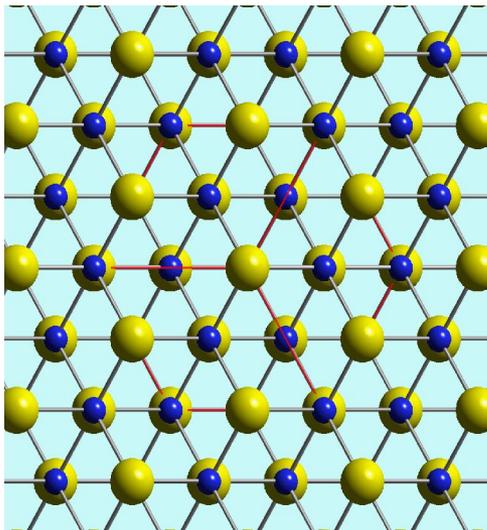
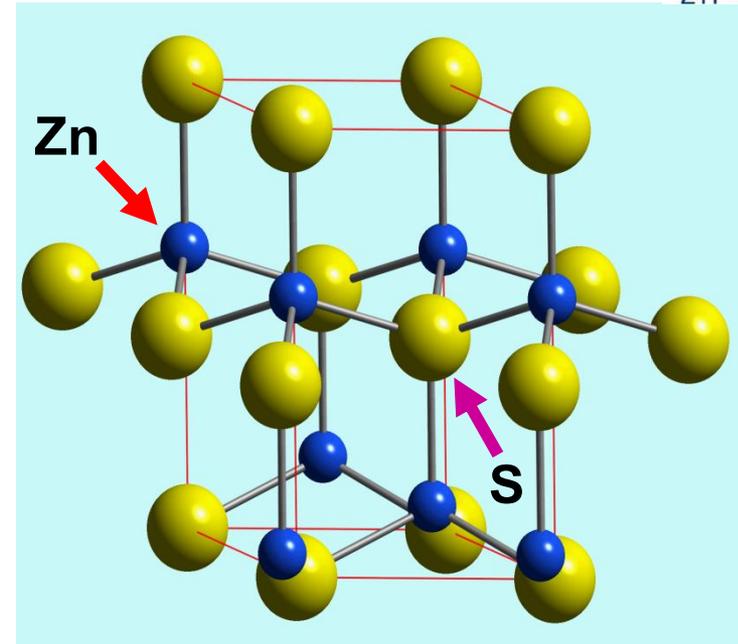
Calcogenuros y As, Sb y Bi de metales de transición.

(ii) Estructuras tipo ZnS (wurtzita)

Wurtzita (ZnS)

HCP de iones S^{2-} + iones Zn^{2+} en la **mitad de los huecos tetraédricos** (sólo T^+ o T^-): estequiometría MX.

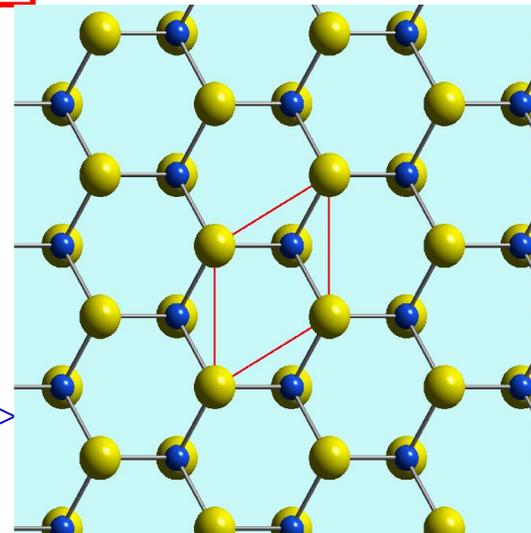
- Red hexagonal P:
 - 2 S: $(0, 0, 0)$ $((2/3, 1/3, 0.5))$;
 - 2 Zn: $(2/3, 1/3, 0.125)$ $(0, 0, 0.625)$.
- **Z:** 2 ZnS
- Coordinación: tetraédrica (4:4).



blenda [111]

direcciones de
empaquetamiento
compacto

wurtzita [001]



(iii) Estructura tipo CdI_2

Yoduro de cadmio (CdI_2)

HCP de iones I^- + iones Cd^{2+} en los huecos octaédricos de capas alternas
Estequiometría MX_2 .

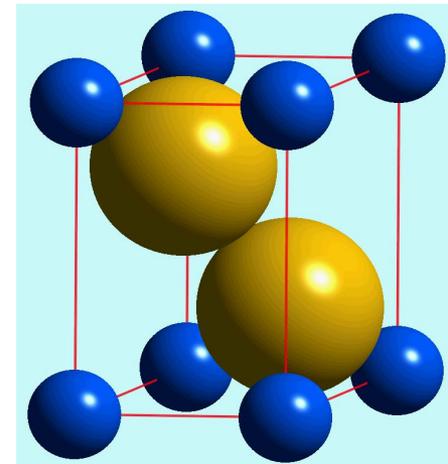
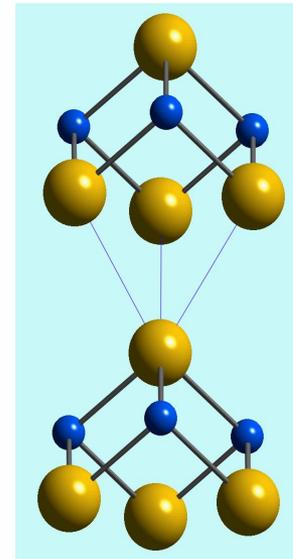
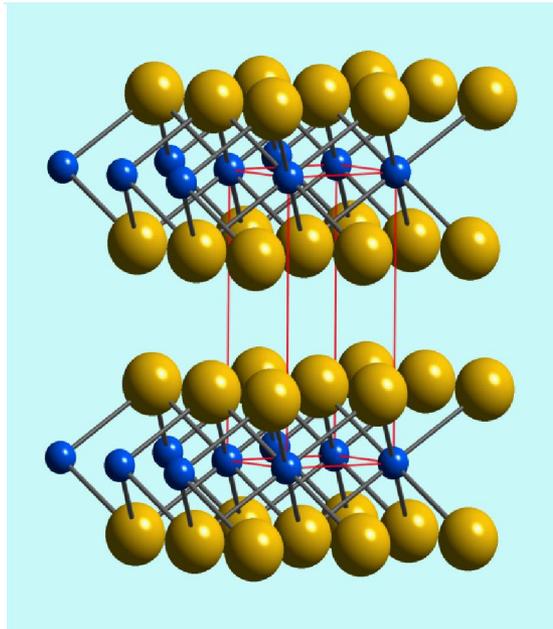
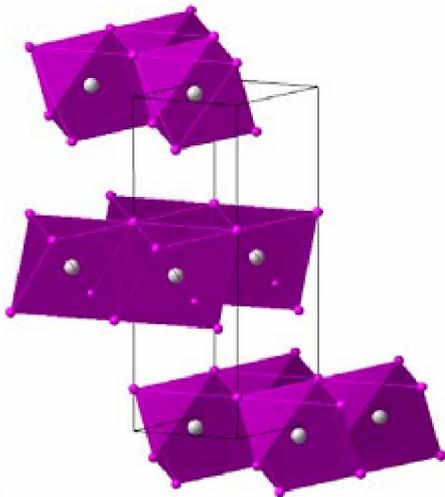
- Red hexagonal P: Cd: (0, 0, 0); I: (2/3, 1/3, 0.25).
- **Z**: 1 CdI_2
- Coordinación: Cd (6: octaédrica) I (3: base piramidal)

Compuestos con estructura tipo Cd_2I :

Ioduros, bromuros y cloruros de cationes polarizantes.

Dicalcogenuros de cationes tetravalentes.

CdI_2

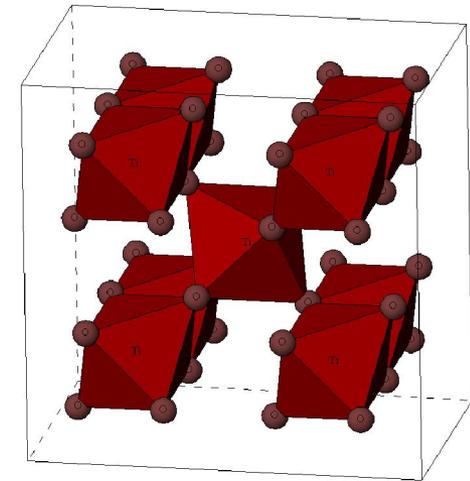
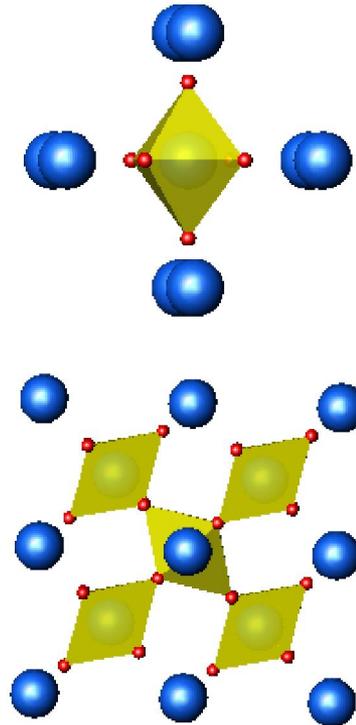
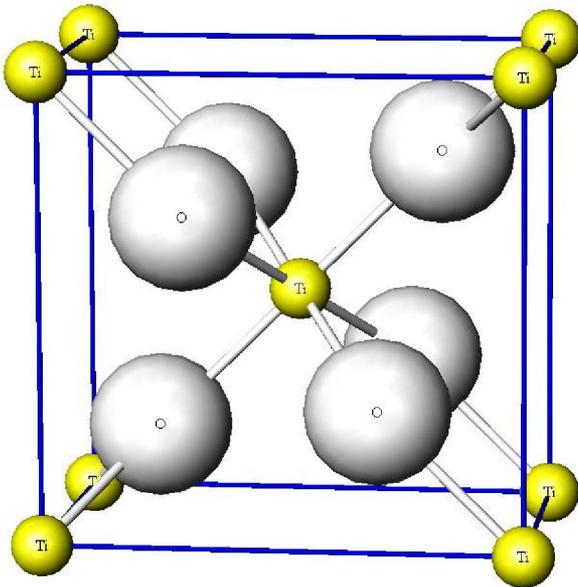


(iv) Estructura tipo rutilo TiO_2

Rutilo (TiO_2)

HCP distorsionada de iones O^{2-} + iones Ti^{4+} en la mitad de los huecos octaédricos
Estequiometría MX_2 .

- Red hexagonal P: Ti: (0, 0, 0); O: (0.3051, 0.3051, 0).
- **Z**: 2 TiO_2
- Coordinación: Cd (6: octaédrica) I (3: triangular plana)



Estructuras basadas en empaquetamientos no compactos

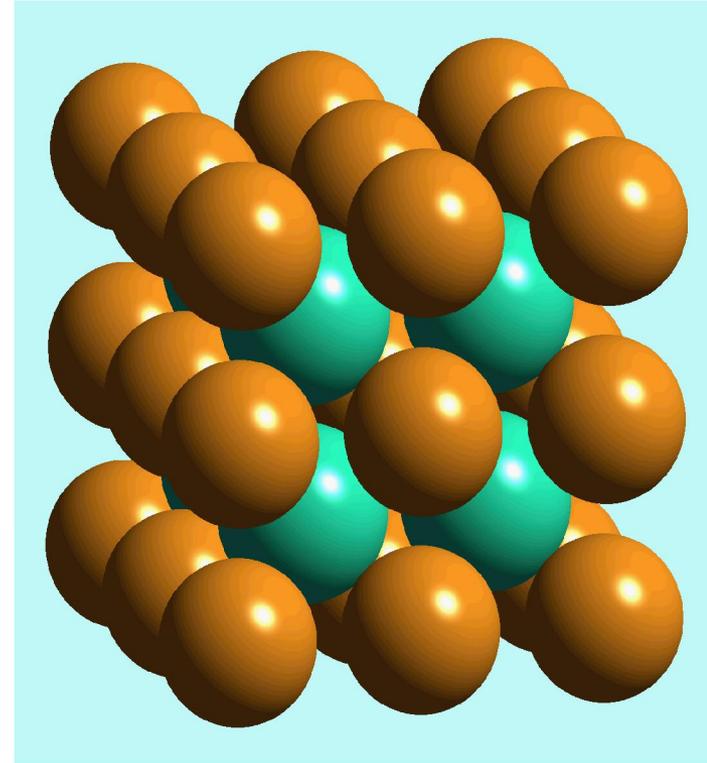
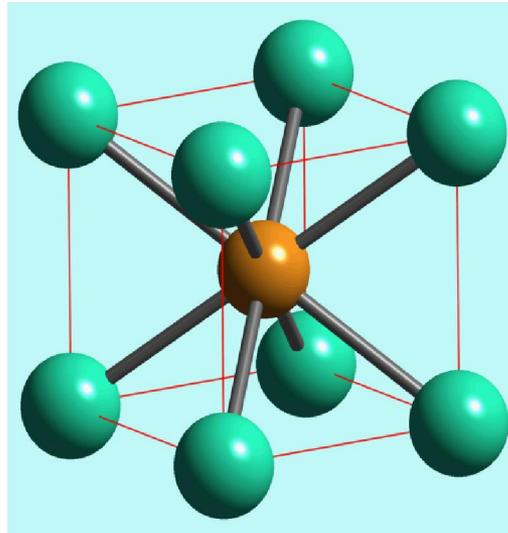
Cloruro de cesio (CsCl)

CSP de Cl^- + iones Cs^+ en los huecos cúbicos.

- Red cúbica P: Cl (0, 0, 0); Cs (0.5, 0.5, 0.5).
- Z: 1 CsCl
- Coordinación: cúbica (8:8).

Compuestos con estructura tipo CsCl:

Cloruros, bromuros y yoduros de cationes voluminosos



Derivada de cúbica simple (CSP)

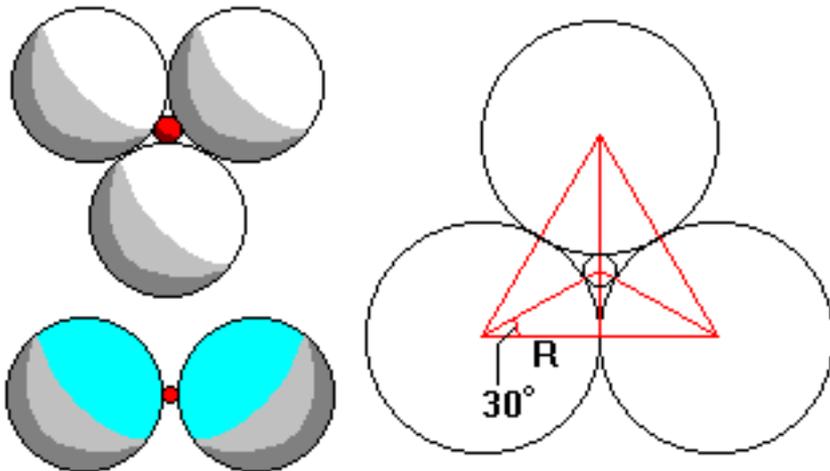
NOTA 1: Relación de radios y poliedro de coordinación

Cada catión se rodea del máximo número de aniones posible y viceversa, maximizando la energía reticular del cristal. El tamaño relativo de los iones va a ser determinante en la estructura adoptada, y viene parametrizado por la *relación de radios*

$$\frac{r^+}{r^-} < 1$$

ya que $r_+ < r_-$.

P. ej. que valor límite de r_+/r_- existe para que M y X puedan adoptar una hipotética estructura trigonal en 2D? Nota que el catión está siempre en contacto con el anión pero los aniones puede que no lo estén entre sí.



$$(r_M + r_X) \cos 30 = r_X$$

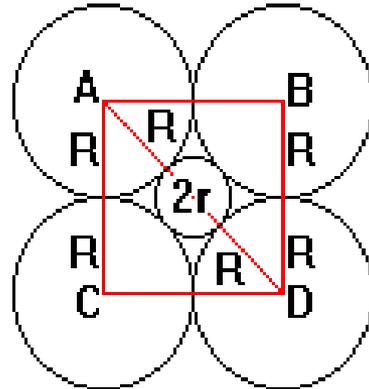
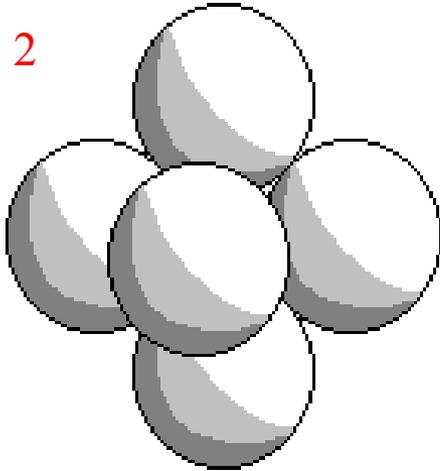
$$\left(1 + \frac{r_M}{r_X}\right) \frac{\sqrt{3}}{2} = 1$$

$$\frac{r_M}{r_X} = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 = 0.155$$

Ej. 2 Hueco Octaédrico

Ej.3 Hueco cúbico Estructura cúbica simple

Ej. 2

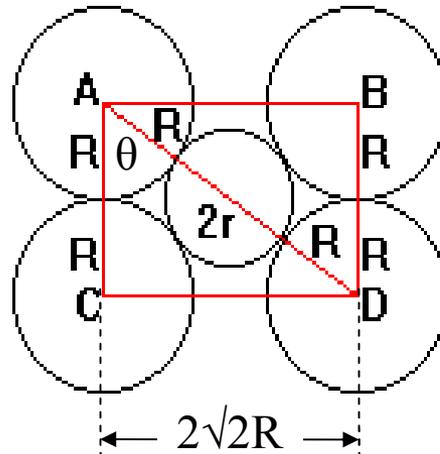
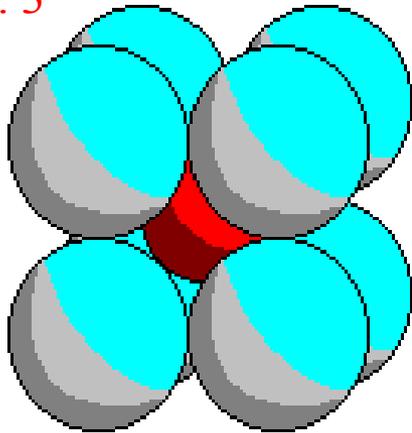


$$(r_M + r_X) \cos 45 = r_X$$

$$\left(1 + \frac{r_M}{r_X}\right) \frac{\sqrt{2}}{2} = 1$$

$$\frac{r_M}{r_X} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

Ej. 3



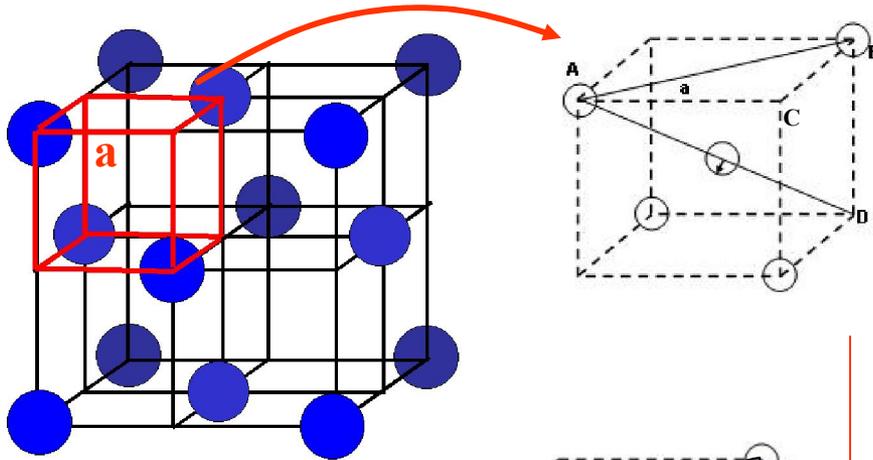
$$(r_M + r_X) \text{sen } 35.26 = r_X$$

$$\left(1 + \frac{r_M}{r_X}\right) \frac{1}{\sqrt{3}} = 1$$

$$\frac{r_M}{r_X} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

$$\theta = \arctan(2\sqrt{2}R/2R) = 54.736^\circ \rightarrow \text{complementario} = 35.26^\circ$$

Ejemplo 4, relación r⁺/r⁻ mínima para la ocupación de un hueco tetraédrico



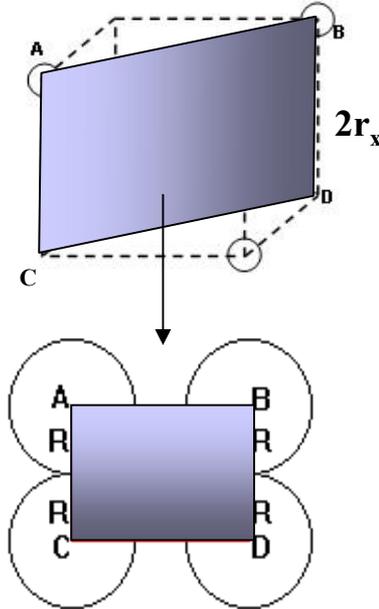
Alternativamente

$$(r_M + r_X) \cos 35.26 = r_X$$

$$\left(1 + \frac{r_M}{r_X}\right) \sqrt{\frac{2}{3}} = 1$$

$$\frac{r_M}{r_X} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0.225$$

$$\theta = \arctan(2 \sqrt{2}R/2R) = 54.736^\circ \rightarrow \text{complementario} = 35.26^\circ$$



$$AB = \sqrt{AC^2 + BC^2} = \sqrt{a^2 + a^2} = \sqrt{2}a$$

En el límite inferior, las esferas A y B están en contacto $\rightarrow AB = 2r_X$

$$\rightarrow r_X = \frac{\sqrt{2}}{2} a \quad (1)$$

$$AD = \sqrt{AB^2 + AB^2} = \sqrt{(\sqrt{2}a)^2 + a^2} = \sqrt{3}a$$

El catión y el anión siempre tienen que estar en contacto $\rightarrow AD = 2r_X + 2r_M$

$$r_X + r_M = \frac{\sqrt{3}}{2} a \quad (2)$$

Dividiendo (2) entre (1):

$$1 + \frac{r_M}{r_X} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \rightarrow \frac{r_M}{r_X} = 0.225$$

NOTA: $r_M = r^+$ y $r_X = r^-$

En gral., para distintos entornos del catión

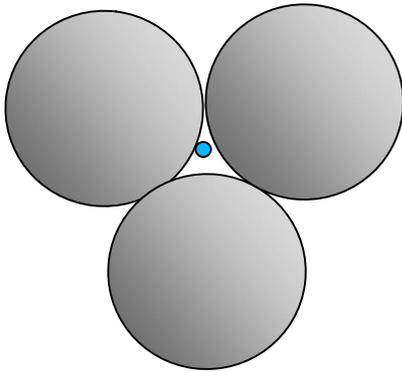
R+/R-	C.N.	Entorno
1.0	12	Hexagonal or Cubic Closest Packing
1.0 - 0.732	8	Cúbico
0.732 - 0.414	6	Octaédrico
0.414 - 0.225	4	Tetraédrico
0.225 - 0.155	3	Triangular
< 0.155	2	Linear



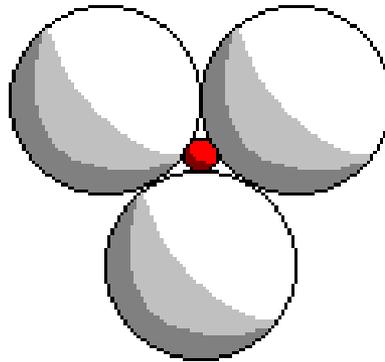
Por qué estos rangos?

Recordad: lo importante es que la esfera del catión esté en contacto con las esferas de los aniones en su esfera de coordinación.

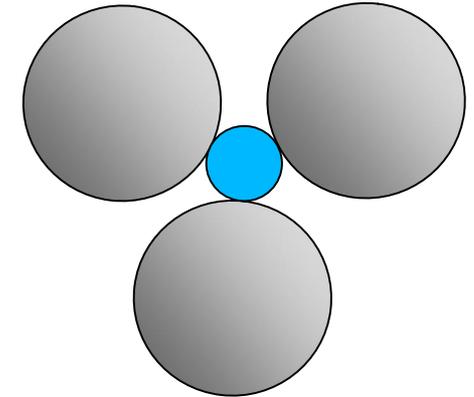
Ejemplo, coordinación trigonal



Inestable → M^+ no está en contacto con X^-



Estable → todas las esferas están contacto. Corresponde a la situación cuando el catión ocupa exactamente el hueco de la red compacta formando por el anión; i.e. $r^+/R^- = 0.155$



Estable → el catión sigue estando en contacto con los aniones de la esfera de coordinación pero los aniones ya no están en contacto (no importa). $r^+/R^- > 0.155$

Si seguimos aumentando el tamaño de M^+ , llega un momento (cuando $r^+/R^- = 0.255$) en que podemos añadir una cuarta esfera de anión de forma en que el catión esté también coordinado con él → llegamos a la coordinación tetrahédrica: la coordinación trigonal deja de ser la más estable porque aumentamos el número de aniones coordinados al catión.

Y lo mismo para cada rango definido en la diapositiva anterior.

III. Energía reticular (1)

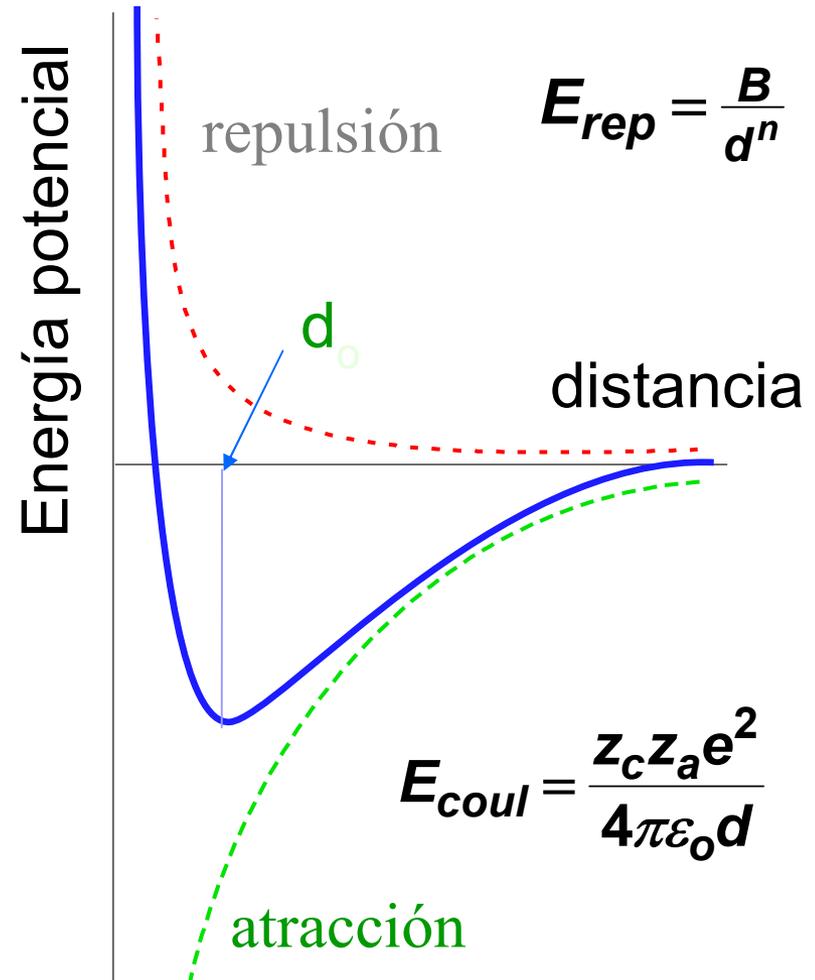
- La **energía reticular** se define como la energía **liberada** cuando los **iones gaseosos**, necesarios para la formación de **un mol** de producto, se aproximan desde el infinito hasta las posiciones que ocupan dentro de la red cristalina de dicho producto.

- Energía reticular de un **par iónico**:

$$U = E_{coul} + E_{rep} = \frac{z_c z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + \frac{B}{d^n}$$

- Mínimo de energía en la distancia de equilibrio d_0 :

$$U_0 = \frac{z_c z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$



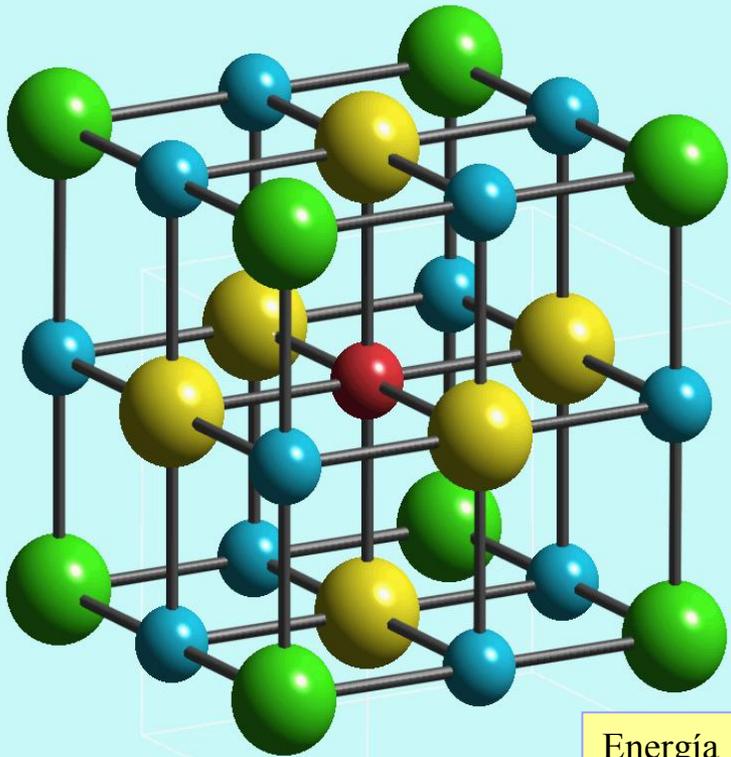
→ **OJO, no es puramente electrostático, sino QM**

Término de repulsión: n es el llamado **coeficiente de Born** ($5 < n < 12$). B es una constante que depende de las especies iónicas.

- Para determinar la energía reticular de un cristal hay que tener en cuenta todas las interacciones electrostáticas presentes (repulsiones y atracciones).

➔ Energía electrostática de un **ion** en un cristal (tipo NaCl)

$$E_{coul} = 6 \times \frac{z_c z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} + 12 \times \frac{z_c z_c e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0 \sqrt{2}} + 8 \times \frac{z_c z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0 \sqrt{3}} + 6 \times \frac{z_c z_a e^2}{8\pi\epsilon_0 d_0} + \dots$$



$$E_{coul} = \frac{zz'e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$$

A: constante de Madelung = 1.74758

$$E_{coul} = \frac{z_c z_a e^2 A}{4\pi\epsilon_0 d_0}$$

minimizando...

$$U_0 = \frac{z_c z_a e^2 A}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Energía reticular de un ion en un cristal
(**ECUACIÓN de BORN-MEYER**)

Constante de Madelung

Estequiometría MX

ZnS 1.63805 1.63805

NaCl 1.74756 1.74756

CsCl 1.76167 1.76167

Estequiometría MX₂

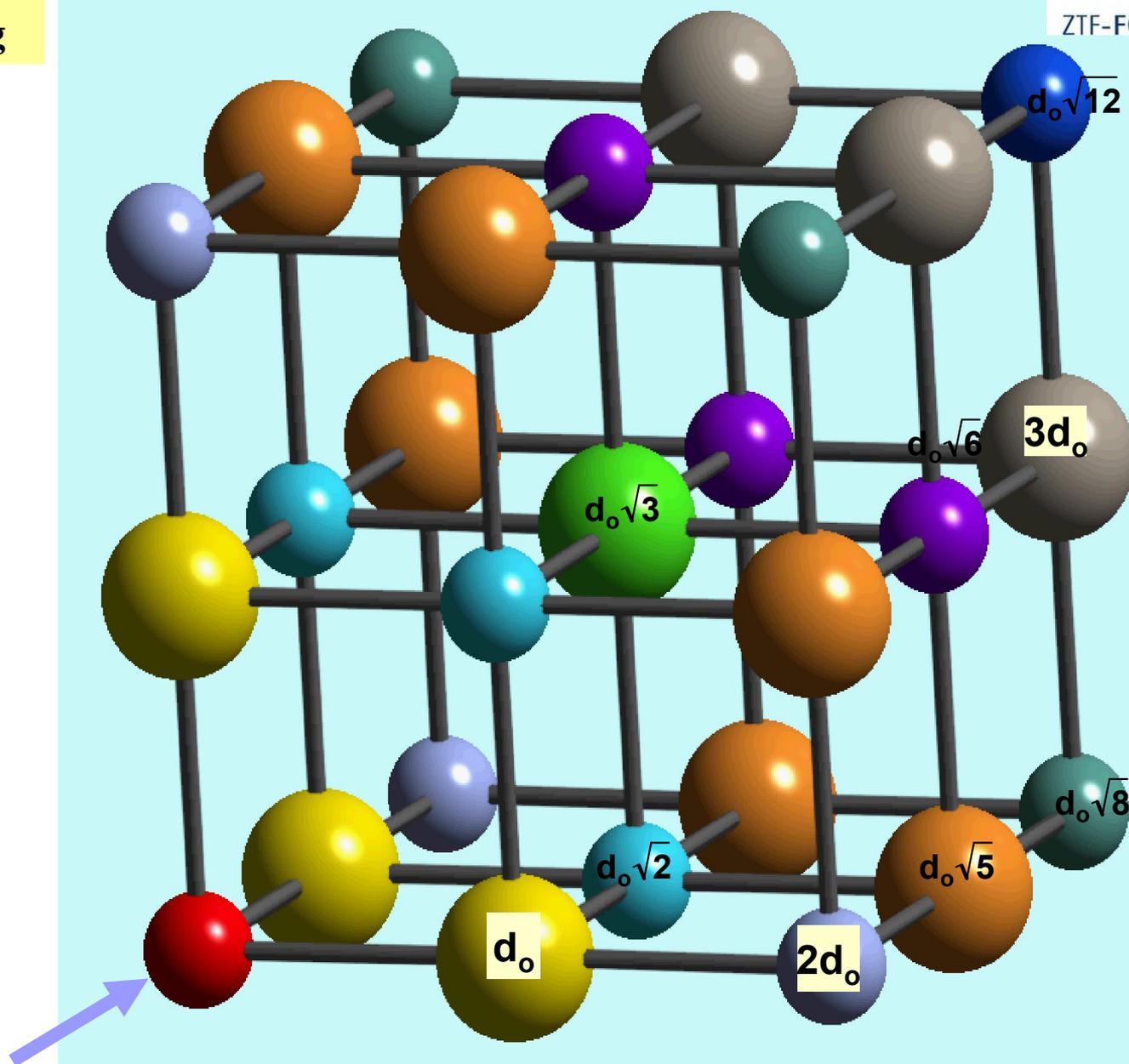
SiO₂ 2.201 1.467

TiO₂ 2.408 1.605

CaF₂ 2.51939 1.6796

Estequiometría M₂X₃

Al₂O₃ 4.1719 1.668



Ecuación de Born-Meyer

$$U_o = \frac{z_c z_a e^2 A}{4\pi\epsilon_o d_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

➔ Determinación de la energía de red en compuestos iónicos. Requiere únicamente el conocimiento de la estructura cristalina y de la distancia interiónica.

El **exponente de Born n** depende del tipo de ion, para iones grandes con densidades electrónicas relativamente altas los valores de n son generalmente grandes. Se suelen utilizar los valores aproximados propuestos por Pauling:

Exponente de Born, n	5	7	9	10	12	14
Nº cuántico principal, n	1	2	3	4	5	6
Electrones	2	10	18-28	36-46	57-78	86
Tipo de ion	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]	[Rn]

e.g. NaCl

$A = 1.74756$; $N = 6.023 \times 10^{23}$; $Z^+ = +1$; $Z^- = -1$; $e = 1.60210 \times 10^{-19}$ C ; $\epsilon_0 = 8.854185 \times 10^{-12}$ C²J⁻¹m⁻¹ ; $r_0 = 2.814 \times 10^{-10}$ m
($r[\text{Na}^+] + r[\text{Cl}^-] = 2.83 \times 10^{-10}$) ;

$n = 8$ (media de los valores de Na^+ y Cl^- , el valor experimental es de 9.1).

Con los datos anteriores se obtiene un valor de $U_o = -755$ kJ mol⁻¹, que puede ser comparado con el valor experimental de 770 kJ mol⁻¹.



NOTA 1: El factor más influyente en la ecuación de la energía reticular es la carga de los iones, Z^+Z^- .

Así, un material con iones divalentes tendrá una energía reticular cuatro veces superior que un cristal isoestructural con iones monovalentes (suponiendo distancias interiónicas iguales). Este efecto se pone en evidencia en el carácter más refractario de los óxidos de los metales alcalinotérreos (ej. CaO: $T_{\text{fus}} = 2572^\circ\text{C}$), frente a los haluros alcalinos (Ej. NaCl: $T_{\text{fus}} = 800^\circ\text{C}$).

NOTA 2: OJO !!!!, la interacción de repulsión no se refiere a la repulsión electrostática entre iones del mismo signo, que ya está contenida en el término coulombico. Es un término de origen mecano-cuántico que deriva de la repulsión entre nubes electrónicas que solapan.

IV. Energía reticular (2)

Ciclo de Born-Haber

- **PROB:** No es posible medir la energía reticular directamente.
- Se deduce a partir de un ciclo termodinámico (**Ley de Hess**).

Para un haluro MX:

1. Atomizar los elementos en estado estándar:

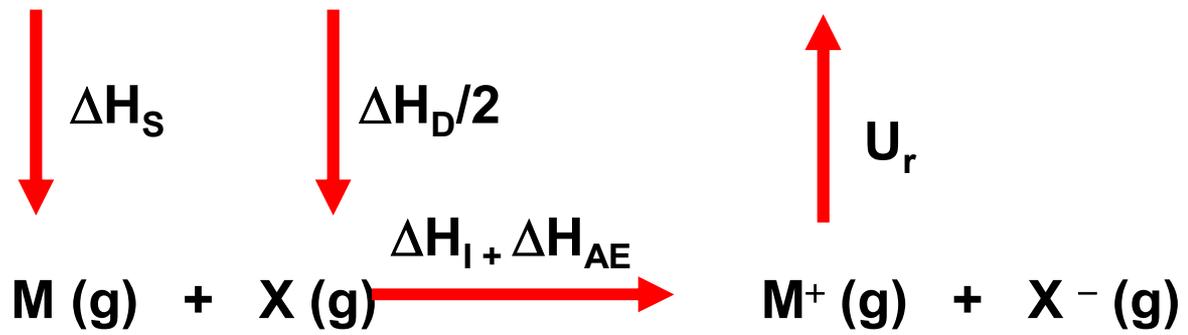
M(s)	\longrightarrow	M(g)	ΔH_S
X ₂ (g)	\longrightarrow	2 X (g)	ΔH_D

2. Ionizar los átomos gaseosos:

M(g)	\longrightarrow	M ⁺ (g) + e ⁻	DH _I
X(g) + e ⁻	\longrightarrow	X ⁻	DH _{AE}

3. Disponer los iones gaseosos en una red cristalina:

M ⁺ (g) + X ⁻ (g)	\longrightarrow	MX (s)	U _r
---	-------------------	--------	----------------



Valor **experimental** de la energía reticular

$$\Delta H_f = \Delta H_S + \frac{1}{2} \Delta H_D + \Delta H_I + \Delta H_{AE} + U_r \quad \longrightarrow \quad U_r = \Delta H_f - \left(\Delta H_S + \frac{1}{2} \Delta H_D + \Delta H_I + \Delta H_{AE} \right)$$

Utilidad del ciclo de Born-Haber

Además de para la determinación de las energías reticulares, los ciclos de Born-Haber pueden utilizarse para otros muy diversos fines:

1. Si todos los términos energéticos se han calculado independientemente, el ciclo puede servirnos para determinar la **autoconsistencia de los datos**.
2. Calcular afinidades electrónicas, que son difíciles de determinar experimentalmente.
3. **Estimar la posible estabilidad de un compuesto** desconocido. Podemos calcular el teórico valor de U_0 . Si ésta es grande y positiva es evidente que el compuesto es inestable frente a sus constituyentes y por tanto se explica que no se conozca. Si por el contrario U_0 es negativa, será interesante ver la forma de prepararlo bajo las condiciones adecuadas.
4. Las diferencias observadas entre las energías de red obtenidas por el ciclo de Born-Haber y las deducidas de los modelos teóricos, pueden ser utilizadas como evidencia de la existencia de importantes contribuciones covalentes al enlace.

Así, por ejemplo,

	U_{cal}	U_{B-H}	ΔU		U_{cal}	U_{B-H}	ΔU
NaF	914	915	1	AgF	920	953	33
NaCl	770	777	7	AgCl	832	903	71
NaBr	728	739	11	AgBr	815	895	80
NaI	680	692	12	AgI	777	882	105

La evolución se puede racionalizar en términos del creciente carácter covalente de la red al bajar en el grupo (y al comparar ambas series). En general., **hablamos de un compuesto AB primordialmente iónico si $\Delta\chi \geq 2$**



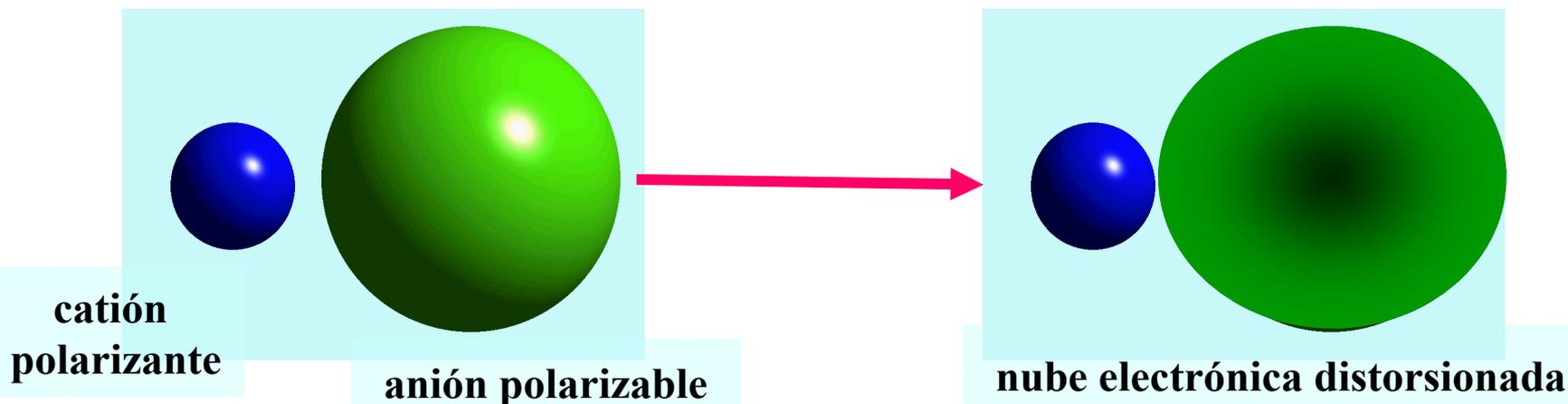
NOTA 2: Polarizabilidad. Reglas de Fajans

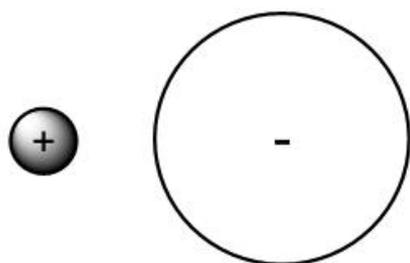
- Los compuestos iónicos presentan una **contribución covalente** considerable a su enlace cuando contienen cationes polarizantes.

Cationes polarizantes: son cationes capaces de distorsionar la nube electrónica del anión.

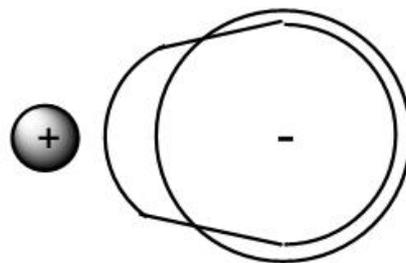
Reglas de Fajans

- Los cationes pequeños con carga elevada son muy **polarizantes**.
- Los aniones grandes con carga elevada son muy **polarizables**.
- La polarización se ve favorecida en cationes que no presentan estructura electrónica de gas noble: Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ ...

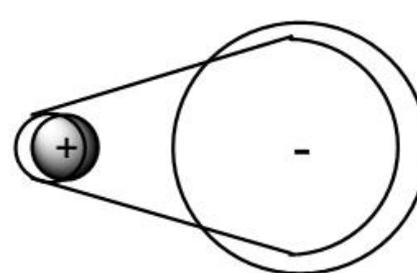




No polarization.
Idealized ionic
bond.



Anion is polarized.
(Cation may be slightly polarized.)
Some covalent character.



Anion and cation
are both polarized.
Covalent bond.

Fajans' Rules for the prediction of relative nonpolar character

<http://www.chem.uky.edu/courses/che514/Fajan.pdf>

1ª Regla. Efecto de la densidad de carga

Los cationes pequeños con carga elevada son muy **polarizantes**

Na⁺: n=+1
r=116 pm
r=24 C·mm⁻³

$$\rho(\text{Na}^+) = \frac{n \cdot e}{V} = \frac{1 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{\frac{4}{3} \pi (116 \cdot 10^{-9} \text{ mm})^3} = 24 \text{ C} \cdot \text{mm}^{-3}$$

Al³⁺: n=+3
r=364 C·mm⁻³

El Al³⁺ es mucho más polarizante que el Na⁺

especie	catión	r (C·mm ⁻³)	P. F. (°C)	estructura
MnO ₂	Mn ⁺²	84	1785	red cristalina iónica
Mn ₂ O ₇	Mn ⁺⁷	1240	liquido a T. amb	moléculas con enlace covalente

especie	catión	r _i	P. F. (°C)
NaCl	Na ⁺	1,02	800
CaCl ₂	Ca ⁺²	1,00	772
MgCl ₂	Mg ⁺²	0,72	712
GaCl ₃	Ga ⁺³	0,63	77,8

2ª Regla. Efecto del tamaño del anión

Los aniones grandes con carga elevada son muy **polarizables**

La polarización del anión aumenta las características covalentes de las sustancias iónicas

El Al^{+3} deforma de tal modo la nube del I^- que se forman moléculas de AlI_3 con uniones covalentes

	Radio anión (pm)	P.F. (°C)
AlF_3	F(117)	1290
AlI_3	I(206)	190

Los haluros de plata se vuelven progresivamente más insolubles conforme bajamos en el grupo



3^a Regla de Fajans

La polarización se ve favorecida en cationes que no presentan estructura electrónica de gas noble



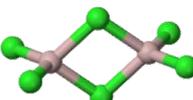
- Respecto de los Puntos de Fusión:
 - Los PF de KX son mayores (~300 °C) que los de AgX
 - Los PF de KX muestran una tendencia a la baja constante mientras que los de AgX están más dispersos
- Respecto de la solubilidad en agua
 - Los KX son solubles en agua mientras que los AgX son insolubles
 - El AgF es el único soluble en agua

	Punto de fusión (°C)	
ion	KX	AgX
F ⁻	857	435
Cl ⁻	772	455
Br ⁻	735	430
I ⁻	685	558

mayor grado de covalencia

Efectos de la Polarización

1. Punto de Fusión: Uno de los casos más claros del efecto de la covalencia resultante de la polarización de las nubes electrónicas puede ser observado en la evolución de los puntos de fusión de compuestos MX al variar M y X alternativamente:



	Z+	PF (°C)
NaCl	1 	800 
MgCl₂	2 	716
AlCl₃	3 	180



	r+ (pm)	PF (°C)
BeCl₂	41 	405 
MgCl₂	86 	714 
CaCl₂	114 	782 

	r- (pm)	PF (°C)
LiF	119 	845 
LiCl	167 	605
LiBr	182 	550
LiI	206 	449

	r+ (pm)	PF (°C)
NaCl	116	800 
AgCl	129	405 
CaCl₂	114	782 
HgCl₂	116	276 



Solubilidad en disolventes polares:

Obviamente disminuye al aumentar el carácter covalente. P.ej. En los haluros de Ag:

Compuesto	K _{so}	r ⁺ + r ⁻	r _{exp}	Δ
AgF	soluble	248	246	-2
AgCl	2 x 10 ⁻¹⁰	296	277	-19
AgBr	5 x 10 ⁻¹³	311	289	-22
AgI	8 x 10 ⁻¹⁷	320	281	-39

NOTA: la Tabla contiene información adicional: la distancia inter-iónica medida experimentalmente es sistemáticamente menor que la suma de los radios iónicos. Razón: los radios iónicos tabulados están medidos para compuestos muy iónicos. Al aumentar el carácter covalente, aumenta la polarización del anión por el catión → solapamiento de las nubes electrónicas.

AgF, que es completamente iónico, es soluble en agua. AgCl, menos iónico, solo se solubiliza en presencia de amoníaco como agente complejante. AgBr es sólo ligeramente soluble, y AgI es insoluble incluso en presencia de amoníaco.