

Capítol 6 – SÒLIDS IÒNICS

Un **sòlid iònic** és un cristall en el qual els ions de càrregues contràries es mantenen units per atraccions electrostàtiques. Els compostos iònics presenten una sèrie de característiques que els distingeix d'altres sòlids:

- Punts de fusió/ebullició moderadament elevats.
- Solubles en dissolvents polars (hi ha excepcions: el CaF_2 és insoluble en aigua).
- Baixa conductivitat elèctrica en estat sòlid però alta en estat líquid o dissolts en dissolvents polars (ions separats i mòbils).
- Estructures amb nombres de coordinació baixos (= menor densitat respecte els metalls).
- Relativament durs i rígids.

Aquestes propietats estan molt lligades a les característiques dels ions que conformen el sòlid: com més polaritzable sigui un catió, o més polaritzant sigui un anió, més petit és el caràcter iònic de l'enllaç i, per tant, menys intenses són aquestes propietats.

○ Caràcter polaritzant i polaritzabilitat:

Un catió té més **caràcter polaritzant** quan la relació $\left(\frac{\text{càrrega}}{\text{radi}}\right)_{\text{catió}}$ és més gran, és a dir, quan és més petit i té una major càrrega.

Un anió és més **polaritzable** com més gran sigui el seu radi iònic.

Si augmenta una o qualsevol d'aquestes dues propietats en els ions del sòlid, el caràcter iònic d'aquest disminuirà i, per tant, augmentarà la covalència de l'enllaç, disminuirà la dimensionalitat de l'estructura, la solubilitat del compost en aigua i, en funció del sòlid del que parlem, el seu punt de fusió/ebullició.

Les **regles de Fajans** ens permeten determinar, de manera aproximada, el caràcter covalent d'un enllaç iònic:

- 1) Com més polaritzant sigui el catió, major serà el caràcter covalent de l'enllaç (radi iònic petit i càrrega gran)
- 2) Com més polaritzable sigui l'anió, major serà el caràcter covalent de l'enllaç (radi iònic i càrrega elevada)
- 3) La polarització de l'enllaç i, per tant, el caràcter covalent, augmenta quan el catió no té configuració de gas noble (cations dels metalls de transició, grups 3-12). Els cations amb configuració electrònica d^{10} són especialment polaritzants perquè són més petits (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+})

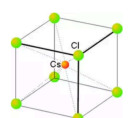
○ Estructures de sòlids iònics binaris:

Les estructures dels sòlids iònics deriven de l'empaquetament d'esferes rígides. En funció del tan per cent d'ocupació i del tipus de buits que s'ocupin, els sòlids tindran diferents estequiometries i estructures (dimensionalitat), ja que com menor és l'ocupació, menor és el caràcter iònic del sòlid. L'ió més voluminós serà el que formi l'empaquetament i, per N esferes empaquetades, obtindrem 2N buits tetraèdrics i N d'octaèdrics.

Hi ha diferents estructures iòniques que s'utilitzen com a model perquè són característiques d'un gran nombre de sòlids iònics. S'anomenen **estructures tipus**.

- 1) **Estructura tipus CsCl:** és poc comú i es dona quan està formada per ions amb radis grans i similars. Els anions s'empaqueten en una cel·la cúbica simple (als vèrtexs) mentre que el catió està al centre del cub. El nombre de coordinació, tant del catió com l'anió, és 8.

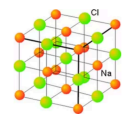
$$0.731 < \text{relació de radis} < 1.00$$



- 2) **Estructura tipus NaCl:** els anions (o el catió si té un radi iònic major) s'empaqueten de manera cúbica compacta (centrada a les cares) mentre que els cations (o l'anió si té un radi iònic menor) ocupen el

100% dels buits octaèdrics. L'ió que s'empaqueta ocupa els vèrtexs i les cares del cub i el de signe contrari els centres de les arestes i el centre del cub. L'estructura presenta coordinació (6,6) ($NC_{\text{catió}}$, $NC_{\text{anió}}$) Aquesta estructura l'adopten la majoria dels halurs alcalins, el CsF i els òxids de Mg, Ca, Sr, Ba i Cd. Tots els compostos que tinguin aquesta estructura tipus tindran una estequiometria AB, 1:1.

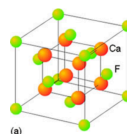
$$0.414 < \text{relació de radis} < 0.731$$



- 3) **Estructura tipus NiAs:** l'empaquetament de l'ió més gran (As^{3-}) és hexagonal compacte i l'ió més petit (Ni^{3+}) està ocupant el 100% dels buits octaèdrics. Aquest tipus d'estructura l'adopten els metalls de transició amb calcògens: Ti+(S,Se,Te); Cr+(S,Se,Te,Sb); Ni+(S,Se,Te,As,Sb,Sn). Tots els compostos que tinguin aquesta estructura tipus tindran una estequiometria AB, 1:1.

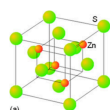
- 4) **Estructura tipus CaF_2 (fluorita):** consisteix en un empaquetament cúbic centrat a les cares del catió (sempre serà l'ió més gran en aquest tipus d'empaquetament) en el que l'anió ocupa el 100% dels buits tetraèdrics. L'estructura presenta una coordinació (8,4), els anions estan envoltats de 4 cations i els cations de 8 anions. Per això l'estequiometria de qualsevol compost amb aquesta estructura serà de 1:2, AB_2 . Aquest tipus d'estructura la presenten els fluorurs de Ca, Sr, Cd, Hg(II), Pb(II).

$$0.414 < \text{relació de radis} < 0.731$$



L'**estructura antifuorita** presenta una disposició de cations i anions inversa al de la *fluorita*. S'empaqueta l'anió i els cations estan al 100% dels buits tetraèdrics. Es dona quan el radi iònic de l'anió és més gran que el del catió.

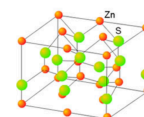
- 5) **Estructura tipus ZnS (blenda i wurtzita):** el ZnS cristal·litza en dues formes polimòrfiques, la blenda i la wurtzita. La blenda es basa en un empaquetament dels anions del tipus cúbic centrat a les cares en què els cations ocupen el 50% dels buits tetraèdrics. La wurtzita consisteix en un empaquetament hexagonal compacte dels anions en què els cations ocupen el 50% dels buits tetraèdrics. Aquest tipus d'estructures són característiques de compostos amb menys caràcter iònic. El catió Zn^{2+} té configuració electrònica d^{10} i, per tant, és especialment polaritzant i fa enllaços amb major caràcter covalent i menor de iònic. És per això que aquestes sals seran menys solubles en aigua. Les dues estructures presenten una coordinació (4,4) i la poden adoptar els òxids i sulfurs dels metalls divalents com el Be, Zn, Mn, Cd i Hg. L'estequiometria serà 1:1.
En aquest tipus d'estructures la disposició serà: anions empaquetats / $\frac{1}{2}$ ocupació buits / anions empaquetats / $\frac{1}{2}$ ocupació buits /..



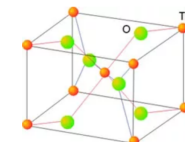
blenda

$$0.225 < \text{relació de radis} < 0.414$$

wurtzita



- 6) **Estructura tipus TiO_2 (rutilo):** els anions s'empaqueten de manera hexagonal compacta i els cations ocupen el 50% dels buits octaèdrics. L'estructura presenta una coordinació (6,3), un catió està envoltat de 6 anions i un anió de 3 cations. En el TiO_2 el catió està oxidat al màxim (+4) i per això l'enllaç entre aquest i l'anió no serà 100% iònic. Aquesta estructura la presenten el SnO_2 , MnO_2 , WO_2 , MgF_2 , NiF_2 ...



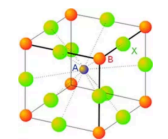
Empaquetament	Ocupació als buits	Estructura tipus
FCC	100% buits octaèdrics	NaCl
	100% buits tetraèdrics	CaF ₂
	50% buits tetraèdrics	ZnS (<i>blenda</i>)
HCC	100% buits octaèdrics	NiAs
	50% buits octaèdrics	TiO ₂
	50% buits tetraèdrics	ZnS (<i>wurtzita</i>)

○ Estructures de sòlids iònics ternaris:

Els sòlids iònics ternaris són aquells que contenen més de dos tipus de ions. No sempre és fàcil identificar-los: la magnetita, el Fe₃O₄, a primera vista sembla un sòlid iònic binari, però no és possible que l'oxigen tingui un nombre d'oxidació igual a -3 i el ferro +4. En aquest sòlid hi ha dos cations: Fe²⁺ i Fe³⁺, amb diferents radis iònics i càrregues (FeO + Fe₂O₃ = Fe₃O₄).

Els sòlids iònics ternaris també tenen estructures tipus:

- 1) **Estructura tipus Perovskita:** és l'estructura tipus de molts sòlids de composició ABX₃ (A i B = cations, X = anió). Idealment, l'estructura de la perovskita és cúbica amb el catió A ocupant el centre del cub, envoltat de 12 àtoms d'X i amb els àtoms B ocupant els vèrtexs del cub envoltats per 6 àtoms d'X (NC(A) = 12 i NC(B) = 6). Aquesta estructura es dona quan el radi iònic d'A és molt més gran que el radi iònic de B i, per tant, A^{a+} és molt més voluminós que B^{b+}. Alguns dels sòlids que la presenten són: CaTiO₃, BaTiO₃, SrTiO₃, SrSnO₃.

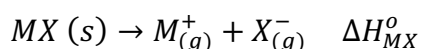


- 2) **Estructura tipus Espineles:** és l'estructura tipus de molts sòlids de composició AB₂O₄. En aquesta estructura, a diferència de l'anterior, els radis dels cations no són tan exageradament diferents. L'O²⁻ s'empaqueta de manera cúbica compacte mentre que els cations A²⁺ ocupen un 1/8 dels buits tetraèdrics i els B³⁺ un 1/2 dels buits octaèdrics, per r_A < r_B. Si els radis d'A i B fossin molt similars, tindríem el que anomenem *espineles inverses*, en què A/B ocupa 1/2 dels buits tetraèdrics i B/A 1/2 dels buits octaèdrics. El nombre de coordinació d'A és 4 i el de B 6. Alguns sòlids que presenten l'estructura tipus *espínela* són: MgAl₂O₄, FeAl₂O₄.

A la cel·la hi ha 8 unitats AB₂O₄, 32 Os empaquetades FCC, 8 As en buits tetraèdrics i 16 Bs en buits octaèdrics.

○ Entalpia de xarxa:

L'**entalpia de xarxa** o **energia reticular** és l'energia necessària per separar completament 1 mol del cristall iònic en els seus ions en fase gas. També es pot veure com l'energia que es desprèn en la formació d'un mol d'un compost iònic a partir dels ions que el foment en estat gasós i a una distància infinita.



Aquest paràmetre depèn de l'estequiometria del sòlid, que alhora depèn de les característiques del catió i de l'anió, i de la seva estructura (3D, 2D o 1D) i l'ocupació dels buits (% i tipus).

L'entalpia de xarxa és calcula mitjançant l'equació de Born-Mayer, on A és la constant de Madelung, que és igual en sòlids amb la mateixa estructura tipus, N_A el nombre d'Avogadro, Z la càrrega dels ions, e la càrrega

d'un electró ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C), d_{MX} la suma entre el radi del catió i de l'anió i d un paràmetre que assumirem que sempre és 34.5pm:

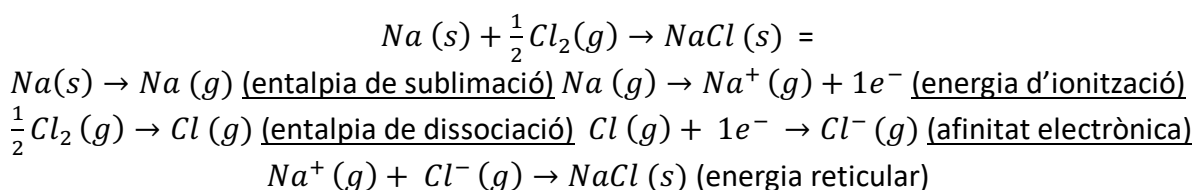
$$\Delta H_{MX}^o = \frac{AN_A(Z^+)(Z^-)e^2}{4\pi\epsilon_o} \left(1 - \frac{d}{d_{MX}}\right)$$

Per sòlids amb el mateix tipus d'estructura podem simplificar l'equació i d'aquesta manera comparar quin sòlid tindrà l'entalpia de xarxa més gran a partir de la càrrega dels seus ions i de la suma dels seus radis. Cal tenir en compte que el numerador (la càrrega), té més pes que el denominador (la suma de radis):

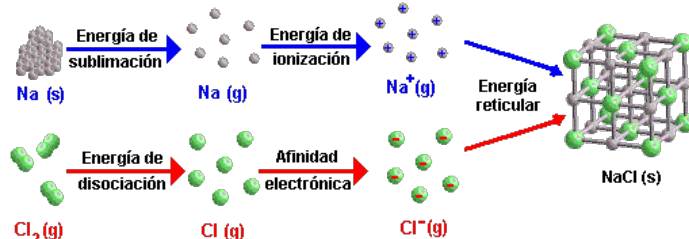
$$\Delta H_{MX}^o = \alpha \frac{(Z^+)(Z^-)}{d_{MX}}$$

L'entalpia reticular serà més gran (per compostos amb la mateixa estructura) si augmenta el valor del producte de càrregues i/o els radis iònics són més petits.

El **cicle de Born-Haber** és un altre mètode per calcular el valor de l'entalpia reticular i que es basa en el fet que ΔH és una funció d'estat i en la construcció d'un cicle termodinàmic.

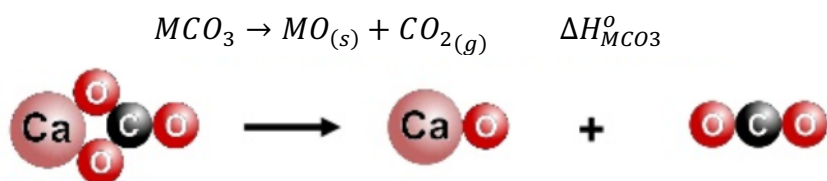


$$\Delta H_f^o = E_{\text{sublimació}} + E_{\text{ionització}} + \frac{1}{2} E_{\text{dissociació}} + E_{\text{afinitat}} + E_{\text{reticular}}$$



! Si l'energia reticular s'entén com a dissociació en comptes de formació aleshores aquesta s'haurà de restar, no sumar.

L'entalpia de xarxa és útil per comparar l'estabilitat tèrmica d'anions inestables com el SO_3^{2-} i el CO_3^{2-} . Si s'uneixen amb un catió M^{2+} i un radi iònic petit, com que aquest concentrarà tanta càrrega en un espai reduït, voldrà enllaçar-se ràpidament i ho farà amb un dels oxígens amb càrrega parcial negativa del carbonat o sulfit i això provocarà la descomposició en l'òxid del catió i diòxid de carboni. Com més gran sigui ΔH_{MCO_3} , major és l'atracció entre el catió i l'anió SO_3^{2-}/CO_3^{2-} . Com més gran sigui el radi del catió major és l'entalpia de xarxa i l'atracció entre aquest i l'anió.

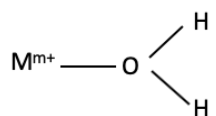


○ Hidratació dels ions:

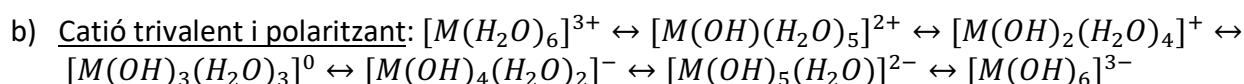
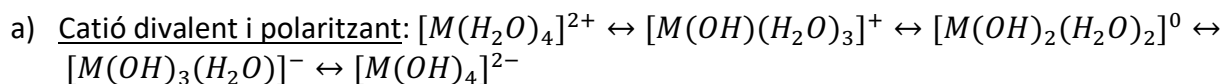
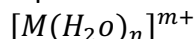
Els sòlids iònics són solubles en dissolvents polars. Quan estan dissolts els dissolvents polars solvaten als ions de tal manera que els cations es veuen embolcallats per les parts de les molècules amb densitat de càrrega

negativa i els anions per aquelles amb densitat de càrrega positiva. Amb l'aigua la solvatació rep el nom d'**hidratació**.

Quan un sòlid iònic es dissol en aigua i les seves molècules solvaten els ions, els cations s'hidraten i formen **aquocations**. Un catió podrà envoltar-se de més molècules d'aigua com més gran sigui la seva càrrega i més gran sigui el seu radi. Els cations amb relacions $\left(\frac{\text{càrrega}}{\text{radi}}\right)_{\text{catió}}$ molt elevades s'envoltaran de més molècules d'aigua.



Els enllaços O-H es debiliten i es dona pas a la formació de l'aquocatió.



En ambdós casos, el sentit de les fletxes indica que s'accepten o es cedeixen protons: $\xleftarrow{+H^+} i \xrightarrow{-H^+} i$, per tant, en un pH>7 l'equilibri es desplaçarà cap a l'esquerra i, per un pH<7, l'equilibri es desplaçarà cap a la dreta. L'aquocatió sense càrrega precipitarà. Pels aquocations trivalents, si M=Al, el precipitat és blanc, M=Cr és verd i M=Fe marró.

Hi ha elements que estan ubicats en diferents grups i períodes de la taula periòdica però tot i així comparteixen algunes propietats, com la formació d'aquocomplexos. El Beril·li i l'Alumini, el Bor i el Silici o el Liti i el Magnesi formen els mateixos tipus de complexos (els components de la parella, no entre parelles). Aquest fet es coneix com a **relacions diagonals**.

○ Correccions al model iònic:

Les propietats que caracteritzen els sòlids iònics estan molt lligades a les característiques dels ions. A mesura que augmenta el caràcter polaritzant del catió i/o la polaritzabilitat de l'anió decreix el caràcter iònic de l'enllaç i augmenta la covalència. Això té com a conseqüència una menor ocupació de buits i unes estructures més obertes, que comporten una disminució de la dimensionalitat de l'estructura i una menor solubilitat en aigua.

Les estructures tipus NaCl i *antifluorita* són xarxes iòniques tridimensionals i tenen aquesta disposició, respectivament:

100% buits Oct	100% buits Tdr
100% buits Oct	100% buits Tdr
100% buits Oct	100% buits Tdr
100% buits Oct	100% buits Tdr

Si canviem l'anió que s'empaqueta o el catió que es troba als buits el caràcter iònic de l'enllaç canviarà i per tant, l'estructura i ocupació dels buits també.

L'estructura d'un sòlid CdX₂, on X és un halogen, no és tridimensional sinó que és bidimensional. Això és deu a que Cd²⁺ és un catió amb configuració electrònica d¹⁰ i, per tant, molt polaritzant, que fa disminuir el caràcter iònic i la dimensionalitat de l'estructura. L'anió és el que s'empaqueta en aquesta estructura i ho fa de manera cúbica compacta o hexagonal compacta. Els cations Cd²⁺ ocuparan la meitat dels buits octaèdrics. La disposició serà la següent, a capes:

(NC(X)=3)

100% buits Oct
0% buits Oct
100% buits Oct
0% buits Oct

Els cations amb configuració electrònica d^8 tenen tendència a formar estructures plano quadrades. El PdCl_2 ($\text{Pd}^{2+} = d^8$) és un sòlid que té una estructura unidimensional formada per cadenes. El mateix passa amb cations molt petits, com amb el Be^{2+} , que forma estructures menys dimensionals. El BeCl_2 forma cadenes mol aïllades.

El SnI_4 es considera un sòlid molecular perquè l'enllaç entre els dos elements té un caràcter iònic molt baix ja que el catió està actuant amb el seu màxim nombre d'oxidació i tendeix a unir-se molt ràpidament amb qualsevol element que trobi. El Sn^{4+} és molt petit i té molta càrrega mentre que el I^- és molt voluminós. L'ocupació dels buits en aquest sòlid és extremadament baixa, d'1/8 dels buits tetraèdrics, amb el Sn al centre dels tetraedres:

1/8 buits Tdr
1/8 buits Tdr
1/8 buits Tdr
1/8 buits Tdr