

Lliçó 6:

Enllaç iònic: característiques. Estructures cristal·lines. Difracció de raigs X: equació de Bragg. Consideracions termodinàmiques. Cicle de Born-Haber. Estabilitat de compostos. Radis iònics: relació amb el tipus d'estructura. Propietats dels compostos iònics. Modificacions de les característiques de l'enllaç iònic per participació de l'enllaç covalent.

6.1. Enllaç iònic: característiques

Hi ha molts compostos sòlids que, en una primera aproximació, poden ser considerats un conjunt d'ions positius i negatius molt propers entre ells, que interaccionen de forma purament electrostàtica. Aquests són els compostos iònics, formats preferentment entre elements molt electropositius (grups I, II i IIIA) i elements d'elevada afinitat electrònica (grups VI i VIIA).

Primer descriurem el sòlid iònic com un conjunt no deformable i impenetrable d'esferes rígides distribuïdes regularment en el cristall de manera que s'optimitzen un màxim de forces atractives entre ions de diferent signe amb un mínim de forces repulsives entre ions del mateix signe. Aquesta visió idealitzada caldrà retocar-la en els casos on es presentin desviacions del model inicial. Per exemple, en els casos on es presenti cert grau de covalència en els enllaços.

El número d'ions veïns propers de càrrega contrària a un ió determinat s'anomena **nombre de coordinació**. La disposició dels ions en el cristall ve determinada per la mida relativa dels ions i per les seves càrregues.

Les propietats d'aquests compostos s'analitzaran en un apartat posterior.

Per tal de determinar l'estabilitat d'aquests compostos caldrà estudiar els cicles termodinàmics. Ens veurem en la necessitat de considerar altres paràmetres a més dels valors del potencial de ionització (I) i de l'afinitat electrònica (A) dels àtoms constituents dels cristalls iònics.

6.2. Estructures cristal·lines

Els sòlids iònics es presenten en forma de cristall. Una estructura cristal·lina és una dispersió (iònica, atòmica o molecular) ordenada que presenta una determinada periodicitat en l'espai. S'anomena node a cadascuna de les posicions de l'espai on s'ubica el motiu que es va repetint en el cristall.

Podem pensar que un cristall perfecte és aquella disposició d'àtoms o molècules que segueix una pauta de regularitat i periodicitat a l'espai tridimensional. En aquesta assignatura, només considerarem els cristalls perfectes i modelitzarem els ions, àtoms o molècules que els formen com a punts a l'espai. Així doncs, moltes vegades confondrem els conceptes de node i de motiu cristal·lí.

Segons la natura de l'entitat que ocupa cada node, els cristalls es classifiquen en:

- **Iònics:** a cada node hi ha un ió. Són els que estudiarem en aquesta lliçó.
- **Metà·lics:** els nodes vénen determinats per la posició dels nuclis dels àtoms metà·lics.
- **Moleculars:** el motiu és una molècula (per exemple, els cristalls de molècules orgàniques).
- **Covalents:** el motiu és un àtom, tot i que entre ells poden estar units per enllaços covalents (cas del diamant).

Veiem, doncs, que cada punt de la xarxa pot estar ocupat per un ió, àtom o molècula. Així, cada cel·la unitària pot tenir una estructura interna complicada.

Estructures cristal·lines

Hem vist a classe un model bidimensional de cristall. A partir d'aquest model vàrem prendre contacte amb el concepte de **cel·la unitat**. També vàrem procedir al càlcul del nombre de ions (en aquest cas bidimensional) que pertoqueu a cada cel·la. Vàrem parlar de la diferent estructura de cada cel·la. Per exemple, es varen considerar les cel·les quadrades (o rectangulars) i parlàvem de xarxa simple (en la que hi havia $4 \cdot 1/4 = 1$ nodes per cel·la) o de la centrada en el cos (hi havia $4 \cdot 1/4 + 1 = 2$ nodes per cel·la).

Descrivim la xarxa cristal·lina o els cristalls macroscòpics a través d'unitats de petita dimensió que es repeteixen de forma periòdica. L'estructura bàsica que es repeteix en les tres dimensions s'anomena **cel·la unitària**. Una cel·la unitària és la unitat més petita que, en repetir-se indefinidament en les tres dimensions genera el cristall macroscòpic.

La posició relativa dels punts a la xarxa s'identifica amb la llargada dels tres costats (a, b, c), que són els mòduls dels 3 **vectors de translació**, i la magnitud dels tres angles (α, β, γ). Així, en total hi ha 6 **paràmetres de xarxa** o **paràmetres de cel·la**. Si es consideren totes les combinacions possibles d'eixos i angles es veu que és possible generar 7 **sistemes cristal·lins**. Auguste Bravais (físic i cristal·lògraf francès, 1811-1863) va demostrar que, associats a aquests 7 sistemes hi ha únicament 14 possibles xarxes cristal·lines. S'anomenen les **xarxes de Bravais**. Tot cristall de la natura pertany a una d'aquestes xarxes. A classe es varen presentar les **Xarxes de Auguste Bravais**:

| Sistema | (a, b, c) | (α, β, γ) | Xarxa de Bravais | Exemple |
|-------------|-------------------|---|--|---------------------|
| Cúbic | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Simple Cos centrat Cara centrada | NaCl |
| Ortorròmbic | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Simple Cos centrat Extrem centrat Cara centrada | |
| Tetragonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Simple Cos centrat | |
| Monoclínic | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ | Simple Extrem centrat | |
| Romboidal | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | Simple | Calcita |
| Triclínic | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | Simple | Dicromat de potassi |
| Hexagonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ | Simple | Grafit |

6.2.1. Difracció de raigs X: l'equació dels Bragg

En un cristall és possible determinar la distància mitjana que hi ha entre ions i la disposició d'aquests. Una de les tècniques experimentals més emprades és la de **difracció de raigs X**.

Interferències

A classe es va presentar el fenomen de **Difracció en una doble reixa** (principi de Huygens): cada punt del front d'ones és un focus emissor. La diferència de les longituds de les trajectòries és

$$|r_1 - r_2| = h \sin \theta$$

La interferència serà constructiva o destructiva si la diferència de camins recorreguts és un múltiple enter o un semienter de la longitud d'ona: si es compleix de forma respectiva

$$|r_1 - r_2| = n\lambda \quad \text{o} \quad |r_1 - r_2| = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda$$

El valor numèric de la diferència de camins recorreguts és funció de h i de l'angle θ i, per tant, es pot mesurar la separació $s_2 - s_1$ (veure diagrama) a partir de les interferències observades.

Per tal que el diagrama de difracció pugui ésser observat, cal que la distància de separació a mesurar sigui del mateix ordre que la longitud d'ona emprada. Normalment la distància entre ions és de l'ordre de 1 àngstrom i, per tant, els raigs que convé utilitzar són els X.

L'equació dels Bragg

A classe s'ha comentat la deducció de l'equació dels Bragg:

Quan els raigs X arriben a la superfície del cristall amb un angle d'incidència θ , es produeixen interferències entre els raigs X reflexats per la primera i successives capes. En el punt P (veure diagrama) es produirà interferència constructiva si la diferència de camins recorreguts pels raigs 1 i 2 és un múltiple de la longitud d'ona del mateix raig. La diferència de camins és

$$\delta = \overline{BA} - \overline{EA}.$$

Suposant que els dos plans són simètrics, es té que

$$\overline{BA} = \overline{BD}$$

i llavors

$$\delta = \overline{BD} - \overline{BC} = \overline{CD}$$

Per tant, es compleix que

$$\overline{CD} = 2d \sin \theta \quad \text{i} \quad \delta = 2d \sin \theta$$

Així, la condició d'interferència constructiva és

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{amb ordres de reflexió iguals a } n=1,2,3,\dots$$

La darrera equació és coneguda com **equació de Bragg**.

Segons l'equació de Bragg, hi ha diferents **ordres de reflexió**, que es corresponen amb els diferents valors de l'angle θ pels quals hi ha interferència constructiva. L'ordre de reflexió 1 es correspon amb l'angle respecte el qual el camí del raig exterior (1) va avançat justament una longitud d'ona respecte el raig que passa per la capa immediata interna.

A classe s'han mostrat esquemes de funcionament de l'aparell de difracció de raig X emprat pels Bragg (William pare, i el fill Lawrence). Coneguda la longitud d'ona λ del raig X, es determinen els diferents angles respecte als quals hi ha difracció. El més petit es correspon amb $n=1$. A partir d'aquestes dades es pot conèixer la distància que hi ha entre els dos plans que han provocat les interferències. Hi ha diferents combinacions (orientacions de plans) que provoquen diferents angles d'interferència constructiva.

En resum, la mesura dels angles de difracció, juntament amb l'equació dels Bragg condueixen a la determinació de la distància que hi ha entre dos plans de la xarxa cristal·lina. Cada compost químic cristal·lí té la seva pròpia sèrie de distàncies interplanars. Així la difracció permet identificar els diferents tipus de cristalls.

Hi ha una distància mínima entre capes de l'estructura cristal·lina a partir de la qual no es pot observar difracció. En aquest cas, en estar el valor absolut de la funció sinus acotat en l'interval $[0, 1]$, es té la desigualtat

$$n\lambda \leq 2d$$

i en ser $n \geq 1$, el cas límit és

$$\lambda \leq 2d$$

d'on es té que cal

$$d \geq \lambda / 2$$

Així doncs, la longitud d'ona del raig X que cal emprar depèn del cristall que es vol analitzar.

Ara, de l'equació de Bragg, es té que

$$\frac{\lambda}{2} = d_{\min} = \frac{n_{\min} \lambda}{2 \sin \theta_{\max}}$$

i, per $n_{\min}=1$ es té que $\theta_{\max}=30^\circ$.

6.2.2. Tipus d'empaquetaments

Tipus d'estructures cristal·lines: empaquetaments.

En aquest apartat es veuran les formes més habituals que té la natura per empaquetar de forma eficaç els diferents ions que formen un cristall.

Els conceptes que es veuran aquí també seran aplicables més endavant quan s'abordi l'estudi de l'enllaç metàl·lic.

Els tipus d'estructures més freqüents per les disposicions dels anions són:

- *No compactes:*
 - *Cúbica simple.* Es correspon amb el sistema cristal·lí cúbic simple. Les principals característiques geomètriques són:
 - Com a mitjana, hi ha 1 motiu per cel·la.
 - El nombre de coordinació és 6.
 - El factor d'ocupació de volum és del 52.3%
 - *Cúbica centrada en el cos.* Es correspon amb el sistema cristal·lí del mateix nom. Les principals característiques geomètriques són:
 - Com a mitjana, hi ha 2 motius per cel·la.
 - El nombre de coordinació és 8.
 - El factor d'ocupació és del 68%
- *Compactes (empaquetaments compactes d'esferes):*
 - *Hexagonal compacte.* La cel·la unitat és un prisma recte de base hexagonal que té un motiu a cadascun dels 12 vèrtexs, un altre en el centre de cada base i 3 més en el centre del prisma i distribuïts de forma simètrica en el pla equatorial del prisma. Les característiques geomètriques són:
 - Com a mitjana, hi ha 6 motius per cel·la.
 - El nombre de coordinació és 12.
 - El factor d'ocupació és del 74.0% (el més alt per esferes idèntiques).
 - *Cúbic compacte.* Es correspon amb el sistema cristal·lí cúbic centrat a les cares. Les característiques geomètriques són:
 - Com a mitjana, hi ha 4 motius per cel·la.
 - El nombre de coordinació és 12.
 - El factor d'ocupació és del 74.0% (el més alt per esferes idèntiques).

A classe hem vist com es construeix un empaquetament compacte d'esferes de la mateixa mida. Per compostos iònics, aquests empaquetaments compactes es dissenyen generalment pels anions, de tal manera que originen les estructures cristal·lines més habituals. En els forats intersticials s'ubicaran els cations (els quals acostumen a ser més petits que els anions).

Repassem els empaquetaments descrivint el procediment de formació des d'un punt de vista constructiu:

1. Es disposa una primera capa d'esferes. Es veu que, en aquest model bidimensional, el nombre de coordinació és 6. S'han generat una colla de forats de simetria triangular.
2. La segona capa d'esferes es col·loca de tal manera que cada esfera s'acomoda en una cavitat triangular generada per tres esferes de la capa inferior. En el moment de fer això definim dos conjunts de forats triangulars. Si una esfera es posa en el forat *b* (veure figures) mai cap forat marcat amb *c* es podrà ocupar. Per una capa infinitament gran dóna igual fer una cosa que altra. Suposem que la col·loquem totes les esferes en els forats marcats com a *b*. A la capa que hem afegit podem distingir entre dos tipus de forats triangulars en funció de si hem generat intersticis de simetria tetraèdrica o octaèdrica.
3. Quan s'afegeix una tercera capa hi ha dues possibilitats no equivalents. Distingim dos tipus de depressions. Unes són les etiquetades com a *a*. Aquestes queden justament per damunt dels centres d'esferes de la primera capa. L'altre tipus de cavitat és la marcada com a *c*, la qual queda directament per sobre d'un forat no omplert de la primera capa. Omplir amb esferes un o altre tipus de cavitat porta a generar una xarxa cristal·lina d'empaquetament compacte. En la natura s'obtenen principalment dos tipus de successions (també d'altres més complexes que aquí no estudiem):
 - Quan les esferes de la tercera capa es col·loquen a *a*, es pot generar la successió de capes de tal manera que segueixi la pauta ABABAB... És el que es coneix com una *estructura hexagonal d'empaquetament compacte (hcp, hexagonal compact packet)*. La cel·la primitiva té un eix C_3 .
 - Quan les esferes de la tercera capa es posen en els llocs etiquetats com a *c*, la tercera capa és diferent de les altres dos. A partir d'aquí, la superposició de més capes pot originar la seqüència ABCABCABC... i la disposició resultant s'anomena *empaquetament cúbic compacte (ccp)*. La unitat bàsica de l'estructura ccp conté 14 esferes. Observant-les es pot comprovar que es tracta d'una xarxa cúbica centrada a les cares.

Les propietats comunes dels dos tipus d'empaquetaments (cúbic i hexagonal compactes) són:

- Les esferes ocupen un 74.0% de l'espai disponible (s'assoleix el màxim percentatge d'ocupació).
- Cada esfera està en contacte amb 12 veïnes (nombre de coordinació 12), 6 de la mateixa capa i 3 de les capes de dalt i baix (veure a la figura la bola A).
- Tant en una estructura com a l'altre, hi ha forats tetraèdrics i octaèdrics:
 - Cada esfera reposa sempre sobre altres tres. El centre de les 4 esferes forma una cavitat amb simetria tetraèdrica i el forat és tetraèdric. Cada esfera té associats dos forats tetraèdrics. Un T_+ amb la capa inferior i un T_- amb la capa de sobre. El signe + o - indica si el vèrtex del tetràedre està dirigit cap amunt o cap avall.
 - El forat octaèdric està format per 6 esferes. Cada esfera participa en dos forats octaèdrics.
 - Hi ha el doble de forats tetraèdrics que octaèdrics.
 - Hi ha tants forats octaèdrics com esferes.

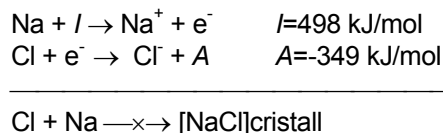
En funció del que s'acaba de dir, per un compost binari AB d'estequiometria 1:1, si suposem que els ions de tipus B formen l'empaquetament compacte, els contraions A poden o bé ocupar la meitat dels forats tetraèdrics o cada forat octaèdric. Si l'estequiometria del cristall és A_2B , els ions de tipus A poden ocupar tots els forats tetraèdrics.

Més endavant veurem que la relació de radis catió/anió (r_+/r_-) determina l'estructura:

| Relació de radis | Nombre de coordinació | S'omplen forats |
|---------------------------|-----------------------|-----------------|
| $0.414 < r_+/r_- < 0.732$ | 6 | octaèdrics |
| $0.225 < r_+/r_- < 0.414$ | 4 | tetraèdrics |

6.3. Consideracions termodinàmiques: energies reticulars dels cristalls iònics

La següent suma de reaccions químiques no justifica la formació del cristall de la sal de roca (NaCl):



Això és degut al fet que, des del punt de vista energètic (termodinàmic), l'afinitat electrònica no pot compensar la demanda d'energia que requereix el potencial de ionització. En aquesta secció veurem quin és el cicle termodinàmic correcte que cal plantejar. De forma espontània sorgirà el concepte d'**energia reticular**.

Nombre de coordinació

El **nombre de coordinació** d'un ió és el nombre de ions de càrrega oposada (contraions) que l'envolten de forma immediata.

Exemples:

Compostos amb estequiometria AB (1:1):

- NaCl: el nombre de coordinació de cada tipus d'ió és 6.
- CsCl: el nombre de coordinació de cada tipus d'ió és 8.
- Blenda de Zinc (covalent), BeO: el nombre de coordinació de cada ió és 4.

Compostos amb estequiometria formal AB₂ (1:2):

- Fluorita (CaF₂): El nombre de coordinació del Ca és 8 i el del F és 4. Es tracta d'un compost 8:4.
- Casiterita (SnO₂): es tracta d'un compost 6:3.

Energia reticular i la constant de Madelung

Considerem com a exemple d'una substància iònica idealitzada un compost iònic 1:1 del tipus M⁺ⁿX⁻ⁿ. Segons aquest model, M⁺ⁿ i X⁻ⁿ són ions esfèrics incompressibles. Estem descrivint un **model electrostàtic d'esferes rígides impenetrables i indeformables**. En el sòlid, aquests cations i anions tendeixen a ordenar-se de tal manera que l'energia electrostàtica es fa mínima.

L'estabilitat del cristall no prové de la formació dels octets dels ions sinó de les interaccions electrostàtiques mútues. Predominen les atraccions.

Energia reticular: és l'energia despesa en la formació d'un cristall iònic a partir dels ions en estat gasós separats una distància infinita.

Moltes vegades prendrem com a exemple el cristall de NaCl (càrrega de cada tipus d'ió $n=1$). Es tracta d'una estructura cúbica centrada a les cares. r és la distància més curta entre ions, és la **distància interiònica**.

Pel cas del cristall de NaCl, observem les característiques següents respecte a un ió central arbitrari:

- A distància r hi ha 6 ions de signe contrari (nombre de coordinació).
- A distància $2^{1/2}r$ hi ha 12 ions del mateix signe.
- A distància $3^{1/2}r$ hi ha 8 ions de signe contrari.
- A distància $2r$ hi ha 6 ions del mateix signe.
- A distància $5^{1/2}r$ hi ha 24 ions de signe contrari.
- ...

L'energia electrostàtica entre dues d'aquestes càrregues q i q' separades una distància d és igual a:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qq'}{d}$$

on $\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^2$.

Sense perdre generalitat en la formulació, suposarem que l'ió central és un catió. L'energia reticular lligada a la presència de les càrregues veïnes a aquest ió és:

$$U_{\text{ió}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{6e^2Z^+Z^-}{r} + \frac{12e^2(Z^+)^2}{\sqrt{2}r} + \frac{8e^2Z^+Z^-}{\sqrt{3}r} + \frac{6e^2(Z^+)^2}{2r} + \frac{24e^2Z^+Z^-}{\sqrt{5}r} + \dots \right]$$

Cal recordar que, en aquesta notació, $Z^+ > 0$ i $Z^- < 0$. En el nostre cas (cristalls del tipus NaCl), en complir-se que $|Z^-| = Z^+$, es té que

$$U_{\text{ió}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2Z^+Z^-}{r} \left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right]$$

Apareix la suma d'una sèrie infinita convergent (solen convergir molt lentament) que s'anomena **constant de Madelung**, A . Aquesta constant depèn només de la disposició geomètrica dels ions i és independent de la naturalesa o càrrega dels mateixos. Per l'estructura del NaCl tenim que la constant de Madelung val

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots = 1.747558\dots$$

Les primeres sumes de sèries les va fer Madelung el 1918.

| Estructura del tipus | A |
|-------------------------------------|-----------|
| Clorur de sodi o sal de roca (NaCl) | 1.747558 |
| Clorur de cesi (CsCl) | 1.762670 |
| Esfarelita = Blenda de zinc (ZnS) | 1.63806 |
| Wurtzita (ZnS) | 1.64138 |
| Cuprita (Cu ₂ O) | (4.44248) |

| | |
|--|---------|
| Fluorita (CaF ₂) | 2.51939 |
| Rutil (TiO ₂) | 2.408 |
| Corindó (X ₂ Y ₃) | 4.1719 |

Constants de Madelung per algunes estructures típiques.
Realment, pel rutil hi ha dues constants, una per cada dimensió i que pot variar de manera independentment en el cristall

El valor de $U_{i\acute{o}}$ és l'energia electrostàtica per un ió. Per un mol de NaCl tenim que considerar la presència de 2 mols de ions. Caldrà, doncs multiplicar pel doble del nombre d'Avogadro i dividir per 2 (hem comptat les interaccions dues vegades). Obtindrem així el valor de l'energia d'atracció reticular del cristall:

$$U_{atracci\acute{o}} = \frac{N_A A}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z^+ Z^-}{r}$$

Si recordem de nou que els valors de les càrregues són $Z^+ > 0$ i $Z^- < 0$, veiem com **l'energia reticular sempre és una quantitat negativa**. En gran part, és aquesta la responsable de l'existència del cristall. Es pot apreciar que si disminueix la distància interiònica r l'energia reticular també disminueix. També podríem escriure la fórmula anterior d'una manera més explícita:

$$U_{atracci\acute{o}} = - \frac{N_A A}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z^+ |Z^-|}{r}$$

Equació de Born-Landé

En arribar a aquest punt, i atesa la darrera equació escrita, ens podríem preguntar perquè no es produeix el col·lapse entre els ions (la qual cosa es correspondria amb el fet de disminuir el valor de r fins a zero, de tal manera que l'energia reticular fos el més negativa possible). La resposta la trobem en el fet que, en realitat, però, els ions no són esferes rígides o puntuals. Tenen una estructura interna i si no col·lapsen és degut al fet que entre l'anió i el catió s'estableixen també forces repulsives que només es manifesten a curta distància. Aquestes són degudes a les interaccions entre els dos núvols electrònics. Són les **repulsions de Pauli**.

A classe hem vist una representació gràfica de les energies repulsives i atractives. S'ha comprovat que hi ha una distància interiònica d'equilibri: r_0 .

La importància de les forces repulsives augmenta en disminuir la separació entre ions. Born proposa dues expressions per a les forces repulsives:

$$U_{repulsi\acute{o}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B}{r^n} \quad \text{o bé, juntament amb Mayer va proposar, } U_{repulsi\acute{o}} = be^{-\frac{r}{a}}$$

En aquest escrit ens basarem en la primera expressió. L'energia total (suma de les contribucions repulsives i atractives) per un mol del cristall serà, doncs,

$$U = U_{\text{atracció}} + U_{\text{repulsió}} = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Ae^2Z^+Z^-}{r} + \frac{B}{r^n} \right)$$

S'estableix la relació entre la constant B i n en el moment en què s'imposa la condició d'existència d'una distància interiònica d'equilibri, r_0 :

$$0 = \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{-Ae^2Z^+Z^-}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} \right)$$

d'on es dedueix la relació entre la constant B i r_0 :

$$B = \frac{-Ae^2Z^+Z^-}{n} r_0^{n-1}$$

Substituint aquest valor tenim que, per $r=r_0$,

$$U(r_0) = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ae^2Z^+Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

que és l'**equació de Born-Landé**. És una expressió teòrica de l'energia reticular que té errors de l'ordre de l'1 al 10%.

Els valors de la constant n que apareix a l'equació proposada per Born es poden obtenir a partir de mesures de la *compressibilitat del sòlid* o per consideracions teòriques.

| Cristall | n |
|----------|-----|
| LiF | 5.9 |
| LiCl | 8 |
| LiBr | 8.7 |
| NaCl | 9.1 |
| NaBr | 9.5 |

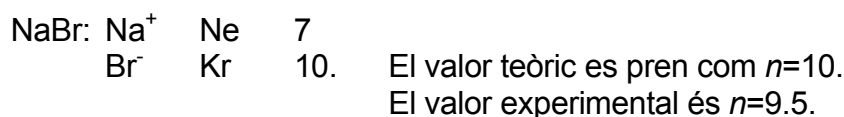
Valors de n per alguns compostos

Pauling parteix de la base que els ions amb més electrons tenen una densitat de càrrega superior i radis més grans. Aquests, doncs, donen lloc a repulsions més importants i, per tant, valors de n superiors. És per això que proposa diversos valors teòrics de n pels ions.

| Configuració de gas noble per l'ió | n |
|------------------------------------|-----|
| He | 5 |
| Ne | 7 |
| Ar | 9 |
| Kr | 10 |
| Xe | 12 |

Valors de n teòrics (Pauling) per alguns ions

Per una determinada sal, es mira quin és l'ió amb configuració de gas noble de nombre atòmic Z major. A partir d'aquest gas noble es troba el valor de n que correspon al cristall i que cal emprar a la fórmula de Born-Landé. Per exemple:



Pel LiF s'obté el valor de 7.

Una altra opció és la que recomana Cotton: emprar la mitjana dels valors de n de cada ió. En aquest cas, pel NaBr usa $n=(7+10)/2=8.5$ i pel LiF considera el valor $(5+7)/2=6$.

Un error en una unitat o més en n representa el canvi en un 2% en l'energia reticular.

Simplificacions a l'equació de Born-Landé: equacions de Born-Mayer i de Kapustinskii

Els mateixos Born i Mayer trobaren que hi ha una bona relació entre el valor de n i r_0 . Ambdós segueixen la mateixa pauta: quan un valor creix l'altre també:

$$\uparrow n \quad : \quad \uparrow r_0$$

De fet, es veu que es compleix que aquests dos paràmetres són proporcionals:

$$n = \frac{r_0}{\rho} \quad ; \quad \rho = 34.5 \text{ pm}$$

on el valor donat per a ρ és vàlid per a la majoria dels cristalls. És el que s'anomena, en anglès, **softness parameter**. D'aquesta manera s'obté l'anomenada **equació de Born-Mayer**:

$$U(r_0) = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ae^2 Z^+ Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right)$$

Més endavant, el 1956, **Kapustinskii** va deduir una expressió que dona l'energia reticular sense necessitat de conèixer l'estructura cristal·lina d'un compost i, per tant, sense conèixer-ne la constant de Madelung. Aquest autor va definir el paràmetre

γ igual al nombre de ions que intervenen a la fórmula empírica d'un compost

de tal manera que s'aprecia que el quocient $\frac{A}{\gamma}$ es manté pràcticament constant per a tots els cristalls, i que encara presenta menys variacions el quocient $\frac{A}{\gamma r_0}$. És per això que Kapustinskii introdueix el valor

$$\alpha = \frac{2A}{\gamma}$$

Llavors podem escriure l'equació que porta el seu nom:

$$U(r_0) = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{\gamma\alpha}{2} \frac{e^2 Z^+ Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

Així, la constant de Madelung ha estat substituïda pel quocient $\frac{\gamma\alpha}{2}$. El paràmetre α és quasi constant, (encara que, en dependre de A també depèn de l'estructura). Es pren com a valor universal de α el corresponent a l'estructura del NaCl:

Valor genèric d' α : el de l'estructura de NaCl.
 $\gamma=1+1=2$ i $A=1.747558$: $\alpha=1.747558$

Coneguts els valors de $\epsilon_0=8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^2$, $e=1.602 \cdot 10^{-19}\text{C}$, $N_A=6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ i $\alpha=1.747558$ i considerant els factors de conversió $1\text{cal}=4.18\text{J}$ i $10^{10}\text{Å}=1\text{m}$, es té que, segons l'expressió de Kapustinskii, l'energia reticular d'un cristall val

$$U(r_0) = \frac{290.4\gamma Z^+ Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{0.345}{r_0}\right) \text{ kcal/mol}$$

on la distància r_0 es dóna en àngstroms. Recordem que el producte $Z^+ Z^-$ és negatiu.

A l'equació que acabem de veure, la contribució dels termes de repulsió és de l'ordre del 10%:

| Cristall | LiF | NaCl |
|-----------------------|-------|------|
| Interacció coulòmbica | -12.4 | -8.9 |
| Repulsió de Born | 1.9 | 1.03 |

Components de l'energia reticular. Energies en eV

Hi ha altres correccions que es poden addicionar. Per exemple les de les forces de Van der Waals i les de punt zero.

Cicle de Born-Haber

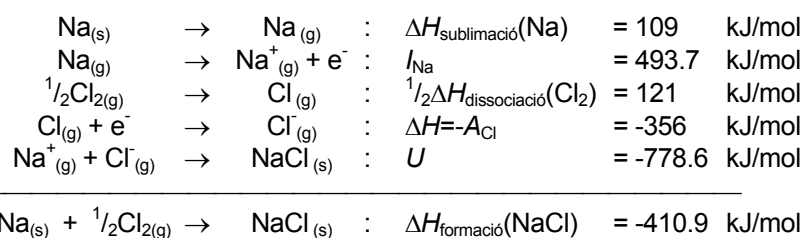
No hi ha una manera directa de mesurar l'energia reticular d'un cristall. La seva definició és teòrica i només es pot obtenir experimentalment d'una forma indirecta (amb l'error addicional que això comporta) a través del **cicle de Born-Haber**, un cicle termodinàmic.

El cicle de Born-Haber és el fruit de l'aplicació de la llei de Hess: l'entalpia d'un procés és independent del camí seguit. Segons això, podem descomposar la reacció de formació del cristall en diverses etapes en la que una defineix l'energia reticular.

En el cicle de Born-Haber es posa l'energia reticular en funció dels potencials de ionització, de les afinitats electròniques, de les calors de vaporització, formació i dissociació de les espècies que intervenen en la formació del cristall.

Normalment els potencials de ionització es coneixen a través de mesures espectroscòpiques. El mateix es pot dir de les entalpies de dissociació.

Analitzarem l'exemple del NaCl. Considerarem el fet que, per definició, l'entalpia de formació del sodi sòlid i del gas clor és zero per definició.



Les diferents energies vénen relacionades entre elles per l'equació general

$$\Delta H_{\text{formació}} = \Delta H_{\text{sublimació}} + I + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{dissociació}} - A + U$$

la qual es sol emprar per mesurar l'energia reticular U . Cal anr en compte en fer les operacions, perquè normalment les afinitats electròniques es tabulen canviades de signe, així la majoria d'elles es denoten amb nombres positius i és per això que apareix el signe negatiu a la darrera equació.

També és habitual avaluar U a través d'alguna equació teòrica i llavors trobar estimacions d'afinitats electròniques que són difícils de mesurar experimentalment. És el cas de l'oxigen respecte a la formació de l'ió O^{2-} . Cal tenir present que l'energia reticular U pot aportar una imprecisió de l'ordre del seu 10%.

L'energia reticular és una mesura directa de l'estabilitat del cristall iònic. Aquesta augmenta amb el producte de la càrrega dels dos ions. És per això que els ions tendeixen a assumir una càrrega tan gran com els sigui possible. El factor que es contraposa a això és que els successius potencials de ionització cada vegada es fan més grans. Al final, s'arriba a una solució òptima de compromís, de tal manera

que les càrregues que presenten els ions sempre solen ser les mateixes i és per això que podem parlar de càrregues iòniques comunes.

Veiem-ne un exemple: Els dos primers potencials del sodi són 118 kcal/mol i 1091 kcal/mol, respectivament. És per això que no es forma el compost NaO (per altra banda, l'afinitat electrònica del O_2^- és +844 kJ/mol!). En canvi, pel cas del ferro es disposa dels tres primers potencials de ionització: 181.7, 373.4 i 707.4 kcal/mol, respectivament. Existeixen molts compostos iònics de Fe^{2+} i Fe^{3+} .

6.4. Estabilitat de compostos

Des del punt de vista teòric, si es modelitzen els ions com esferes rígides, es poden calcular les relacions òptimes que han de tenir els radis del catió i de l'anió si es disposen en un tipus determinat d'estructura cristal·lina.

Es defineix el paràmetre $\gamma = \frac{r_+}{r_-}$, que és el quocient entre el radi del catió i de

l'anió. Generalment el radi del catió és menor que el de l'anió i és per això que normalment el valor del coeficient és menor que la unitat.

La taula que segueix mostra quins són els valors frontera del quocient entre els radis:

| Rang de la relació $\gamma = r_+/r_-$ | Nombre de coordinació del catió | Forma geomètrica | Exemple |
|---------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------|
| 0 – 0.155 | 2 | Diagonal, lineal | |
| 0.155 – 0.225 | 3 | Triangular | |
| 0.225 – 0.414 | 4 | Tetraèdrica, pla-quadrada | |
| 0.414 – 0.732 | 6 | Octaèdrica | NaCl |
| 0.732 – 1 | 8 | Cúbica centrada | CsCl |
| ≥ 1 | 12 | Hexagonal o cúbica compacta | |

Nombres de coordinació i formes geomètriques per compostos XY a partir de la relació de radis iònics

D'on provenen els valors frontera 0.732, 0.414 i 0.225? Podem veure a les figures donades a classe estructures de diferents tipus (CsCl, NaCl i fluorita) i els paràmetres geomètrics de les seves cel·les cúbiques. Podem trobar quina és la màxima relació de radis que permet un empaquetament (compacte o no) òptim:

- *Cas de nombre de coordinació 6 (NaCl), cel·la cúbica compacta centrada a les cares:*

Per l'estructura de tipus NaCl es pot calcular el valor límit del paràmetre γ . Si r_+ i r_- són els radis del catió i de l'anió, respectivament, es veu a la figura que, en el cas d'empaquetament compacte màxim, es té $a=2r_-$ i $b=c=r_++r_-$. De $a^2=b^2+c^2$. S'acaba obtenint que s'ha de complir

$$\gamma^2 + 2\gamma - 1 = 0$$

d'on es treu que l'arrel positiva és

$$\gamma = \sqrt{2} - 1 \approx 0.414$$

Es donarà de forma preferent l'estructura amb nombre de coordinació 6 quan la relació **sigui aquesta o més gran** (el catió es fa més gran). En cas contrari, el catió no ocupa tot l'espai disponible, queda "surant" dins el forat octaèdric en una situació inestable on els anions entren en contacte. En aquest cas és preferible passar a una altra estructura amb un nombre de coordinació més petit. Un raonament semblant es podrà fer pels dos casos addicionals que s'estudien a continuació.

- *Cas de nombre de coordinació 8 (CsCl), cel·la cúbica primitiva:*

Es veu de la figura que, en el cas d'empaquetament compacte màxim, es té $D=2r_++2r_-$ i que $l=2r_-$. També se sap que $d=l\sqrt{2}$ i que $D^2=l^2+d^2$. S'acaba obtenint que

$$r_+^2 + 2r_+r_- - 2r_-^2 = 0$$

Si es divideix pel quadrat de r_- i es té que s'ha de complir

$$\gamma^2 + 2\gamma - 2 = 0$$

d'on es treu que l'arrel positiva és

$$\gamma = \sqrt{3} - 1 \approx 0.732$$

- *Cas de nombre de coordinació 4 (antifluorita, fluorita o esfarelita), també cel·la cúbica compacta centrada a les cares:*

$$a = r_++r_- , \quad b = r_- , \quad c = l/2 , \quad l = r_-\sqrt{2} , \quad a^2 = b^2 + c^2 \quad \text{d'on}$$

$$2\gamma^2 + 4\gamma - 1 = 0 \quad ; \quad \gamma = \frac{\sqrt{6} - 2}{2} \approx 0.225$$

Tipus d'estructures iòniques en relació les diferents estructures d'empaquetament:

- *Empaquetament cúbic simple d'anions.*
 - El valor ideal d'empaquetament òptim és $\gamma = 0.732$.
 - Exemple: cristall de CsCl.
- *Empaquetaments compactes (hexagonals ABAB... o cúbics ABCABC...)*
 - ◆ *Cúbic compacte.* Hi ha forats tetraèdrics i octaèdrics localitzats en plans.
 - Forats octaèdrics: n'hi ha en el centre i en els punts mitjans de la cel·la unitat. N'hi ha $1+3=4$ per cel·la. La relació forats octaèdrics:anions és 1:1.
 - Forats tetraèdrics: n'hi ha en els centres de cadascun dels 8 cubs en què es divideix la unitat a través dels 3 plans mediatris. Així n'hi ha 8 per cel·la perquè tots es troben dins ella i no estan compartits. Hi ha 4 anions per cel·la i, per tant, toca a raó de 2 forats tetraèdrics per anió. La relació és doncs 2:1.
 - Exemples de compostos:
 - *Clorur de sodi (NaCl).* Tots els forats octaèdrics estan ocupats per cations. És per això que l'estequiometria de la sal és 1:1. El nombre de coordinació catió:anió és 6:6. El factor ideal d'empaquetament òptim és $\gamma = 0.414$.
 - *Antifluorita (A₂B).* Els forats tetraèdrics estan ocupats per cations. L'estequiometria és doncs 2:1. El factor òptim és $\gamma = 0.225$. És l'estructura "inversa" de la fluorita. En general, es parla d'antiestructures.
 - *Esfarelita = Blenda de zinc (ZnS).* Només la meitat dels forats tetraèdrics estan ocupats pels cations. L'estequiometria és 1:1. Aquí també el factor òptim és $\gamma = 0.225$.
 - ◆ *Hexagonal compacte.* També hi ha forats tetraèdrics i octaèdrics localitzats en plans.
 - Forats octaèdrics: n'hi ha 6 a l'interior cada cel·la, 3 a la meitat superior i 3 més simètricament distribuïts a la meitat inferior. Atès que hi ha 6 anions per cel·la, la relació forats octaèdrics:anions és 1:1.
 - Forats tetraèdrics: n'hi ha 12 d'efectius (els forats localitzats sobre les arestes de la cel·la estan compartits per les 3 cel·les que concorren a la mateixa cel·la). En realitat n'hi ha 10 a la meitat superior però d'aquests només 6 són efectius per acomodar un catió. A la meitat inferior passa el mateix. En haver-hi 6 anions per cel·la, la relació forats tetraèdrics:anions és 2:1.
 - Exemples de compostos:
 - *Arseniur de Niquel (NiAs).* Tots els forats octaèdrics estan ocupats pels cations. L'estequiometria del compost és 1:1.
 - *Wurtzita (ZnS).* La meitat dels forats tetraèdrics estan ocupats pels cations. L'estequiometria torna a ser 1:1.
- *Estructures de tipus rutil (TiO₂).* La seva estructura es pot considerar derivada amb un empaquetament compacte fortament distorcionat. La relació de coordinació Ti:O és 6:3.

| | |
|-----------------|---|
| Halurs | CsCl , CsBr, CsI, TlCl, TlBr |
| Sals amòniques | NH ₄ Cl, NH ₄ Br, NH ₄ I |
| Intermetàl·lics | Llautó-β ordenat, FeAl, LiHg |
| Cianurs | CsCN, TICn |

Alguns compostos amb estructura de tipus CsCl

| | |
|-------------|--|
| Halurs | Els alcalins excepte CsCl, CsBr i CsI |
| Monòxids | MgO, CaO, SrO, BaO, TiO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO, CdO |
| Monosulfurs | MgS, CaS, SrS, BaS, PbS (galena) |
| Hidrurs | Alcalins |

Alguns compostos amb estructura de tipus NaCl

| | |
|---------|---|
| Òxids | Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O |
| Sulfurs | Li ₂ S, Na ₂ S, K ₂ S |

Alguns compostos amb estructura de tipus antifluorita

| | |
|----------|--|
| Òxids | CeO ₂ , UO ₂ |
| Fluorurs | CaF₂ , SrF ₂ , BaF ₂ |

Alguns compostos amb estructura de tipus fluorita

| | |
|-------------|---|
| Halurs | CuF, CuCl, CuBr, CuI |
| Monòxids | ZnO |
| Monosulfurs | BeS, MnS, ZnS (blenda de zinc), CdS, HgS (cinabri) |

Alguns compostos amb estructura de tipus esfarelita

| | |
|-----------------|------------------------------|
| Calcogenurs | FeS, FeSe, FeTe, CoTe, NiTe |
| Intermetàl·lics | MnSn, FeSn, NiSn, CuSn, PtSn |
| Altres | FeSb, NiAs |

Alguns compostos amb estructura de tipus NiAs

| | |
|-------------|---|
| Òxids | BeO, ZnO |
| Calcogenurs | MnS, CdS, MnSe, CdSe, ZnS (wurtzita) |

Alguns compostos amb estructura de tipus wurtzita

| | |
|----------|---|
| Òxids | TiO₂ , CrO ₂ , MnO ₂ , RuO ₂ , IrO ₂ |
| Fluorurs | MgF ₂ , CrF ₂ , MnF ₂ , FeF ₂ , CoF ₂ , NiF ₂ , CuF ₂ , ZnF ₂ |

Alguns compostos amb estructura de tipus rutil

6.5. Radis iònics: relació amb el tipus d'estructura

En realitat, els àtoms i els ions no tenen mida ni forma definida ni definible. Se'ls assigna forma esfèrica i una manera de definir radis consisteix en mesurar la distància a la que es troben o es poden acostar aquests àtoms o ions entre ells en formar les molècules o els compostos cristal·lins.

És possible, però, definir unes diferències quasi constants de radis iònics. Per exemple, si amb el símbol genèric a_{XY} representem la distància X-Y que hi ha entre els ions X i Y en un cristall iònic, es té:

$$\begin{aligned} r_{K^+} - r_{Na^+} &= a_{KF} - a_{NaF} = 35 \text{ pm} \\ &= a_{KCl} - a_{NaCl} = 33 \text{ pm} \\ &= a_{KBr} - a_{NaBr} = 32 \text{ pm} \\ &= a_{KI} - a_{NaI} = 30 \text{ pm} \end{aligned}$$

Llavors s'infereix que els valors dels radis iònics r_{K^+} i r_{Na^+} també són constants. Aquest comportament és prou generalitzable.

Hi ha un mètode aproximat que permet fer el càlcul dels radis iònics. És el **mètode de Pauling**:

Per exemple en el NaF, se suposa que els radis iònics dels ions Na^+ i F^- són inversament proporcionals a la càrrega nuclear efectiva que senten els electrons més externs.

$$\begin{aligned} \text{Pel } Na^+ : Z^* &= 11 - 4.15 = 6.85 \\ \text{Pel } F^- : Z^* &= 9 - 4.15 = 4.85 \end{aligned}$$

I tenint present la fórmula del radi d'una òrbita de Bohr:

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m_e Z e^2}$$

aquesta es pot refinar utilitzant la fórmula derivada

$$r = \frac{n^{*2} h^2 \epsilon_0}{\pi m_e Z^* e^2}$$

en la qual intervenen el nombre quàntic principal i el nombre atòmic efectius.

Si els nombres quàntics principals efectius dels dos ions en estudi són el mateix, s'obté un sistema d'equacions com el que segueix:

$$\begin{cases} \frac{r_{Na^+}}{r_{F^-}} = \frac{4.85}{6.85} = 0.71 \\ r_{NaF} = r_{Na^+} + r_{F^-} = 2.31 \end{cases}$$

i es troba la solució aproximada $r_{F^-} = 135$ pm i $r_{Na^+} = 96$ pm. Refinaments posteriors donen els radis tabulats de 136 i 95 pm, respectivament.

| | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|------------------|----|
| Li ⁺ | 60 | F ⁻ | 136 | O ²⁻ | 145 | Be ²⁺ | 30 |
| Na ⁺ | 95 | Cl ⁻ | 181 | S ²⁻ | 190 | Mg ²⁺ | 65 |
| K ⁺ | 133 | Br ⁻ | 195 | | | | |
| Rb ⁺ | 148 | I ⁻ | 216 | | | | |
| Cs ⁺ | 169 | | | | | | |

Alguns radis iònics expressats en pm

En base a les dades anteriors es poden avaluar els quocients següents:

$$r_{Li^+}/r_{Be^{2+}} = 2.0 \quad , \quad r_{Na^+}/r_{Mg^{2+}} = 1.46 \quad \text{i} \quad r_{F^-}/r_{O^{2-}} = 0.94 \quad , \quad r_{Cl^-}/r_{S^{2-}} = 0.95$$

els quals es poden explicar pels efectes de la càrrega nuclear.

A la taula següent es veu com els resultats que es poden obtenir amb mètodes teòrics aproximats són, a vegades, prou bons, però no exactes:

| | LiCl | NaCl | KCl | Lil | Nal | KI |
|--------------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| Calculat | 249 | 279 | 314 | 287 | 317 | 352 |
| Experimental | 257 | 281 | 314 | 302 | 323 | 353 |

Algunes distàncies interiòniques, en pm

L'energia reticular de la xarxa cristal·lina dels halogenurs alcalins depèn de la suma dels radis dels ions que formen el cristall:

$$U \propto \frac{1}{r_+ + r_-}$$

Si $r_- \gg r_+$, l'energia es fa més sensible a la mida de l'ió positiu. Per un ió positiu donat, l'energia baixa en augmentar la mida de l'anió:

| Cristall | U(kcal/mol) | Cristall | U(kcal/mol) | ΔU (kcal/mol) |
|----------|-------------|----------|-------------|-----------------------|
| LiF | 246.7 | NaF | 219.0 | 27.7 |
| LiCl | 202.3 | NaCl | 186.0 | 16.3 |
| LiBr | 193.0 | NaBr | 177.0 | 16.0 |
| Lil | 180.0 | Nal | 165.7 | 14.3 |

Energies reticulars i la seva variació donat un catió o un anió fixe

Ahora, hem vist també com els radis iònics influeixen en el moment de determinar els nombres de coordinació.

El compost iònic adopta una o altre estructura en funció de l'estabilitat energètica que pot assolir. Els factors que intervenen són:

1. Les forces atractives entre ions de càrrega oposada.
2. Les forces repulsives entre ions de la mateixa càrrega (factor de Born-Landé).

L'estabilitat augmenta:

1. Amb el nombre de coordinació, perquè sempre són més importants les forces atractives que les repulsives. Per exemple tenim les constants de Madelung $A_{\text{NaCl}}=1.748$ (nombre de coordinació 6) $A_{\text{CsCl}}=1.763$ (nombre de coordinació 8).
2. Quan els ions es troben a petites distàncies, sense arribar a estar "comprimits".

L'ordenament òptim serà aquell que permeti que, amb el màxim nombre de coordinació possible, els valors de distància catió-anió siguin petits sense arribar a la "compressió".

Es troba que, en augmentar la relació de radis, es fa més gran el nombre de coordinació al voltant d'una partícula central. Per veure-ho, repetirem aquí una taula que ja s'ha vist a l'apartat anterior:

| Rang de la relació $\gamma = r_+/r_-$ | Nombre de coordinació del catió | Forma geomètrica | Exemple |
|---------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------|
| 0 – 0.155 | 2 | Diagonal, lineal | |
| 0.155 – 0.225 | 3 | Triangular | |
| 0.225 – 0.414 | 4 | Tetraèdrica, pla-quadrada | |
| 0.414 – 0.732 | 6 | Octaèdrica | NaCl |
| 0.732 – 1 | 8 | Cúbica centrada | CsCl |
| ≥ 1 | 12 | Hexagonal o cúbica compacta | |

Nombres de coordinació i formes geomètriques per compostos XY a partir de la relació de radis iònics

Cal recordar, doncs, la llei general que diu que:

en augmentar la relació $\gamma = r_+/r_-$ també augmenta el nombre de coordinació.

Si $r_- \gg r_+$, els ions negatius es "tocaran" entre ells abans d'establir una forta interacció (estar molt propers) amb el catió. Això obliga a reduir el nombre de coordinació i, d'aquesta manera, els ions de càrrega oposada estan més propers.

Quan els ions són de mida semblant, quan, per exemple es té la relació $\gamma = r_+/r_- > 0.732$, com en els casos del CsCl, CsBr i del CsI, els ions poden prendre

l'estabilitat addicional a través de la coordinació octuple. És per això que l'estructura de CsCl té índex de coordinació 8.

Les prediccions es poden fer a través de les **regles de Pauling**:

- Els ions de radi més petit s'allotgen en els forats de l'estructura compacta formada pels anions, de radi més gran.
- La raó dels radis indica el nombre de coordinació i , per tant, l'estructura més probable que adoptarà el cristall.

Aquestes regles proporcionen el nombre de coordinació, però no el tipus d'estructura. Per exemple, és difícil predir si s'obindrà una estructura del tipus NaCl o NiAs, ambdues amb nombres de coordinació 6:6. En general, si la diferència d'electronegativitats és molt gran, hi ha una preferència per l'estructura NaCl pel nombre de coordinació 6 i per l'estructura de tipus blenda per a nombre de coordinació 4.

Així es poden fer prediccions del nombre de coordinació a partir dels radis iònics. Per extensió, es podran fer prediccions d'estructures cristal·lines i de les seves energies reticulars.

| Estructura de CsCl | | | Estructura de NaCl | | |
|--------------------|---------------------|------------------|--------------------|---------------------|------------------|
| Sal | $\gamma^{-1}=r/r_+$ | $\gamma=r_+/r_-$ | Sal | $\gamma^{-1}=r/r_+$ | $\gamma=r_+/r_-$ |
| CsCl | 1.1 | 0.91 | NaCl | 1.9 | 0.54 |
| CsBr | 1.2 | 0.83 | NaI | 2.3 | 0.45 |
| CsI | 1.3 | 0.77 | KCl | 1.4 | 0.73 |
| TlCl | 1.2 | 0.83 | RbI | 1.5 | 0.66 |
| TlBr | 1.3 | 0.77 | | | |

Relació entre les estructures i el quocient de radis interatòmics

Veiem altres prediccions:

| Cristall | $\gamma=r_+/r_-$ | Nombre de coordinació | Tipus d'estructura |
|-------------------|------------------|-----------------------|--------------------|
| TlI | 0.80 | 8 | CsCl |
| SrCl ₂ | 0.79 | 8 | CaF ₂ |
| NiO | 0.66 | 6 | NaCl |
| AlN | 0.39 | 4 | ZnS (blenda) |
| GaAs | 0.30 | 4 | ZnS (blenda) |

Alguns casos de predicció de l'estructura

6.6. Propietats dels compostos iònics

Les propietats a destacar d'aquests tipus de compostos són:

- Els ions en la sal estan units per forces coulòmbiques fortes. Així els cristalls iònics **no són conductors de l'electricitat**.
- Si es fon el cristall o es dissol en un solvent polar, els ions adquireixen mobilitat i poden ser transportats en presència d'un camp elèctric. **En fase aquosa sí que condueixen el corrent elèctric**.
- Normalment, i degut a la naturalesa de les càrregues iòniques, **presenten poca solubilitat en dissolvents apolars**.
- **Són molt solubles en dissolvents polars**, especialment l'aigua. Això és degut al moment dipolar de l'aigua, que permet establir els ions formats amb capes d'hidratació, i a la seva elevada constant dielèctrica ($\epsilon_{\text{aigua}} = 78.4\epsilon_0$), la qual fa reduir (78.4 vegades respecte el buit) les forces atractives entre cations i anions en dissolució. Recordem que la força d'atracció entre dos ions ve donada per l'expressió $F = qq' / 4\pi\epsilon_{\text{aigua}} r^2$.
- Les fortes interaccions electrostàtiques presents fan que siguin **relativament durs** i que tinguin **elevats punts de fusió i ebullició**.
- Generalment, la duresa d'un cristall augmenta en disminuir el radi iònic o en augmentar la càrrega iònica. El punt de fusió no segueix aquesta pauta atès que es regeix per les regles de Fajans.
- Malgrat ser durs, es poden trencar amb facilitat. **Són fràgils**. Un petit desplaçament porta a la superposició d'ions de la mateixa càrrega un sobre l'altre. En aquest cas el cristall esdevé altament inestable en un pla cristal·logràfic determinat i es trenca l'estructura.
- **No són maleables**.

| Cristall | MgO | CaO | SrO | LiF | CaF ₂ | SrF ₂ | PbF ₂ |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|------------------|------------------|------------------|
| Duresa a l'escala de Mohs | 6.5 | 4.5 | 3.5 | 3.3 | 6 | 3.5 | 3.2 |

Dureses d'alguns cristalls

6.7. Modificacions de les característiques de l'enllaç iònic per participació de l'enllaç covalent: Polarització

Quan s'aproximen dos ions A^+ i B^- a distàncies molt curtes es produeix, a més de l'atracció de tipus coulòmbic, una interacció deguda a la polarització mútua. Aquesta tendeix a deformar els núvols electrònics essent l'efecte molt més important en l'anió que en el catió, tal i com es pot justificar.

La polarització de l'anió pel catió és més important quan:

- més petit sigui el radi catiònic: el catió Li^+ polaritza més que el Na^+ .
- més gran sigui la seva càrrega: el catió Ca^{2+} polaritza més que el Na^+ .
- més gran sigui el radi aniònic: l'anió S^{2-} es polaritza més que el O^{2-} .
- més gran sigui la seva càrrega (expansió del núvol electrònic): l'ió O^{2-} es polaritza més que el F^- .

A classe s'ha vist una figura on es mostra com el núvol electrònic de l'anió es polaritza sota l'efecte de la càrrega positiva del catió.

Fins ara, per descriure els ions sempre hem considerat el model d'esferes rígides, impenetrables i no deformables. En alguns casos, com el del NaCl, aquest model és molt bo. En altres, caldrà tenir en compte l'efecte de la polarització. En aquests casos es tracten les unions com essencialment iòniques però amb petites contribucions covalents. L'enllaç covalent seria un cas extrem d'enllaç iònic en la que la polarització dels anions arriba a tal extrem que s'incrementa notablement la densitat electrònica a la zona de l'enllaç (zona interiònica).

Els punts de fusió varien de manera inversament proporcional al grau de polarització de l'anió per efecte de la interacció amb el catió:

| Compost | Punt de fusió ($^{\circ}C$) | Radi del catió (pm) | Radi de l'anió (pm) |
|----------|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| $BeCl_2$ | 405 | 31 | 181 |
| $MgCl_2$ | 712 | 65 | 181 |
| $CaCl_2$ | 772 | 99 | 181 |
| $SrCl_2$ | 872 | 113 | 181 |
| $BaCl_2$ | 960 | 135 | 181 |
| CaF_2 | 1392 | 99 | 136 |
| $CaCl_2$ | 772 | 99 | 181 |
| $CaBr_2$ | 730 | 99 | 195 |
| CaI_2 | 575 | 99 | 216 |

Així doncs, arribem a la conclusió que en augmentar el caràcter de ionicitat pura d'un compost també augmenta el punt de fusió.

De la mateixa manera, en augmentar la polarització de l'anió cada vegada és més gran la solubilitat en solvents apolars:

El LiCl és soluble en molts compostos orgànics.

El NaCl és insoluble en compostos orgànics.

Per tant, ara arribem a la conclusió que en augmentar el caràcter de ionicitat pura d'un compost, disminueix la solubilitat en compostos polars.

Les interaccions electrostàtiques són direccionals, mentre que els efectes de la polarització són estabilitzadors. El producte fos és més estable amb ions fàcilment polaritzables.

La polarització de l'anió augmenta les característiques covalents de les substàncies iòniques. De fet, com a cas extrem disposem de l'exemple d'un cristall d'un compost covalent (CH_4 , CO_2 , ...): el nombre de coordinació no canvia en el procés de fusió o vaporització. I en aquests casos es tenen punts de fusió i vaporització baixos.

Les regles de Fajans

K. Fajans estudià la variació del caràcter covalent en els compostos iònics en termes d'efectes de polarització i descriu un conjunt de regles basades en la mida i càrrega de l'anió i del catió:

1. El grau del caràcter covalent d'un compost iònic augmenta quan disminueix la mida o augmenta la càrrega del catió considerat. Cations de mida petita o càrrega elevada tenen una alta densitat de càrrega i, en conseqüència, tendeixen a distorsionar o polaritzar més fàcilment el núvol electrònic de l'anió. A la propera taula podem veure quins són els punts de fusió d'alguns clorurs d'estequiometria tipus YCl_2 :

| Catió | r_+ (pm) | Punt de fusió dels clorurs ($^{\circ}C$) |
|-----------|------------|--|
| Na^+ | 95 | 801 |
| Ca^{2+} | 99 | 772 |
| Mg^{2+} | 65 | 712 |
| Cs^+ | 167 | 645 |
| Sn^{2+} | 112 | 246 |
| Sn^{4+} | 183 | -33 |

Es veu l'efecte de la càrrega pel cas dels cations Na^+ i Ca^{2+} . Si es comparen els cations Ca^{2+} i Mg^{2+} , s'observa l'efecte de la mida. Pel cas del $CsCl$ és molt important la polarització del catió, tot i la seva mínima càrrega.

2. El caràcter covalent augmenta en augmentar el radi aniònic o la càrrega de l'anió degut al fet que la densitat electrònica està més difosa. Podem veure els punts de fusió dels compostos del tipus CaX_2 a la taula que segueix:

| Sal | r_+ (pm) | Punt de fusió ($^{\circ}C$) |
|---------|------------|-------------------------------|
| $NaCl$ | 181 | 801 |
| $NaBr$ | | 747 |
| Na_2S | 190 | 1180 |

3. El caràcter covalent és més important per sòlids iònics amb cations de configuració diferent a la de gas noble. Els cations amb 8 electrons produeixen menys distorsió degut al fet que apantallen millor la càrrega nuclear. Cations amb electrons $3d$ no apantallen tan bé la càrrega nuclear i, per exemple, un anió proper al Cu^+ es comporta com si es trobés sota la influència d'una càrrega iònica més gran que no pas si estigués proper a un catió Na^+ . La capa d també és més polaritzable que una capa de 8 electrons completa. Veiem les dades de la taula següent:

| Catió | Configuració | r_+ (pm) | Punt de fusió dels clorurs ($^{\circ}C$) |
|--------|----------------|------------|--|
| Na^+ | [Ne] | 95 | 801 |
| Cu^+ | [Ar] $3d^{10}$ | 96 | 430 |

| | | |
|------------------|----|-----|
| Ca ²⁺ | 99 | 772 |
| Cd ²⁺ | 97 | 568 |

Consideracions teòriques sobre les estructures cristal·lines

S'ha vist que és possible preveure quina és la distribució tridimensional més estable d'una substància iònica considerant les relacions entre el radi del catió i de l'anó. S'ha vist que els ions es disposen de la forma més compacta possible complint-se que:

1. Els cations i anions tendeixen a estar tan propers com permetin els seus radis.
2. Els anions no s'apropen mai més del que els seus radis iònics permeten.
3. Cada catió tendeix a estar rodejat pel nombre més gran possible d'anions, sempre que es compleixin les dues condicions anteriors.

Els tipus d'estructures cristal·lines iòniques més conegudes són:

- 1) *Estructura de tipus NaCl*. Estructura cúbica compacta centrada a les cares de clorurs. Els ions sodi ocupen els forats octaèdrics. Cada catió està envoltat de sis anions i viceversa. Pel NaCl es té $r_+/r_-=0.98/1.81=0.54 < 0.732$ (valor límit teòric).
- 2) *Estructura de tipus CsCl*. No és d'empaquetament compacte. És una estructura cúbica simple per a cada tipus d'ió. Es pot interpretar com un empaquetament cúbic d'ions Cl^- que es disposen en els vèrtexs d'un cub i de cations Cs^+ que ocupen els forats centrals. També es pot interpretar com dues xarxes cúbiques simples interpenetrades (veure la figura). El nombre de coordinació és 8 per a cada ió.
- 3) *Estructura de tipus Blenda de zinc (ZnS)*. Els ions S^{2-} formen una xarxa cúbica centrada a les cares. El motiu és ZnS. Els cations Zn^{2+} ocupen els forats tetraèdrics alternats per tal de mantenir l'estequiometria 1:1. El nombre de coordinació és 4. $r_+/r_-=0.74/1.84=0.40 < 0.414$.
- 4) *Estructura de tipus Wurtzita (ZnS)*. Empaquetament hexagonal del S^{2-} on els cations de zinc ocupen els forats tetraèdrics. El motiu és $(\text{ZnS})_2$. El nombre de coordinació és 4.
- 5) *Estructura de tipus fluorita (CaF_2)*. Estructura cúbica centrada a les cares dels cations Ca^{2+} . Els anions ocupen els llocs tetraèdrics. Cada anió F^- està rodejat de 4 cations i cada catió de 8 anions. És l'estructura característica dels compostos A_2B .
- 6) *Estructura de tipus antifluorita (Na_2O)*. Es tracta de la mateixa estructura anterior però s'intercanvien les posicions els cations i els anions.
- 7) *Estructura de tipus rutil (TiO_2)*. Els cations ocupen les posicions d'una xarxa centrada en el cos. No és d'empaquetament compacte. Els cations tenen un nombre de coordinació de 6 i els anions de 3.
- 8) *Estructura de tipus NiAs*. Les cel·les són hexagonals. Es tracta d'un empaquetament compacte d'ions As on els ions de níquel es troben en els forats octaèdrics. Ambdós ions tenen nombre de coordinació 6. El motiu és $(\text{NiAs})_2$.

Podem fer les comparacions estructurals següents:

- Pel tipus d'empaquetament:
 - *Cúbic compacte*: NaCl, antifluorita, ZnS (blenda)
 - *Hexagonal compacte*: NiAs, ZnS (wurtzita), CaCl₂.
- Pel tipus i fracció dels forats ocupats:
 - Octaèdrics:
 - Tots: NaCl, NiAs
 - La meitat: CaCl₂
 - Tetraèdrics:
 - Tots: antifluorita
 - La meitat: ZnS (blenda), ZnS (wurtzita)

| <i>Estequiometria</i> | <i>Coordinació</i> | <i>Empaquetament</i> | <i>Estructura</i> |
|------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| XY | 8:8 | Cúbic simple | CsCl |
| | 6:6 | Cúbic compacte | NaCl |
| | | Hexagonal compacte | NiAs |
| | 4:4 | Cúbic compacte | Blenda de zinc |
| Hexagonal compacte | | Wurtzita | |
| X ₂ Y o XY ₂ | 4:8 o 8:4 | Cúbic compacte | Fluorita o antifluorita |
| | 6:3 | Hexagonal compacte (distorsionat) | Rutil |

Estructures usals en compostos iònics