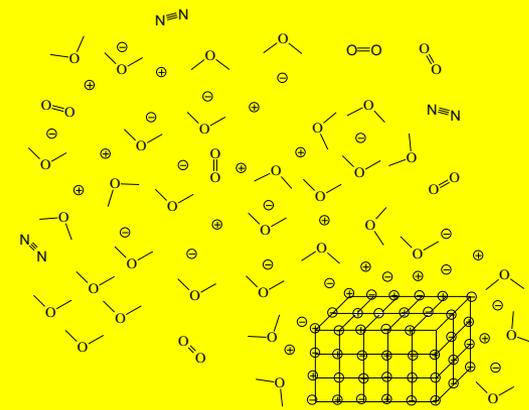




# Unidad 3

## Termodinámica

### Inorgánica



# Química Inorgánica I

Compuestos iónicos  
Energía de red cristalina ( $U_0$ )  
Ciclo de Born-Haber



## $[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ : dicloro bis-zoxazolamina Cobalto (II)





# $[\text{Co}(\text{L})_4]\text{Br}_2$ : bromuro de tetrakis-zoxazolamina





# Créditos y referencias

El material que sigue está conformado por trabajo original y material tomado de las varias fuentes, entre ellas:

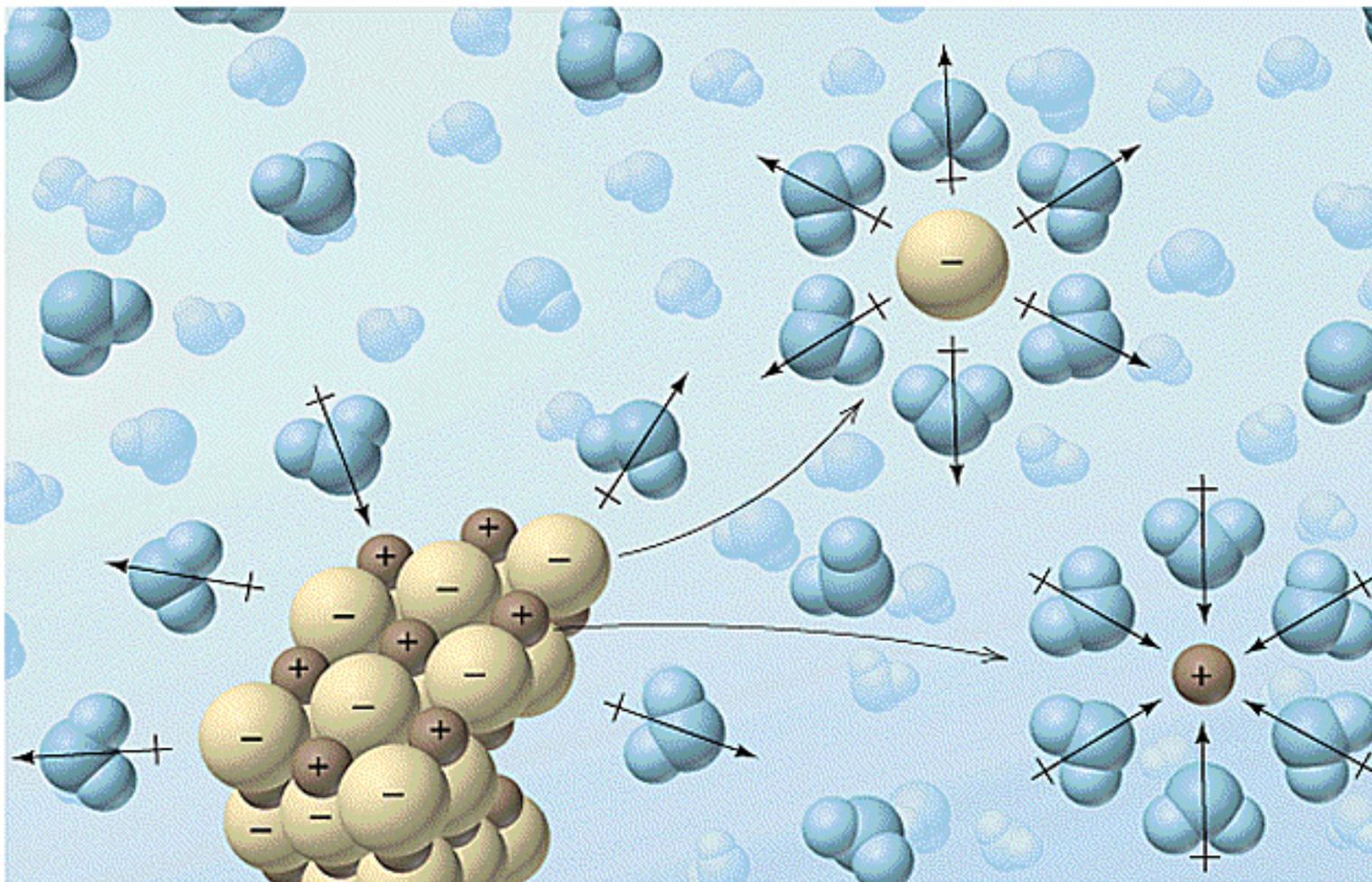
- “Principles of Inorganic Chemistry”, J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Harper-Collins, NY, 1993.
- “Principles of Descriptive Inorganic Chemistry”, G. Wulfsberg, University Science Books, Mill Valley, 1991.
- También se presenta material tomado de varios sitios accesibles por Internet. En la medida de lo posible se menciona la dirección URL donde se puede consultar el material.



- La mayoría de los elementos no se encuentran libres en la naturaleza sino en forma de iones o combinados covalentemente.
- En agua, los iones se encuentran hidratados.
- Los iones hidratados resultan de las interacciones ion-dipolo con el agua.

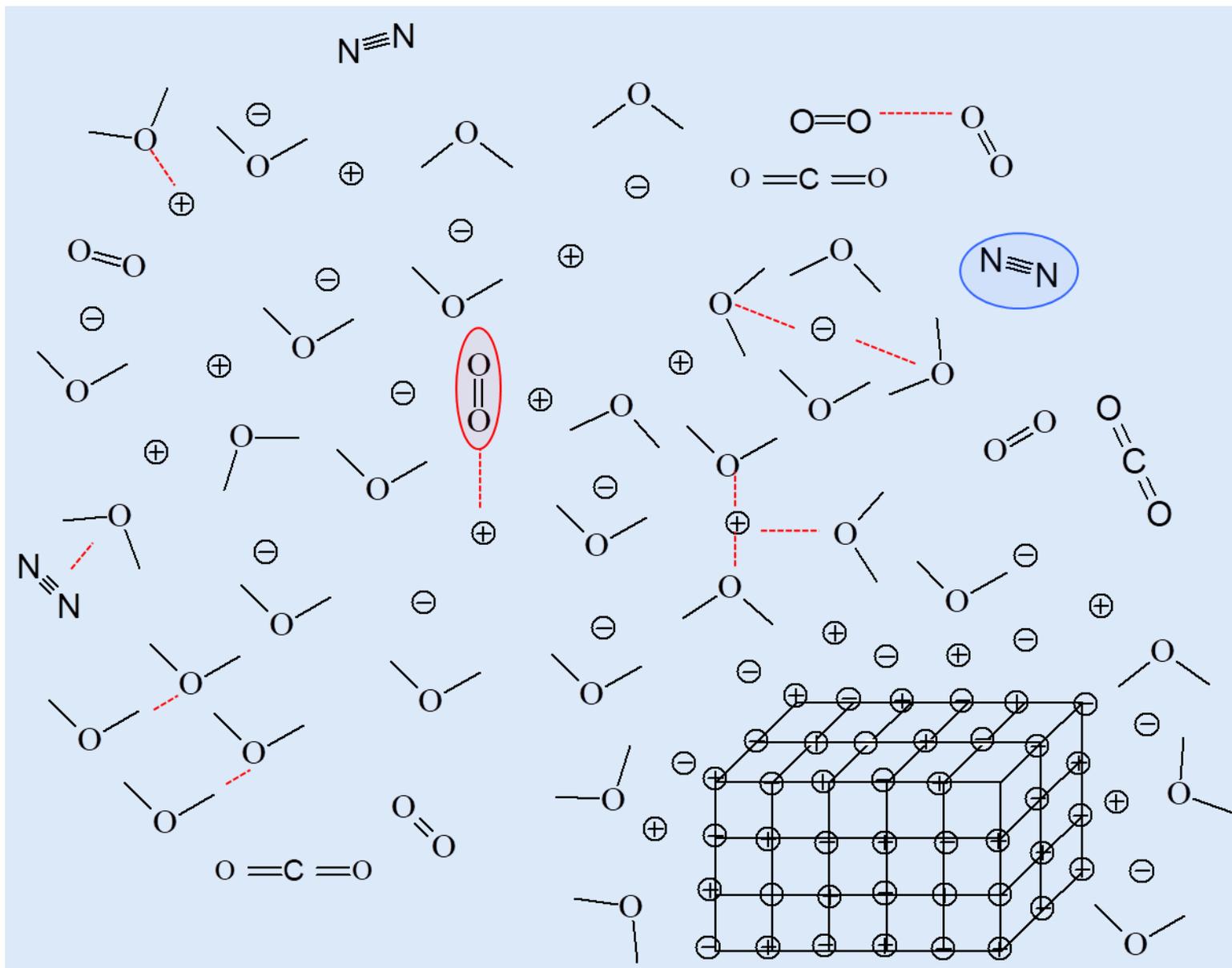


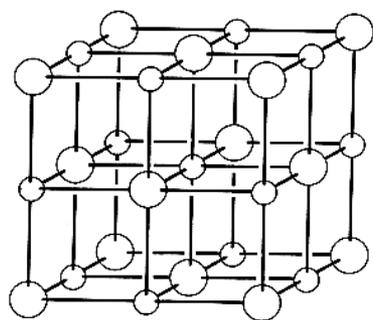
# Algunas interacciones en solución



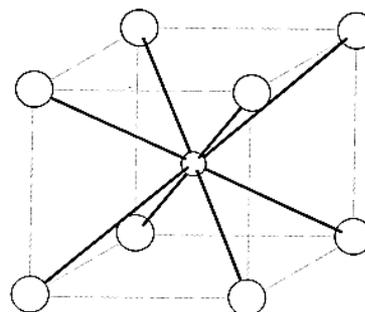


# Algunas otras interacciones más



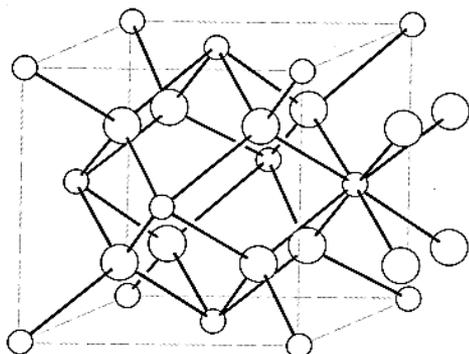


NC=6 Rock-salt (NaCl)

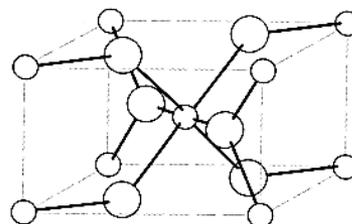


NC=8 Cesium chloride (CsCl)

## Algunas estructuras cristalinas

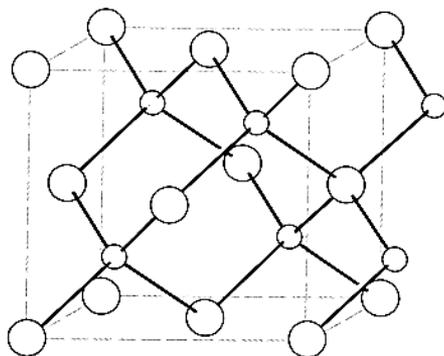


NC=8 Fluorite (CaF<sub>2</sub>)

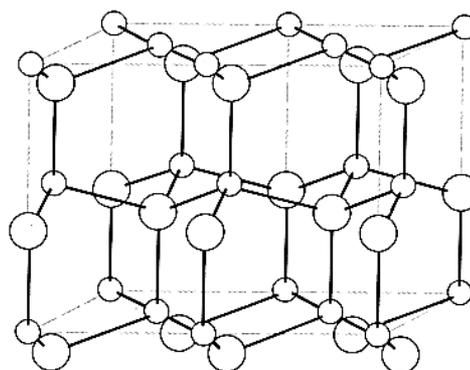


Rutile (TiO<sub>2</sub>)

La estructura que adopta una sal depende de la relación de radios del catión y del anión.



NC=4 Zinc blende (cubic ZnS)



NC=4 Wurtzite (hexagonal ZnS)

**Figure 3.6** Important lattice types for binary ionic compounds. Small circles denote metal cations; large circles denote anions. Reproduced with permission from F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Wiley-Interscience, New York. Copyright © 1980 by John Wiley & Sons.

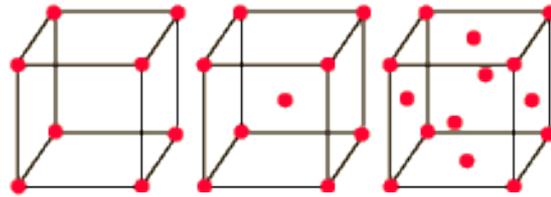


# Sistemas cristalinos

- Existen **7** sistemas cristalinos (cúbico, monoclínico, etc)
- Asociados a éstos hay sólo **14** redes espaciales posibles llamadas redes de Bravais.
- Dependiendo de quién ocupe los puntos de estas 14 redes, pueden originarse hasta **32** grupos puntuales cristalográficos diferentes.
- El conjunto de operaciones de simetría para un cristal se conoce como grupo espacial. Hay **230** grupos espaciales posibles para cristales tridimensionales.

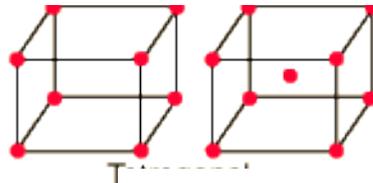
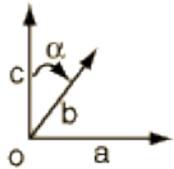


# Las 14 redes de Bravais

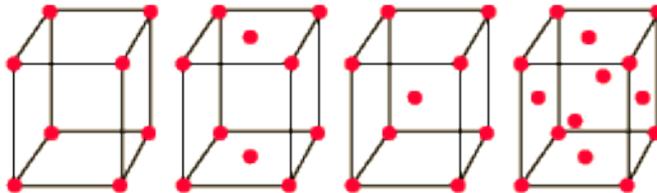


simple (P) CCC (I), CCL (F)

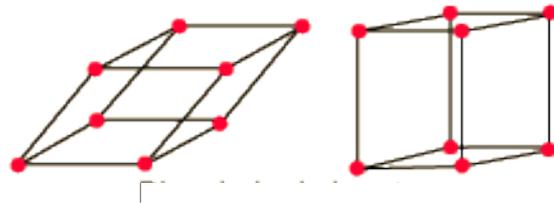
**Cúbico:**  $a=b=c$   $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



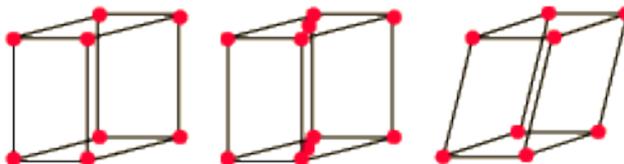
**Tetragonal:**  
 $a=b \neq c$   $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



**Ortorómbico:**  
 $a \neq b \neq c$   $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



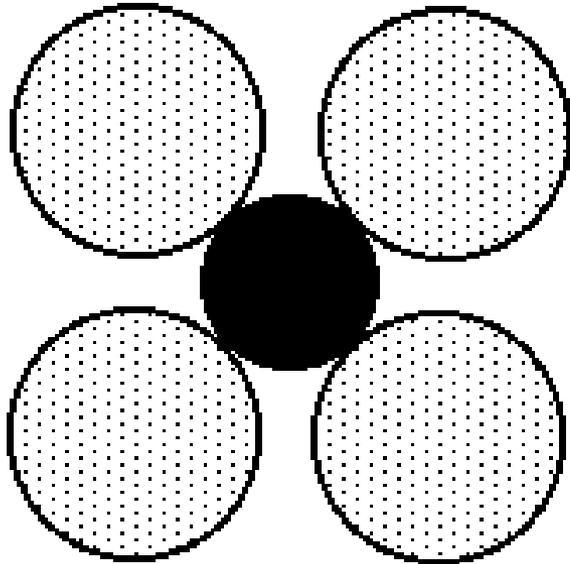
**Romboédricas: Trigonal y hexagonal**  
 $a=b \neq c$   $\alpha=\beta=90^\circ$   $\gamma=120^\circ$



**Monoclínico:**  $a \neq b \neq c$   $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$  **Triclínico:**  $a \neq b \neq c$   $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

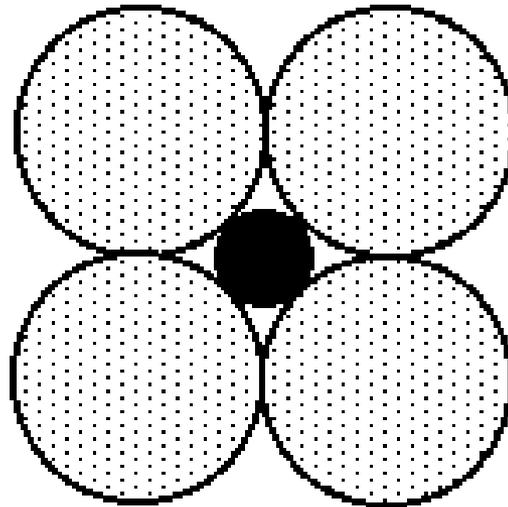


# La relación ideal para NC=4



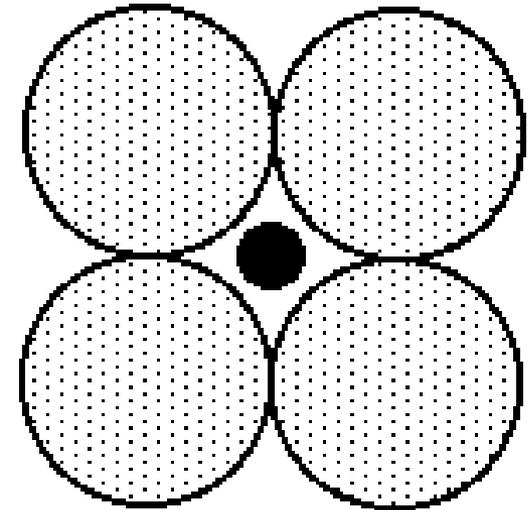
$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} > \text{ideal}$$

**Estable**



$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} = \text{ideal} \\ (0.414)$$

**Estable**



$$r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}} < \text{ideal}$$

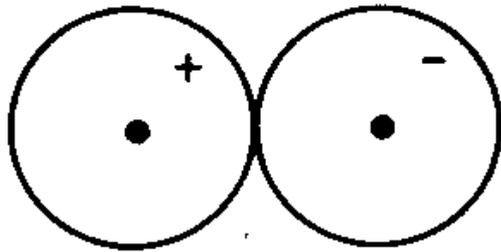
**Inestable**

Entre 0.414 y 0.732 se favorecen los empaquetamientos octahédricos (NC=6). Esta relación de tamaños considera solamente aspectos geométricos y por lo tanto no se observa en el 100% de los casos. Se requiere considerar otros factores.

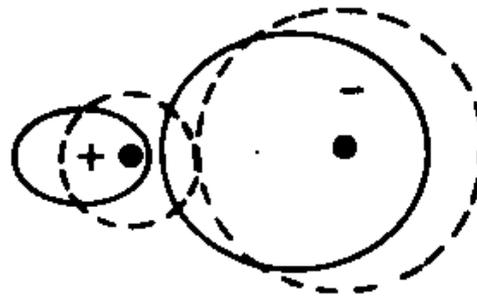
¿Cómo cuáles?



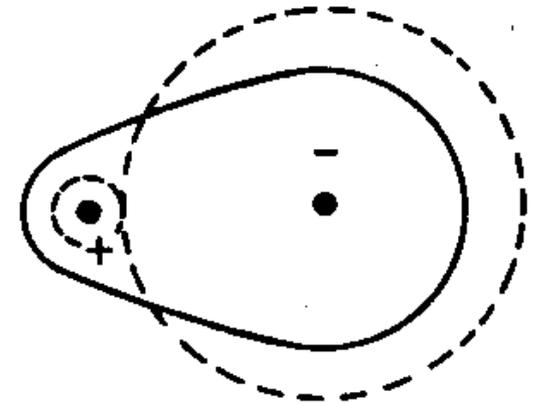
# La polarización



(a)



(b)



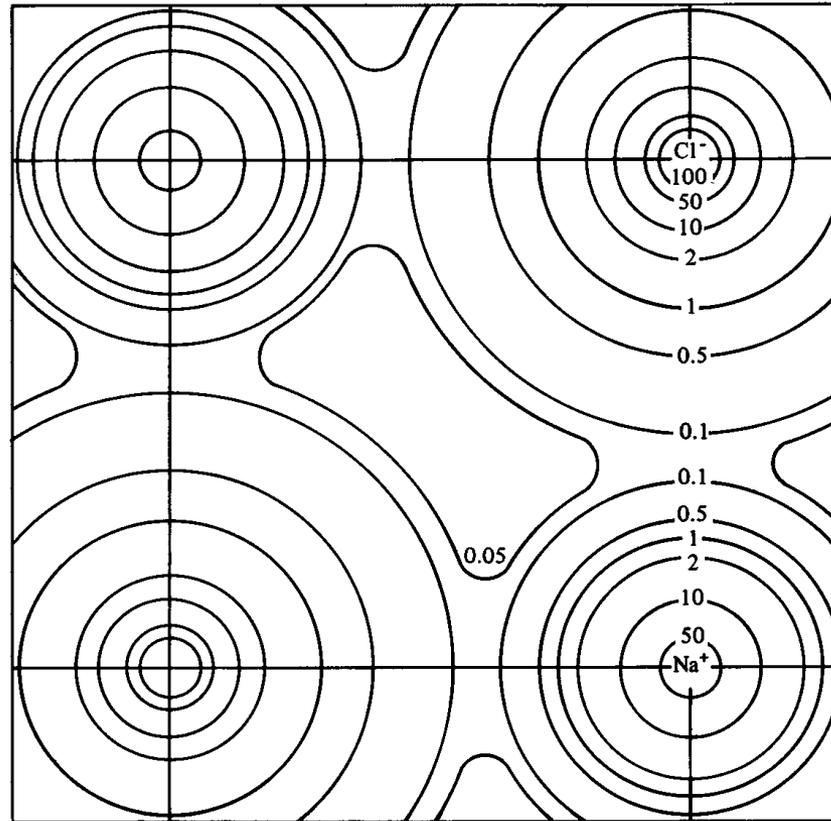
(c)

Esto provoca que la relación de radios  $r^+/r^-$  no siempre permita predecir el empaquetamiento cristalino en compuestos iónicos.

De hecho, compuestos como el ZnS y el HgS se consideran más bien como redes covalentes infinitas.



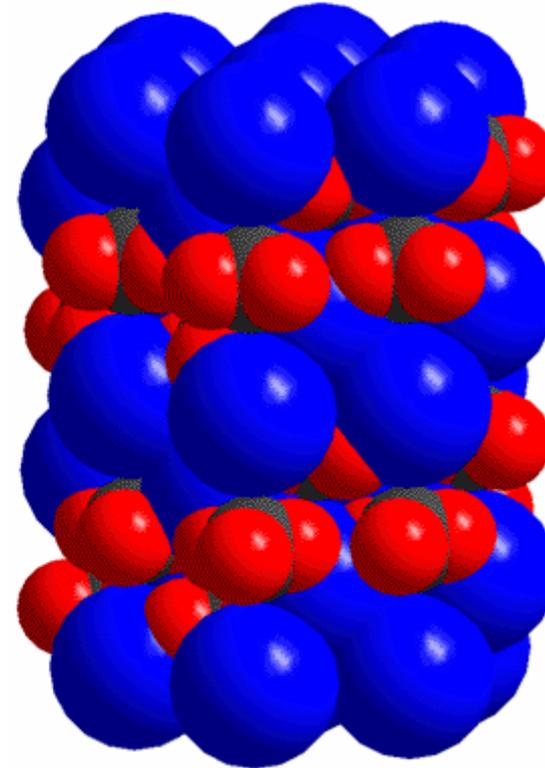
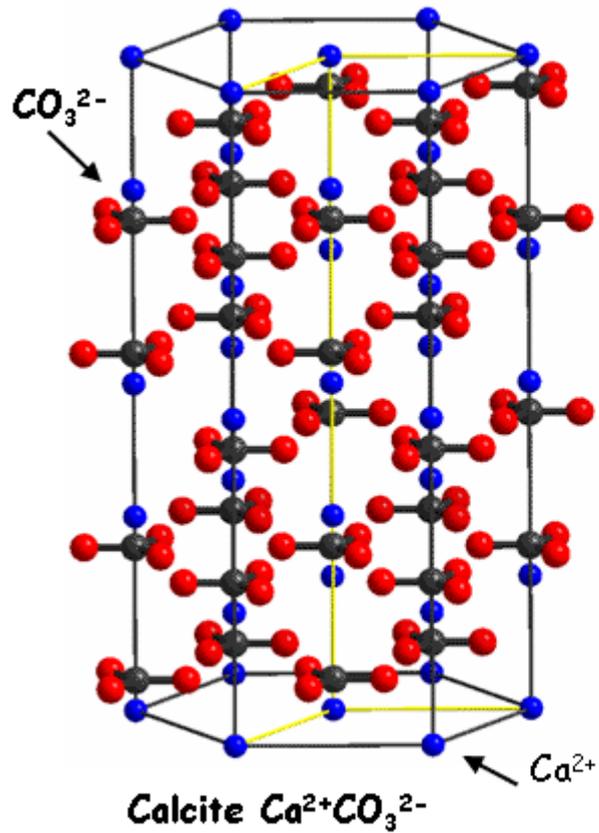
# Densidad electrónica en NaCl



**Fig. 4.10** Electron density contours in sodium chloride. Numbers indicate the electron density (electrons  $\text{\AA}^{-3} = 10^{-6}$  electrons  $\text{pm}^{-3}$ ) along each contour line. The “boundary” of each ion is defined as the minimum in electron density between the ions. The internuclear distance is 281 pm (= 2.81  $\text{\AA}$ ). [Modified from Schoknecht, *G. Z. Naturforsch.* **1957**, *12A*, 983. Reproduced with permission.]

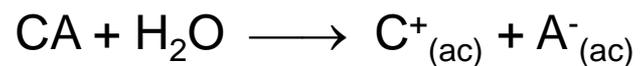
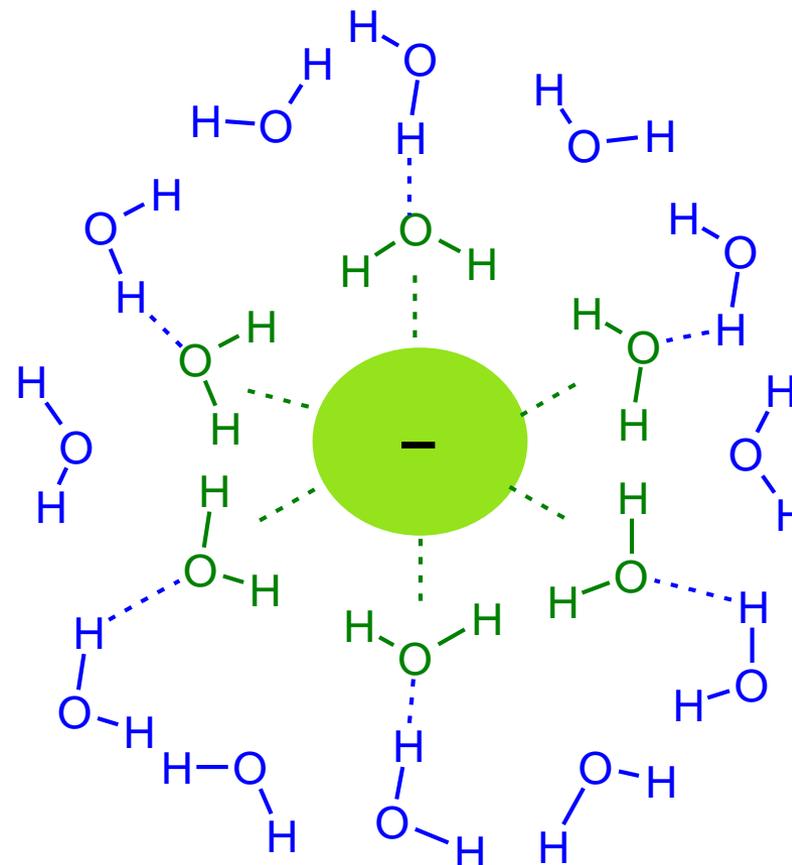
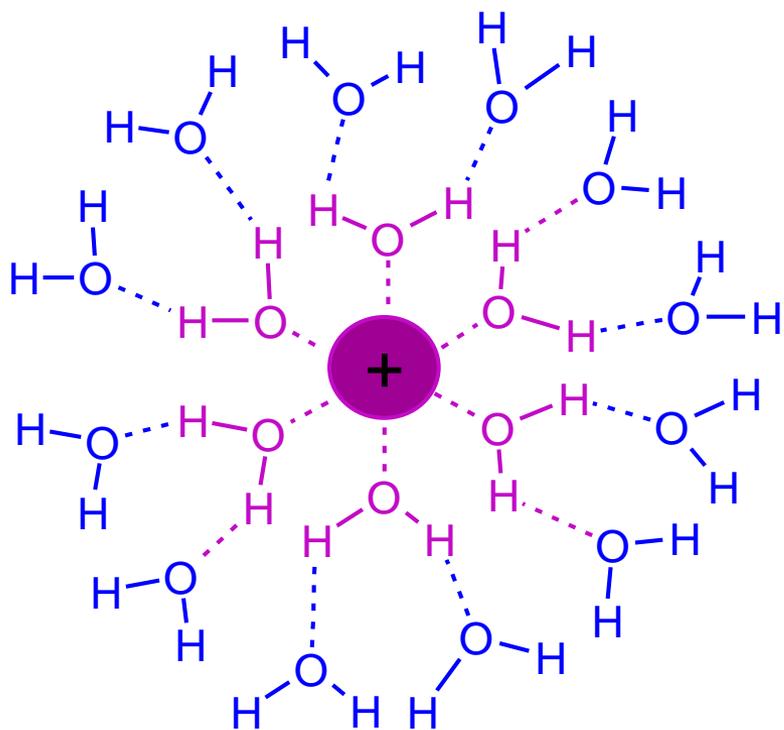


## Estructura de la calcita





# Hidratación de iones

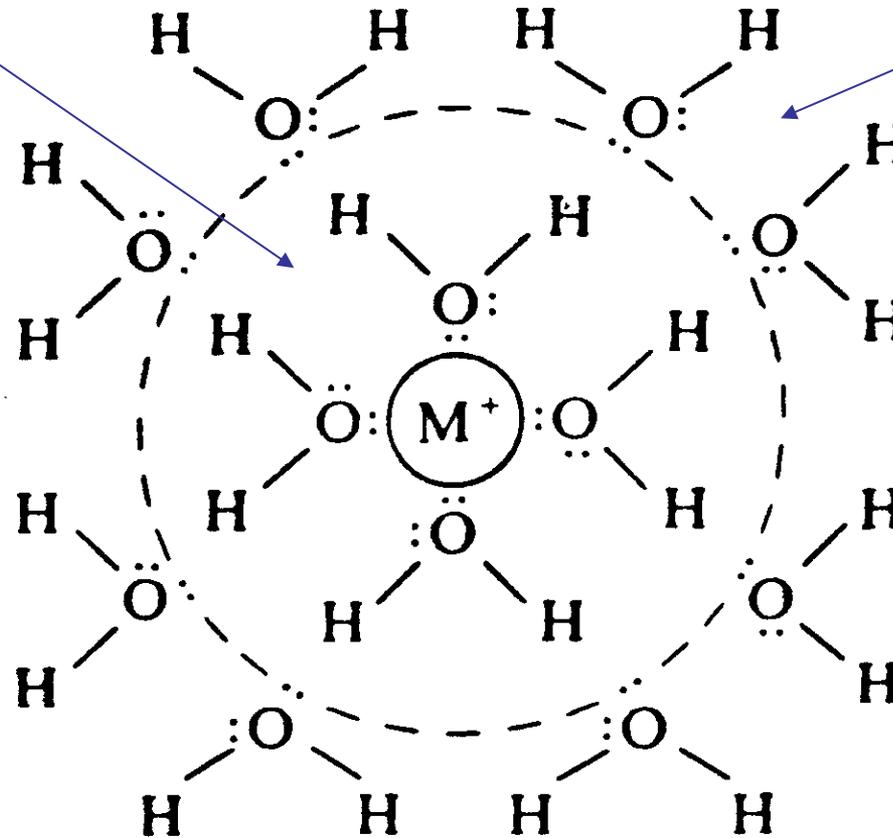




# Hidratación de cationes

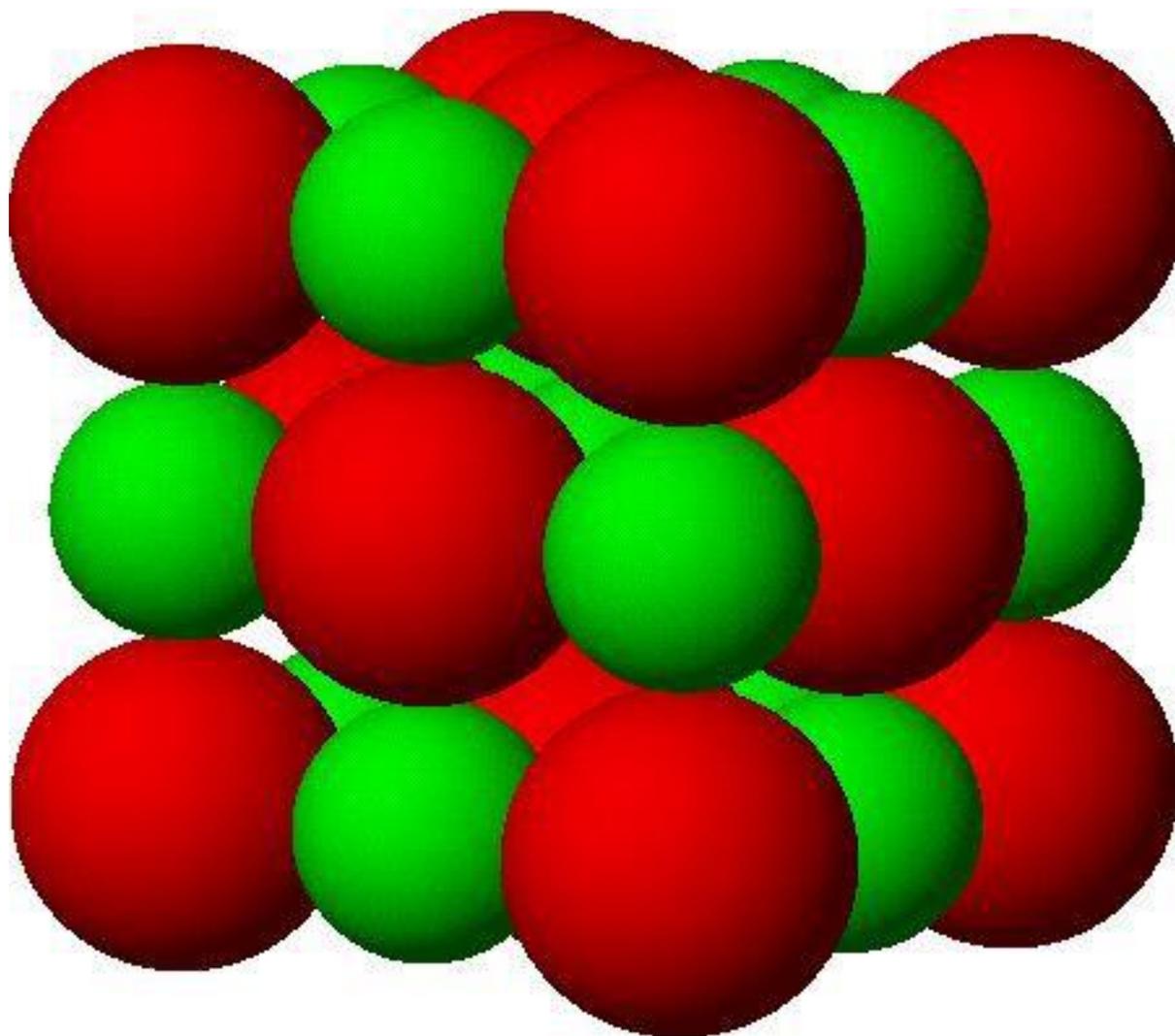
1a esfera de hidratación

2a esfera de hidratación



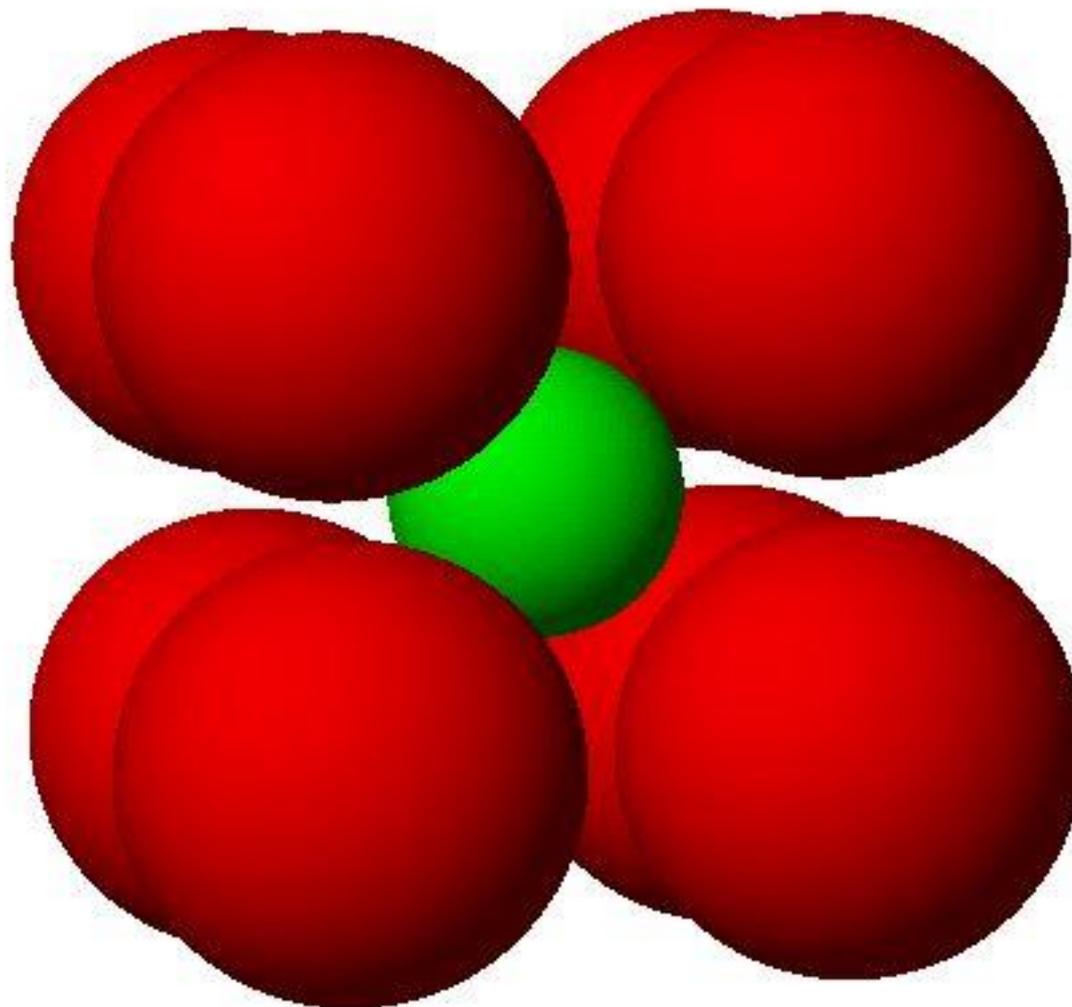


# NaCl



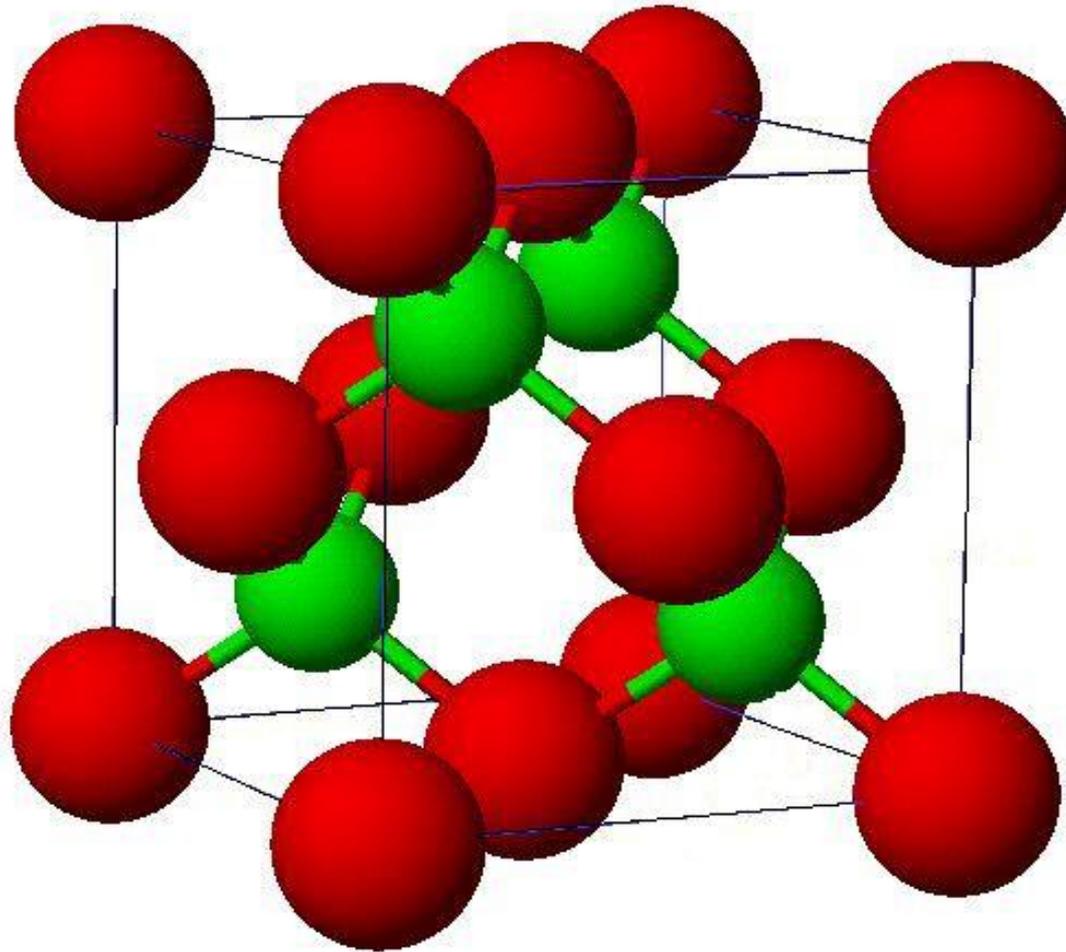


# CsCl





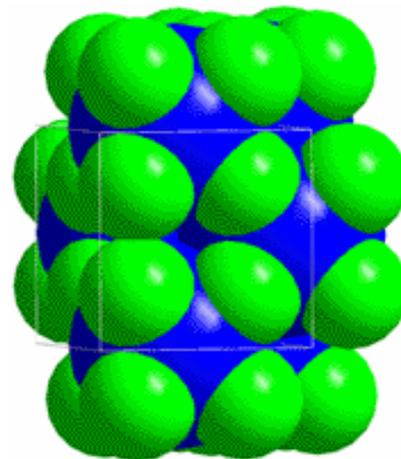
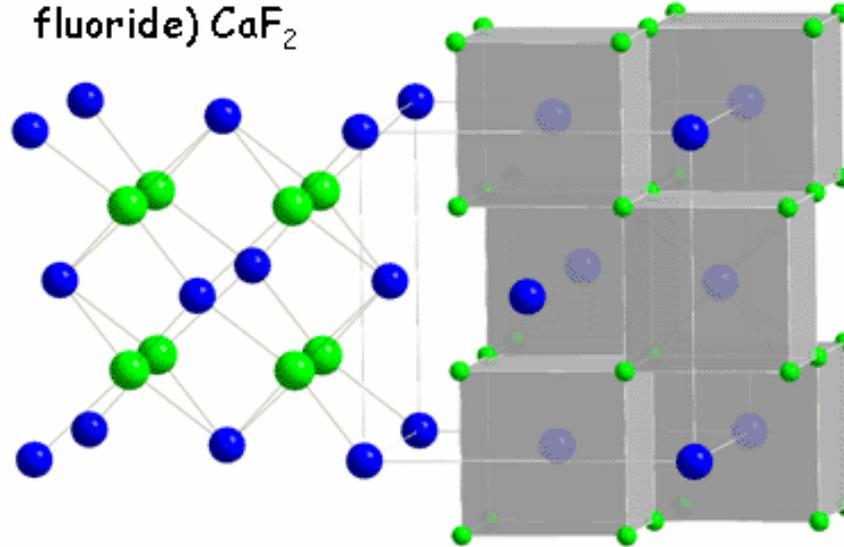
# ZnS (blenda de zinc)





# CaF<sub>2</sub> (Fluorita)

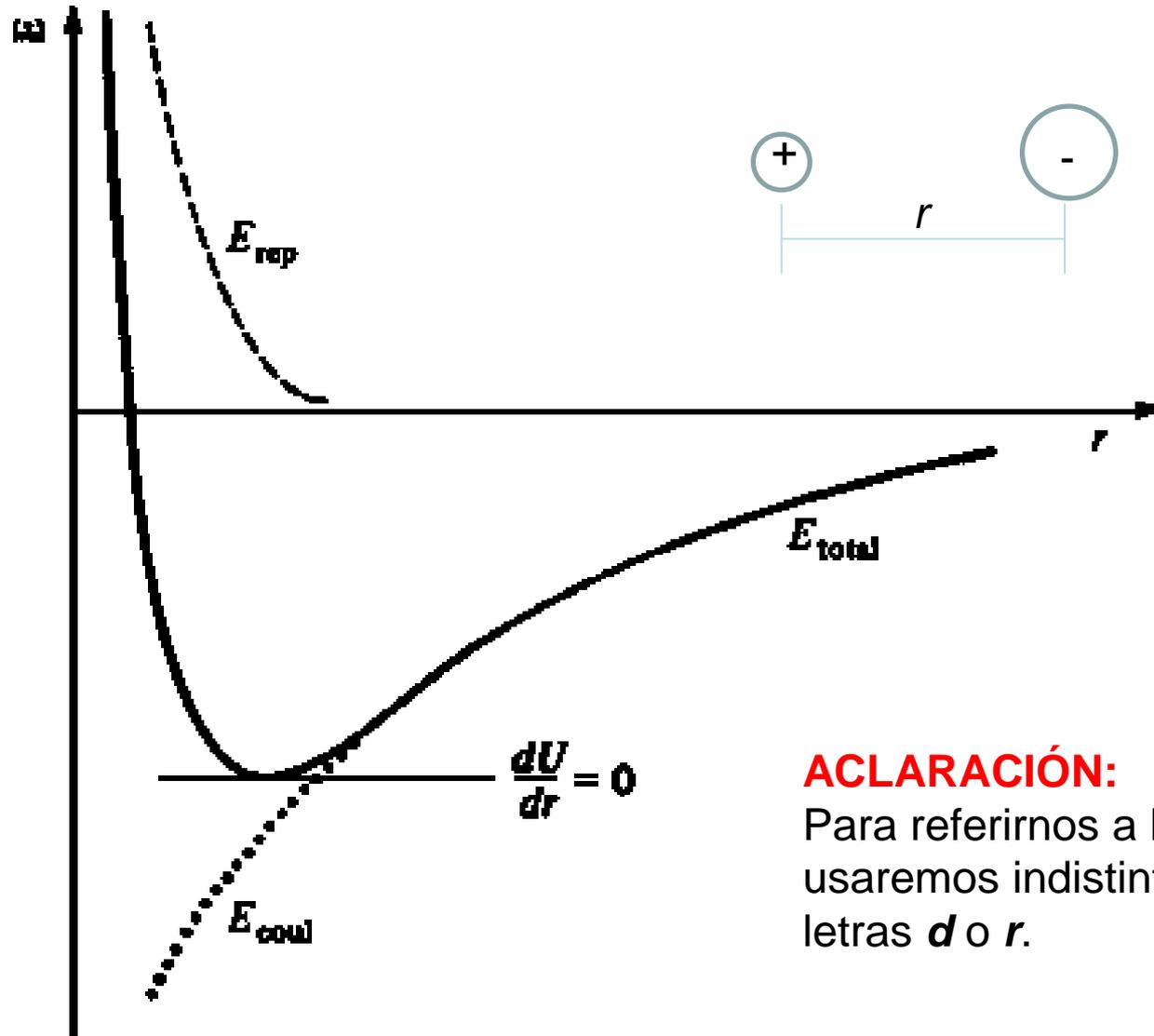
Fluorite (calcium fluoride) CaF<sub>2</sub>



Each calcium cation is surrounded by eight fluoride anions



# Energía de un par iónico

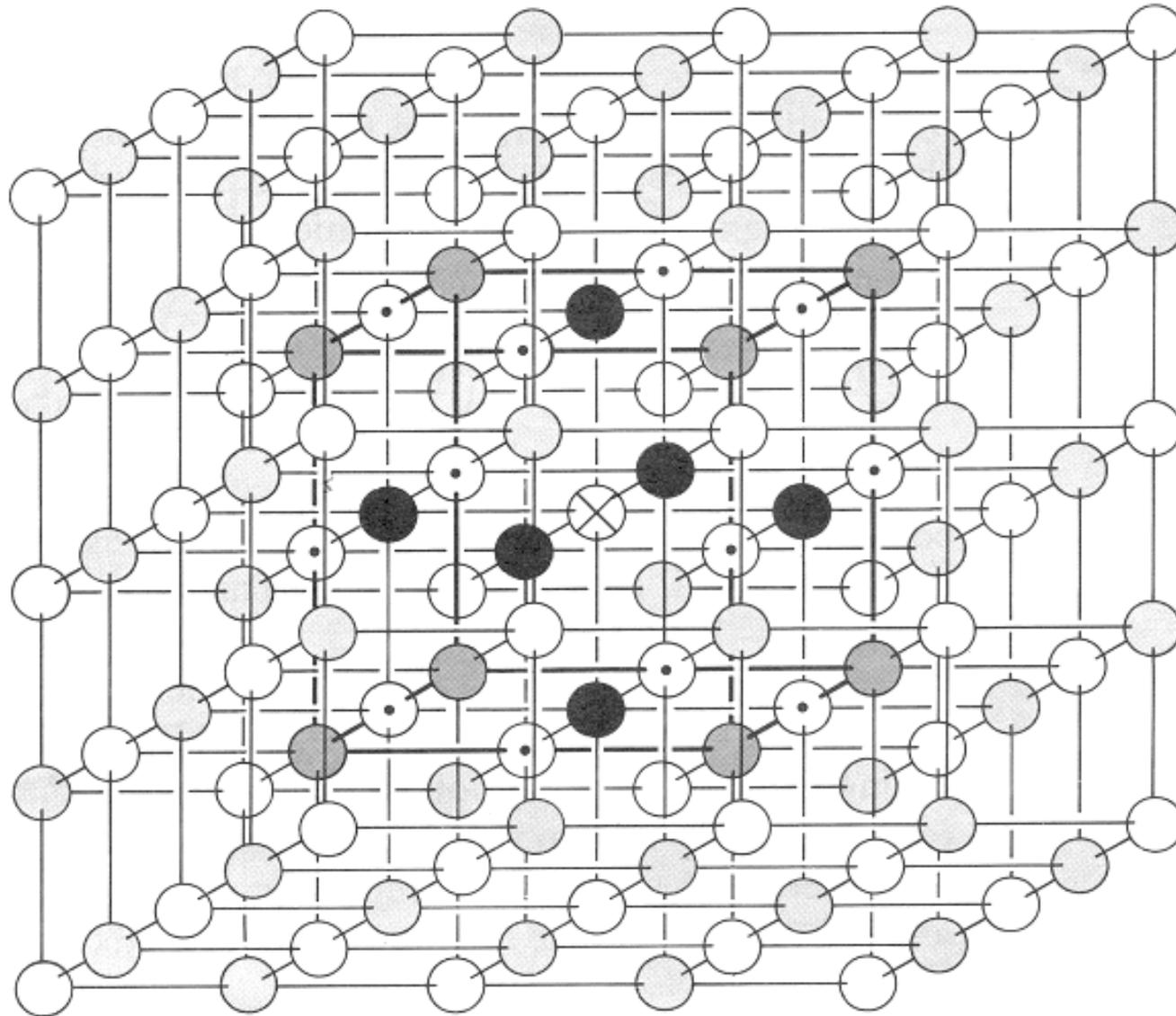


## ACLARACIÓN:

Para referirnos a la distancia  $r$  usaremos indistintamente las letras  $d$  o  $r$ .



## La malla cúbica





# Atracciones y repulsiones

$$E_{coul} = k \frac{q_+ q_-}{r}$$

Energía potencial electrostática  
entre dos cargas opuestas:  
Ley de Coulomb

## Energía de un par iónico

$$E_a = \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_r = \frac{B}{r^n}$$

$E_a$ : E. de atracción entre los iones  $< 0$

$E_r$ : E. de repulsión entre los *cores*  $> 0$

$n$  = exponente de Born promedio

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.9876 \times 10^9 \text{ Nm}^2 \text{ C}^{-2}$$



# Exponentes de Born ( $n$ )

Especie	$n$	Configuración
He	5	1s
Ne, Na <sup>+</sup>	7	2s, 2p
Ar, Cl <sup>-</sup>	9	3s, 3p
Kr, Ag <sup>+</sup>	10	4s, 4p
Xe, Au <sup>+</sup>	12	5s, 5p

Estos exponentes se calculan a partir de datos de compresibilidad de gases nobles.



# Energía de malla cristalina $U$

$$E_{tot} = E_a + E_r$$

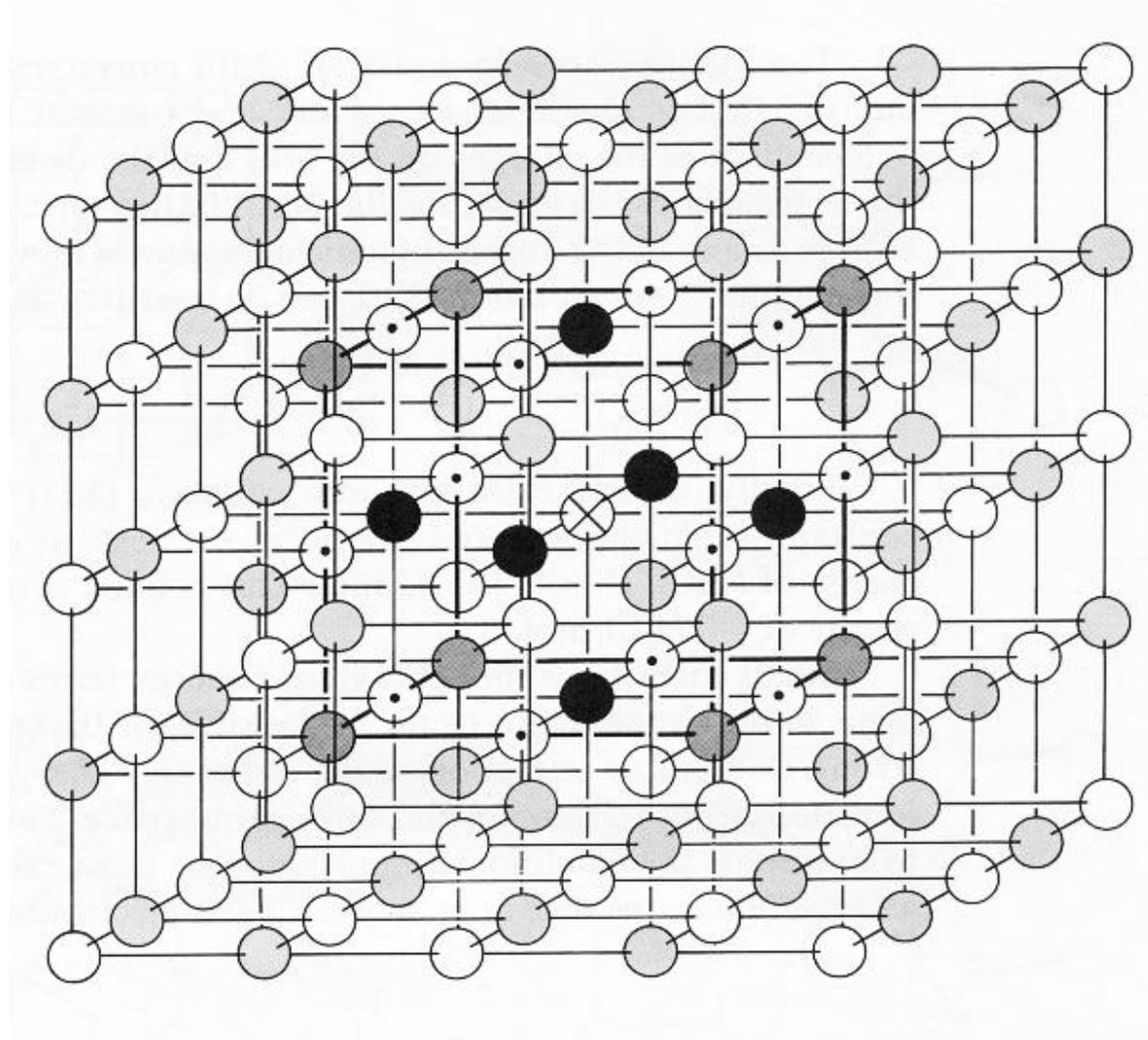
Energía de un par de iones de cargas opuestas.

Es el resultado de las atracciones catión-anión ( $E_a$ ) y las repulsiones de sus respectivos electrones de *core* ( $E_r$ ).

Pero no contiene todas las interacciones presentes en una malla cristalina, aún falta algo:

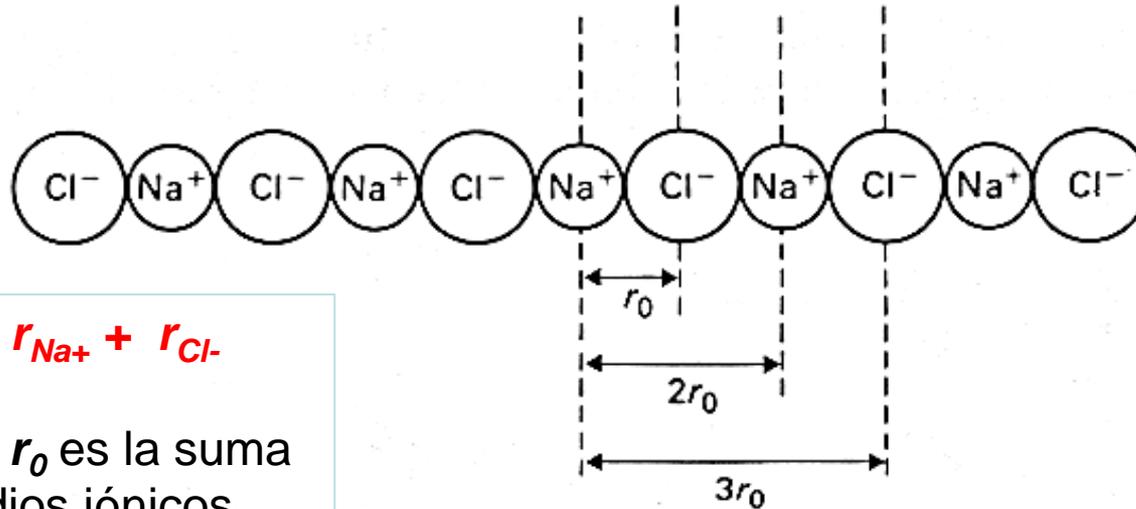


# La malla cristalina





# Atracciones y repulsiones en una malla cristalina lineal



$$r_0 = d_0 = r_{Na^+} + r_{Cl^-}$$

La distancia  $r_0$  es la suma de los radios iónicos.

Constante de Madelung

$$U = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 2r_0} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 3r_0} + \dots$$

$$= -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[ \left(1 - \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4}\right) + \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{6}\right) \dots \right] = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} A$$

$$A = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{1}{6} \dots = 1.3863$$

$A$  es adimensional

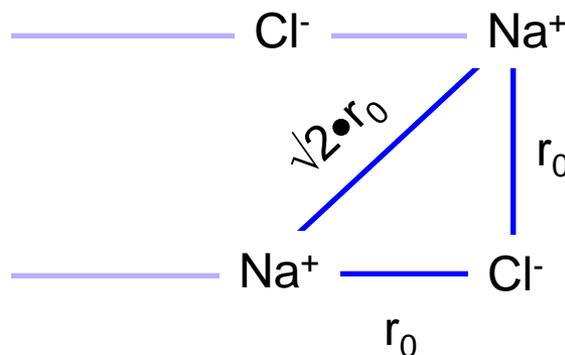


# Ejemplo en 3 dimensiones:

El NaCl forma una malla cúbica simple. Un catión  $\text{Na}^+$  en el centro de la malla tiene 6 primeros vecinos ( $\text{Cl}^-$ ), 12 segundos vecinos ( $\text{Na}^+$ ), 8 terceros vecinos ( $\text{Cl}^-$ ) y así sucesivamente.

La serie correspondiente a una malla cúbica simple es:

$$A = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots = 1.74756$$





# Constantes de red de Madelung

Estructura tipo:	Empaquetamiento		Constante de Madelung
NaCl Sal de roca o sal gema	cúbico (ccp)	NC= 6	1.74756
CsCl	cúbico (bcc)	NC= 8	1.76267
ZnS Esfalerita ó blenda de zinc	cúbico (ccp)	NC= 4	1.63806
ZnS Wurtzita	hexagonal (hcp)	NC= 4	1.64132
CaF <sub>2</sub> Fluorita	cúbico (ccp)	NC= 8	2.51939
TiO <sub>2</sub> Rutilo	hexagonal (hcp)		2.408
SiO <sub>2</sub> Cristobalita	cúbico (ccp)		2.298
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Corundo	hexagonal (hcp)		4.1719



# Energía de red ...(cont)

Se requiere incluir  $N$  y  $A$  para poder hablar realmente de una malla iónica con una energía igual a  $U$ .

$$E_{tot} = E_a + E_r = U$$

$N$  = número de Avogadro

$A$  = constante de Madelung



# Energía de red ...(cont)

$$U = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n}$$

En el punto de equilibrio la energía  $U$  es mínima, por lo tanto:

$$\frac{dU}{dr} = -\frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{nNB}{r^{n+1}} = 0$$

De la expresión anterior se despeja  $B$ :

$$B = -\frac{AZ^+Z^-e^2 r^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$$

Finalmente, el valor de  $B$  se sustituye en la primera ecuación.



# La ecuación de Born-Landé

$$U_0 = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

en donde:

$$e = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$r_0 = d_0 = r_+ + r_-$$

ó más fácil, si agrupamos las constantes en una sola:  $\frac{e^2 N}{4\pi\epsilon_0} = 138,900 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ pm}$

$$U_0 = \frac{138,900 AZ^+Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

aquí  $r_0$  va en picómetros y  $U_0$  queda en  $\text{kJ mol}^{-1}$



# La ecuación de Born-Landé

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

En la derivación de esta ecuación se hicieron varias suposiciones que simplifican las cosas pero que ignoran hechos que realmente ocurren en los cristales iónicos. Se supuso que:

1- Que los iones en la malla cristalina están inmóviles.

Habría que tomar en cuenta la llamada *energía de punto cero*.

2- Que los iones son esferas rígidas que, por lo tanto, no se polarizan.

3- Que las densidades electrónicas de los iones no se superponen.

Habría que atribuir algo de covalencia al enlace iónico.

4- Que no hay interacciones de Van der Waals entre los iones.



# ¿Podemos mejorar el modelo?

Se pueden hacer varias cosas:

- Reemplazar en la ecuación la función que describe las repulsiones.  
Habría que tomar en cuenta la *energía de punto cero* y agregar correcciones por capacidad calorífica para escalar a la temperatura ambiente.
- Por lo tanto habría que añadir otros términos energéticos tales como:
  - energías de Van der Waals
  - energías de punto cero
  - correcciones por capacidad calorífica:

$$\Delta E = \int_0^T \left( C_{v(MX)} - C_{v(M^+)} - C_{v(X^-)} \right) dT$$



# La ecuación de Kapustinskii

$$r_0 = d_0 = r_+ + r_-$$

$$U_0 = \frac{120,200 \nu Z^+ Z^-}{r_0} \left( 1 - \frac{34.5}{r_0} \right)$$

$\nu$  = número de iones por fórmula

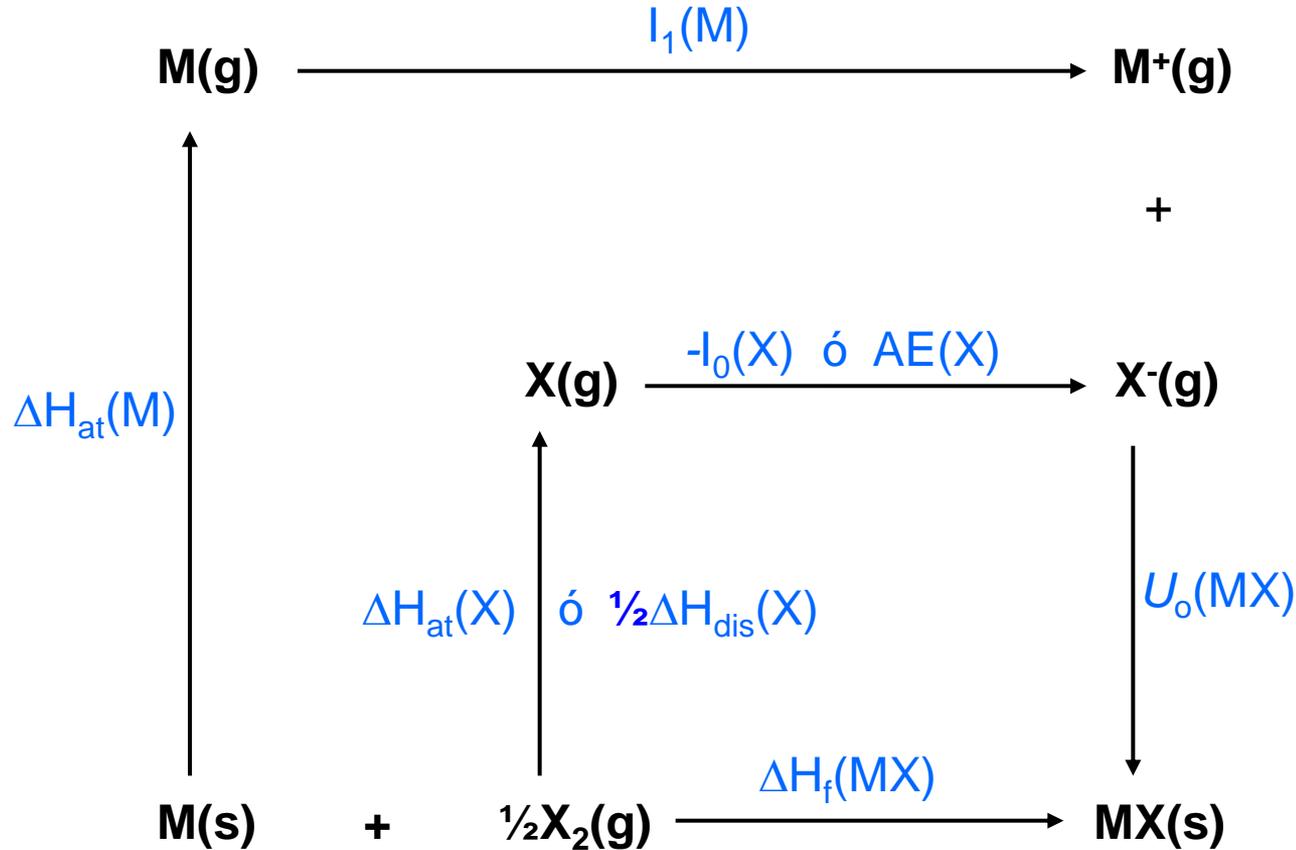
( $r_0$  en picómetros)

Kapustinskii observó que la variación del cociente  $A/\nu r_0$  es pequeña, así que propuso una especie de constante de Madelung universal, tipo sal de roca, que funciona aceptablemente para una gran cantidad de compuestos iónicos.

Esta ecuación incluye aproximaciones pero puede emplearse cuando no se conoce la forma cristalina del compuesto iónico.

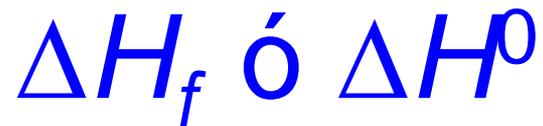


# El ciclo de Born-Haber



$$\Delta H_f(MX) = \Delta H_{at}(M) + \Delta H_{at}(X) + I_1(M) - I_0(X) + U_0(MX)$$

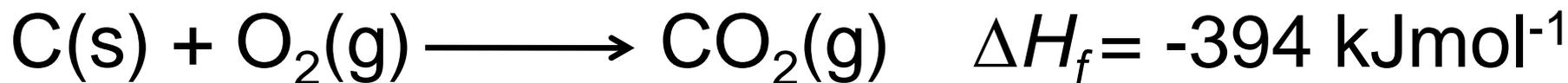
Ley de Hess



## entalpía de formación

- Es el cambio de entalpía que se produce cuando se forma una mol de un compuesto a partir de sus elementos en sus fases estándar a 298 K y 100 kPa.

**Ejemplo:** la reacción de formación del dióxido de carbono





$\Delta H_r^0$  ó  $\Delta H^0$ (reacción): entalpía de reacción



$$\Delta H_r^0 = \Sigma \Delta H^0(\text{productos}) - \Sigma \Delta H^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta H_f(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_f(\text{CO}) = -111 \text{ kJmol}^{-1}$$

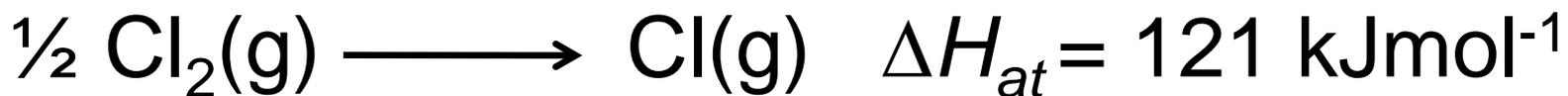
$$\Delta H_f(\text{O}_2) = 0 \text{ kJmol}^{-1} \quad (\text{por definición})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0 &= (-394 \text{ kJmol}^{-1}) - (-111 \text{ kJmol}^{-1} + 0 \text{ kJmol}^{-1}) \\ &= -283 \text{ kJmol}^{-1} \end{aligned}$$



# $\Delta H_{at}$ : entalpía de atomización

- Es la energía necesaria para producir una mol de átomos gaseosos de un elemento a partir de éste en condiciones estándar.





# $E_{AB}$ : energía de enlace y $\Delta H_{dis}$ : entalpía de disociación del enlace

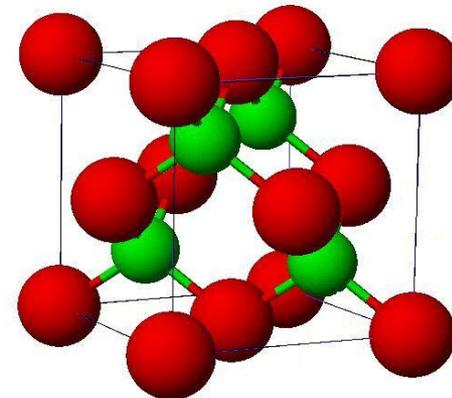
$\Delta H_{dis}$  es la energía necesaria para romper una mol de enlaces covalentes A-B a una temperatura dada.

Molécula	$E_{A-B}$ (kJmol <sup>-1</sup> )
H-H	432
F-F	158
Cl-Cl	242
Br-Br	193
I-I	151
H-Cl	438



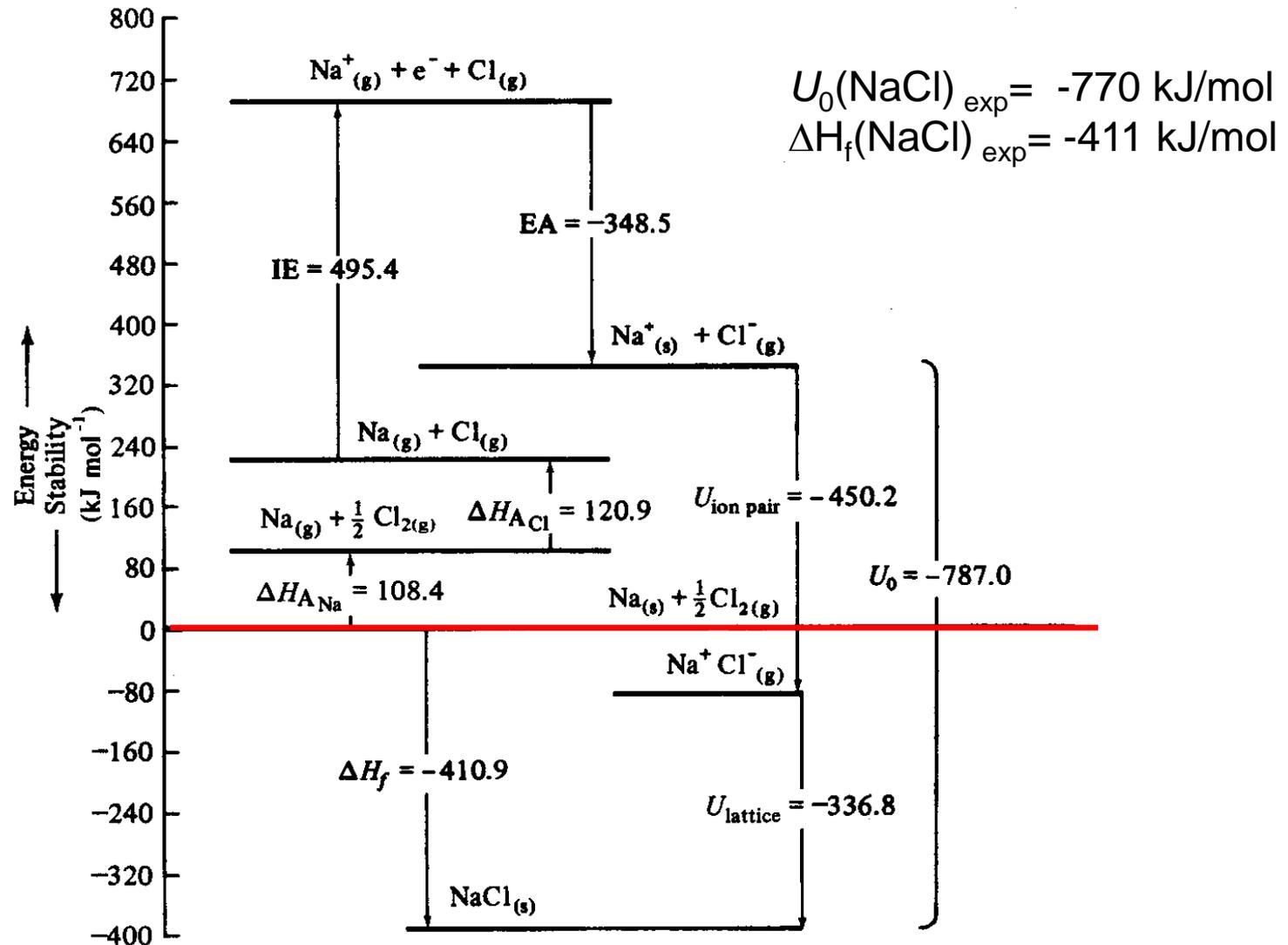
# $U_0$ : energía de red cristalina

- Es la energía que se libera cuando se forma una mol de cristal iónico a partir de sus iones en fase gaseosa.





# Diagrama de Born-Haber





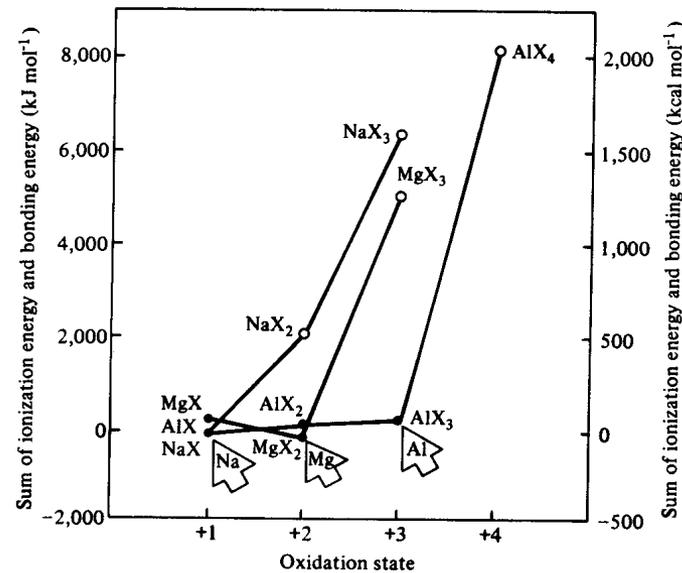
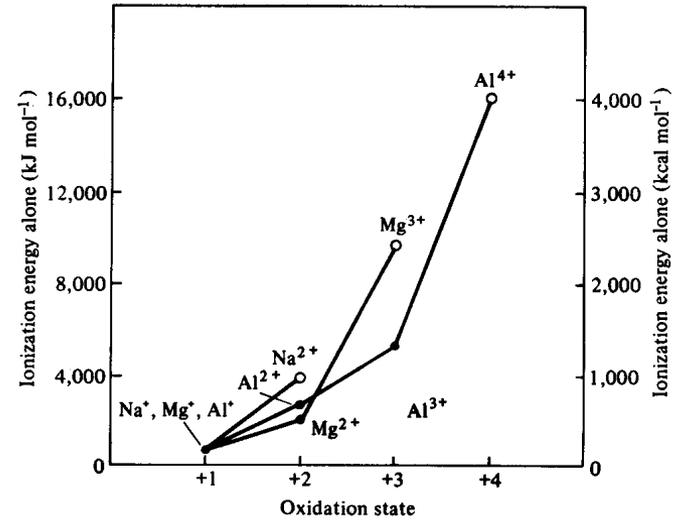
# Aplicaciones del ciclo de Born-Haber

- Es útil para entender la energética de la formación de los compuestos.
- Ayuda a predecir la probable formación o no de un compuesto.
- Permite evaluar variables de difícil determinación experimental como la afinidad electrónica entre otras utilidades.

$$\Delta H_f(\text{MX}) = \Delta H_{\text{at}}(\text{M}) + \Delta H_{\text{at}}(\text{X}) + I_1(\text{M}) - I_0(\text{X}) + U_0(\text{MX})$$



# Energías de ionización y de enlace





# Primeras energías de ionización $I_1$

**Table 6.6** First Ionization Energies of the Elements (kJ/mol)

	$s^1$	$s^2$	$s^2d^1$	$s^2d^2$	$s^2d^3$	$s^2d^4$	$s^2d^5$	$s^2d^6$	$s^2d^7$	$s^2d^8$	$s^2d^9$	$s^2d^{10}$	$s^2p^1$	$s^2p^2$	$s^2p^3$	$s^2p^4$	$s^2p^5$	$s^2p^6$	
1 H 1312																			He 2372
2 Li 520	Be 899												B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681	Ne 2081	
3 Na 496	Mg 738												Al 578	Si 786	P 1012	S 1000	Cl 1251	Ar 1520	
4 K 419	Ca 590	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 653	Mn 717	Fe 759	Co 758	Ni 737	Cu 746	Zn 906		Ga 579	Ge 762	As 944	Se 941	Br 1140	Kr 1351	
5 Rb 403	Sr 550	Y 616	Zr 660	Nb 664	Mo 685	Tc 702	Ru 711	Rh 720	Pd 805	Ag 731	Cd 868		In 558	Sn 709	Sb 832	Te 869	I 1008	Xe 1170	
6 Cs 376	Ba 503	Lu 524	Hf 654	Ta 761	W 770	Re 760	Os 840	Ir 880	Pt 870	Au 890	Hg 1007		Tl 589	Pb 716	Bi 703	Po 812	At	Rn 1037	
7 Fr 509	Ra	Lr	Rf	Ha															
		$s^2f^1$	$s^2f^2$	$s^2f^3$	$s^2f^4$	$s^2f^5$	$s^2f^6$	$s^2f^7$	$s^2f^8$	$s^2f^9$	$s^2f^{10}$	$s^2f^{11}$	$s^2f^{12}$	$s^2f^{13}$	$s^2f^{14}$				
6	La 538	Ce 528	Pr 523	Nd 530	Pm 536	Sm 543	Eu 547	Gd 592	Tb 564	Dy 572	Ho 581	Er 589	Tm 597	Yb 603					
7	Ac 490	Th 590	Pa 570	U 590	Np 600	Pu 585	Am 578	Cm 581	Bk 601	Cf 608	Es 619	Fm 627	Md 635	No 642					



# Segundas energías de ionización I<sub>2</sub>

**Table 6.7** Second Ionization Energies of (+ 1 Ions of) the Elements (kJ/mol)

										<i>s</i> <sup>2</sup>	<i>s</i> <sup>2</sup> <i>p</i> <sup>1</sup>	<i>s</i> <sup>2</sup> <i>p</i> <sup>2</sup>	<i>s</i> <sup>2</sup> <i>p</i> <sup>3</sup>	<i>s</i> <sup>2</sup> <i>p</i> <sup>4</sup>	<i>s</i> <sup>2</sup> <i>p</i> <sup>5</sup>	<i>s</i> <sup>2</sup> <i>p</i> <sup>6</sup>		
1																He 5250	Li 7298	
2	Be 1757											B 2427	C 2353	N 2856	O 3388	F 3374	Ne 3952	Na 4562
3	Mg 1451											Al 1817	Si 1577	P 1903	S 2251	Cl 2297	Ar 2666	K 3051
4	Ca 1145	Sc 1235	Ti 1310	V 1414	Cr 1496	Mn 1509	Fe 1561	Co 1646	Ni 1753	Cu 1958	Zn 1733	Ga 1979	Ge 1537	As 1798	Se 2045	Br 2100	Kr 2350	Rb 2633
5	Sr 1064	Y 1181	Zr 1267	Nb 1382	Mo 1558	Tc 1472	Ru 1617	Rh 1744	Pd 1875	Ag 2074	Cd 1631	In 1821	Sn 1412	Sb 1595	Te 1790	I 1846	Xe 2046	Cs 2230
6	Ba 965	Lu 1340	Hf 1440	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt 1791	Au 1980	Hg 1810	Tl 1971	Pb 1450	Bi 1610	Po	At	Rn	Fr
7	Ra 979	Lr	Rf	Ha	106	107		109										
6	La 1067	Ce 1047	Pr 1018	Nd 1034	Pm 1052	Sm 1068	Eu 1085	Gd 1170	Tb 1112	Dy 1126	Ho 1139	Er 1151	Tm 1163	Yb 1175				
7	Ac 1170	Th 1110	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				



# Terceras energías de ionización $I_3$

Table 6.8 Third Ionization Energies of (+ 2 Ions of) the Elements (kJ/mol)

$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	$d^{10}$	$s^1$	$s^2$	$s^2p^1$	$s^2p^2$	$s^2p^3$	$s^2p^4$	$s^2p^5$	$s^2p^6$	
1																	Li 11815	Be 14849
2										B 3660	C 4621	N 4578	O 5300	F 6050	Ne 6122	Na 6912	Mg 7733	
3										Al 2745	Si 3232	P 2912	S 3361	Cl 3822	Ar 3931	K 4411	Ca 4912	
4	Sc 2389	Ti 2652	V 2828	Cr 2987	Mn 3248	Fe 2957	Co 3232	Ni 3393	Cu 3554	Zn 3833	Ga 2963	Ge 3302	As 2736	Se 2973	Br 3500	Kr 3565	Rb 3900	Sr 4210
5	Y 1980	Zr 2218	Nb 2416	Mo 2621	Tc 2850	Ru 2747	Rh 2997	Pd 3177	Ag 3361	Cd 3616	In 2705	Sn 2943	Sb 2440	Te 2698	I 3200	Xe 3100	Cs	Ba
6	Lu 2022	Hf 2250	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg 3300	Tl 2878	Pb 2082	Bi 2466	Po	At	Rn		
$f^1$	$f^2$	$f^3$	$f^4$	$f^5$	$f^6$	$f^7$	$f^8$	$f^9$	$f^{10}$	$f^{11}$	$f^{12}$	$f^{13}$	$f^{14}$					
6	La 1850	Ce 1949	Pr 2086	Nd 2130	Pm 2150	Sm 2260	Eu 2400	Gd 1990	Tb 2110	Dy 2200	Ho 2200	Er 2190	Tm 2284	Yb 2415				
7	Ac 1930	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No				

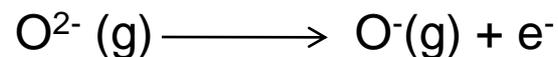


# Afinidades electrónicas como energías de ionización cero $I_0$

**Table 6.9** Electron Affinities of the Elements (kJ/mol) (Zeroth Ionization Energies of the  $-1$  Ions of the Elements)

$s^1$	$s^2$	$s^2p^1$											$s^2p^2$	$s^2p^3$	$s^2p^4$	$s^2p^5$	$s^2p^6$	
1	H 73																	
2	He 0	Li 60	Be 0											B 27	C 122	N -7	O 141	F 328
3	Ne 0	Na 53	Mg 0											Al 44	Si 134	P 72	S 200	Cl 349
4	Ar 0	K 48	Ca 0	Sc 0	Ti 20	V 50	Cr 64	Mn 0	Fe 24	Co 70	Ni 111	Cu 118	Zn 0	Ga 29	Ge 120	As 77	Se 195	Br 325
5	Kr 0	Rb 47	Sr 0	Y 0	Zr 50	Nb 100	Mo 100	Tc 70	Ru 110	Rh 120	Pd 60	Ag 126	Cd 0	In 29	Sn 121	Sb 101	Te 190	I 295
6	Xe 0	Cs 46	Ba 0	Lu 50	Hf 0	Ta 60	W 60	Re 15	Os 110	Ir 160	Pt 205	Au 223	Hg 0	Tl 30	Pb 110	Bi 110	Po 180	At 270

**Pongan atención en los signos**



$$I_{-1} = -744 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$I_{-1} = -456 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**¡ Atención !**



# Afinidades electrónicas tradicionales

**Grupo** 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

**Periodo**

**1**

**2**

**3**

**4**

**5**

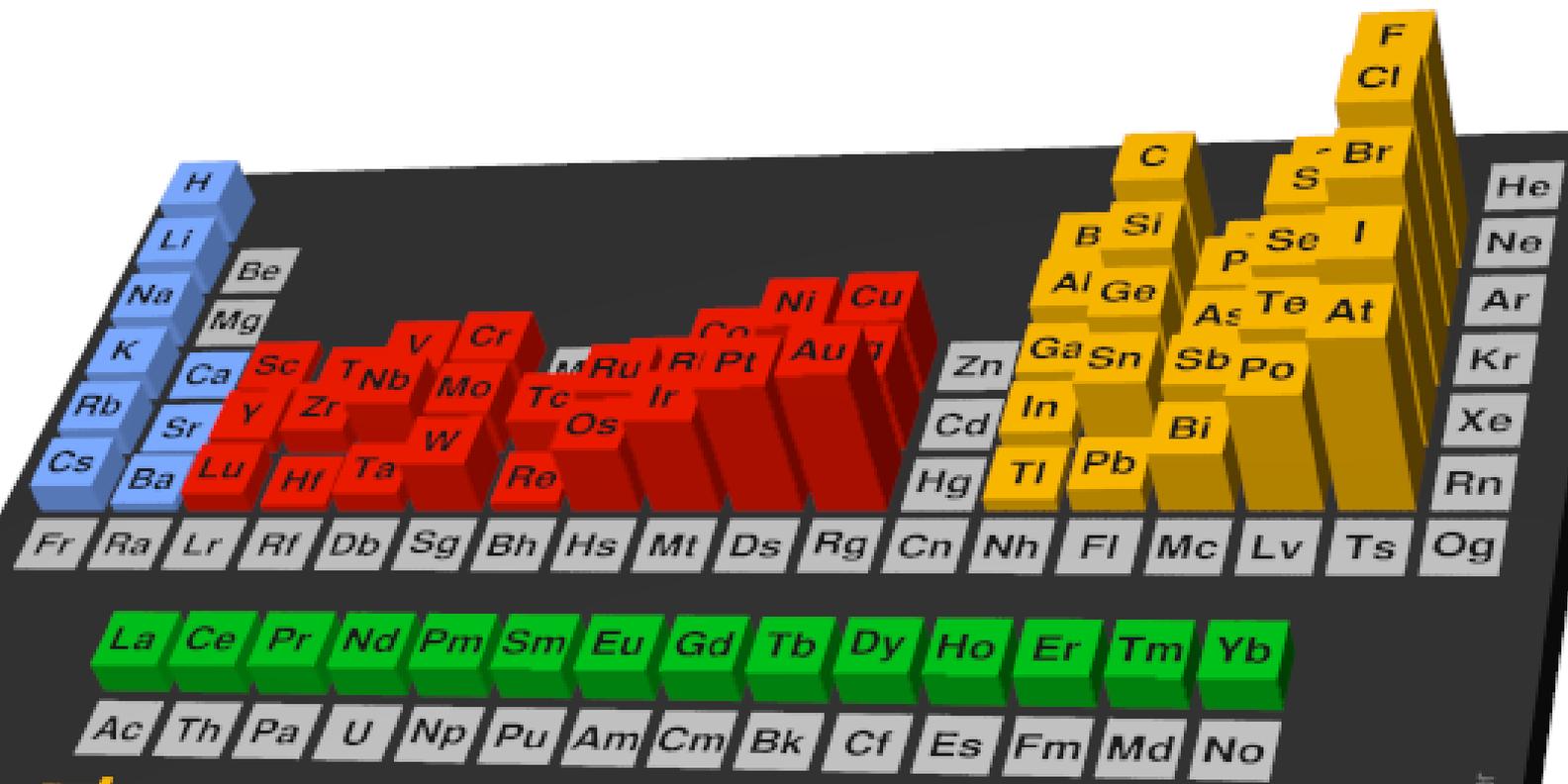
**6**

**7**

**Pongan atención en los signos**

H -73																	He 21
Li -60	Be 19											B -27	C -122	N 7	O -141	F -328	Ne 29
Na -53	Mg 19											Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar 35
K -48	Ca 10	Sc -18	Ti -8	V -51	Cr -64	Mn	Fe -16	Co -64	Ni -112	Cu -118	Zn 47	Ga -29	Ge -116	As -78	Se -195	Br -325	Kr 39
Rb -47	Sr	Y -30	Zr -41	Nb -86	Mo -72	Tc -53	Ru -101	Rh -110	Pd -54	Ag -126	Cd 32	In -29	Sn -116	Sb -103	Te -190	I -295	Xe 41
Cs -45	Ba	Lu	Hf	Ta -31	W -79	Re -14	Os -106	Ir -151	Pt -205	Au -223	Hg 61	Tl -20	Pb -35	Bi -91	Po -183	At -270	Rn 41
Fr -44	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Tabla periódica de afinidades electrónicas, en kJ/mol



Electron affinity  
[www.webelements.com](http://www.webelements.com)



# Entalpías de atomización

**Table 6.1** Heats of Atomization of the Elements (kJ/mol)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13/IIIA	14/IVA	15/VA	16/VIA	17/VIIA	18/VIIIA	
1 H 218																		He 0
2 Li 159	Be 324											B 563	C 717	N 473	O 249	F 79		Ne 0
3 Na 107	Mg 146											Al 326	Si 456	P 315	S 279	Cl 122		Ar 0
4 K 89	Ca 178	Sc 378	Ti 471	V 515	Cr 397	Mn 283	Fe 415	Co 426	Ni 431	Cu 338	Zn 131	Ga 277	Ge 377	As 303	Se 227	Br 112		Kr 0
5 Rb 81	Sr 165	Y 423	Zr 605	Nb 733	Mo 659	Tc 661	Ru 652	Rh 556	Pd 377	Ag 285	Cd 112	In 244	Sn 302	Sb 262	Te 197	I 107		Xe 0
6 Cs 76	Ba 182	Lu <sup>a</sup> 414	Hf 621	Ta 782	W 860	Re 776	Os 789	Ir 671	Pt 564	Au 368	Hg 64	Tl 182	Pb 195	Bi 207	Po 142	At		Rn 0
		<i>3f</i>	<i>4f</i>	<i>5f</i>	<i>6f</i>	<i>7f</i>	<i>8f</i>	<i>9f</i>	<i>10f</i>	<i>11f</i>	<i>12f</i>	<i>13f</i>	<i>14f</i>	<i>15f</i>	<i>16f</i>			
	6	La 423	Ce 419	Pr 356	Nd 328	Pm 301	Sm 207	Eu 178	Gd 398	Tb 389	Dy 291	Ho 301	Er 317	Tm 232	Yb 152			
	7	Ac <sup>a</sup> 293	Th 575	Pa <sup>a</sup> 481	U 482	Np <sup>a</sup> 337	Pu 352	Am <sup>a</sup> 239	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			

Ion	Coordination number <sup>b</sup>	pm	Ion	Coordination number <sup>b</sup>	pm	Ion	Coordination number <sup>b</sup>	pm
Ac <sup>3+</sup>	6	126	Bk <sup>4+</sup>	6	97	Co <sup>4+</sup>	4	54
Ag <sup>1+</sup>	2	81		8	107		6 HS	67
	4	114	Br <sup>1-</sup>	6	182	Cr <sup>2+</sup>	6 LS	87
	4 SQ	116	Br <sup>3+</sup>	4 SQ	73		HS	94
	5	123	Br <sup>5+</sup>	3 PY	45	Cr <sup>3+</sup>	6	75.5
	6	129	Br <sup>7+</sup>	4	39	Cr <sup>4+</sup>	4	55
	7	136		6	53		6	69
	8	142	C <sup>4+</sup>	3	6	Cr <sup>5+</sup>	4	48.5
Ag <sup>2+</sup>	4 SQ	93		4	29		6	63
	6	108		6	30		8	71
Ag <sup>3+</sup>	4 SQ	81	Ca <sup>2+</sup>	6	114	Cr <sup>6+</sup>	4	40
	6	89		7	120		6	58
Al <sup>3+</sup>	4	53		8	126	Cs <sup>1+</sup>	6	181
	5	62		9	132		8	188
	6	67.5		10	137		9	192
Am <sup>2+</sup>	7	135		12	148		10	195
	8	140	Cd <sup>2+</sup>	4	92		11	199
	9	145		5	101		12	202
Am <sup>3+</sup>	6	111.5		6	109	Cs <sup>1-</sup>	10	348 <sup>c</sup>
	8	123		7	117	Cu <sup>1+</sup>	2	60
Am <sup>4+</sup>	6	99		8	124		4	74
	8	109		12	145		6	91
As <sup>3-</sup>	6	210 <sup>d</sup>	Ce <sup>3+</sup>	6	115	Cu <sup>2+</sup>	4	71
As <sup>3+</sup>	6	72		7	121		4 SQ	71
As <sup>5+</sup>	4	47.5		8	128.3		5	79
	6	60		9	133.6		6	87
At <sup>7+</sup>	6	76		10	139	Cu <sup>3+</sup>	6 LS	68
Au <sup>1+</sup>	6	151		12	148	Dy <sup>1+</sup>	2	4
Au <sup>3+</sup>	4 SQ	82	Ce <sup>4+</sup>	6	101	Dy <sup>2+</sup>	6	121
	6	99		8	111		7	127
Au <sup>5+</sup>	6	71		10	121		8	133
B <sup>3+</sup>	3	15		12	128	Dy <sup>3+</sup>	6	105.2
	4	25	Cr <sup>3+</sup>	6	109		7	111
	6	41	Cr <sup>4+</sup>	6	96.1		8	116.7
Ba <sup>2+</sup>	6	149		8	106		9	122.3
	7	152	Cl <sup>1-</sup>	6	167	Er <sup>3+</sup>	6	103
	8	156	Cl <sup>5+</sup>	3 PY	26		7	108.5
	9	161	Cl <sup>7+</sup>	4	22		8	114.4
	10	166		6	41		9	120.2
	11	171	Cm <sup>3+</sup>	6	111	Eu <sup>2+</sup>	6	131
	12	175	Cm <sup>4+</sup>	6	99		7	134
Be <sup>2+</sup>	3	30		8	109		8	139
	4	41	Co <sup>2+</sup>	4 HS <sup>b</sup>	72		9	144
	6	59		5	81		10	149
Bi <sup>3+</sup>	5	110		6 LS <sup>c</sup>	79	Eu <sup>3+</sup>	6	108.7
	6	117		HS	88.5		7	115
	8	131		8	104		8	120.6
Bi <sup>5+</sup>	6	90	Co <sup>3+</sup>	6 LS	68.5		9	126
Bk <sup>3+</sup>	6	110		HS	75	F <sup>1-</sup>	2	114.5

# Radios iónicos

Ion	Coordination number <sup>b</sup>	pm	Ion	Coordination number <sup>b</sup>	pm	Ion	Coordination number <sup>b</sup>	pm
	3	116	In <sup>3+</sup>	4	76		6	75
	4	117		6	94	Mo <sup>6+</sup>	4	55
	6	119		8	106		5	64
F <sup>7+</sup>	6	22	Ir <sup>3+</sup>	6	82		6	73
Fe <sup>2+</sup>	4 HS	77	Ir <sup>4+</sup>	6	76.5		7	87
	4 SQ HS	78	Ir <sup>5+</sup>	6	71	N <sup>3-</sup>	4	132
	6 LS	75	K <sup>1-</sup>	—	313 <sup>c</sup>	N <sup>3+</sup>	6	30
	HS	92	K <sup>1+</sup>	4	151	N <sup>5+</sup>	3	4.4
	8 HS	106		6	152		6	27
Fe <sup>3+</sup>	4 HS	63		7	160	Na <sup>1-</sup>	—	276 <sup>c</sup>
	5	72		8	165	Na <sup>1+</sup>	4	113
	6 LS	69		9	169		5	114
	HS	78.5		10	173		6	116
	8 HS	92		12	178		7	126
Fe <sup>4+</sup>	6	72.5	La <sup>3+</sup>	6	117.2		8	132
Fe <sup>6+</sup>	4	39		7	124		9	138
Fr <sup>1+</sup>	6	194		8	130		12	153
Ga <sup>3+</sup>	4	61		9	135.6	Nb <sup>3+</sup>	6	86
	5	69		10	141	Nb <sup>4+</sup>	6	82
	6	76		12	150		8	93
Gd <sup>3+</sup>	6	107.8	Li <sup>1+</sup>	4	73	Nb <sup>5+</sup>	4	62
	7	114		6	90		6	78
	8	119.3		8	106		7	83
	9	124.7	Lu <sup>3+</sup>	6	100.1		8	88
Ge <sup>2+</sup>	6	87		8	111.7	Nd <sup>2+</sup>	8	143
Ge <sup>4+</sup>	4	53		9	117.2		9	149
	6	67	Mg <sup>2+</sup>	4	71	Nd <sup>3+</sup>	6	112.3
H <sup>1+</sup>	1	-24		5	80		8	124.9
	2	-4		6	86		9	130.3
Hf <sup>4+</sup>	4	72		8	103		12	141
	6	85	Mn <sup>2+</sup>	4 HS	80	Ni <sup>2+</sup>	4	69
	7	90		5 HS	89		4 SQ	63
	8	97		6 LS	81		5	77
Hg <sup>1+</sup>	3	111		HS	97		6	83
	6	133		7 HS	104	Ni <sup>3+</sup>	6 LS	70
Hg <sup>2+</sup>	2	83		8	110		HS	74
	4	110	Mn <sup>3+</sup>	5	72	Ni <sup>4+</sup>	6 LS	62
	6	116		6 LS	72	No <sup>2+</sup>	6	124
	8	128		HS	78.5	Np <sup>2+</sup>	6	124
Ho <sup>3+</sup>	6	104.1	Mn <sup>4+</sup>	4	53	Np <sup>3+</sup>	6	115
	8	115.5		6	67	Np <sup>4+</sup>	6	101
	9	121.2	Mn <sup>5+</sup>	4	47		8	112
	10	126	Mn <sup>6+</sup>	4	39.5	Np <sup>5+</sup>	6	89
I <sup>1-</sup>	6	206	Mn <sup>7+</sup>	4	39	Np <sup>6+</sup>	6	86
I <sup>5+</sup>	3 PY	58		6	60	Np <sup>7+</sup>	6	85
	6	109	Mo <sup>3+</sup>	6	83	O <sup>2-</sup>	2	121
I <sup>7+</sup>	4	56	Mo <sup>4+</sup>	6	79		3	122
	6	67	Mo <sup>5+</sup>	4	60		4	124

# ...radios iónicos...

Ion	Coordination number <sup>b</sup>	pm	Ion	Coordination number <sup>b</sup>	pm	Ion	Coordination number <sup>b</sup>	pm
	6	126		9	131.9	Se <sup>6+</sup>	4	42
	8	128	Pt <sup>4+</sup>	6	99		6	56
OH <sup>1-</sup>	2	118		8	110	Si <sup>4+</sup>	4	40
	3	120	Pt <sup>2+</sup>	4 SQ	74		6	54
	4	121		6	94	Sm <sup>2+</sup>	7	136
	6	123	Pt <sup>4+</sup>	6	76.5		8	141
Os <sup>4+</sup>	6	77	Pt <sup>5+</sup>	6	71		9	146
Os <sup>5+</sup>	6	71.5	Pu <sup>3+</sup>	6	114	Sm <sup>3+</sup>	6	109.8
Os <sup>6+</sup>	5	63	Pu <sup>4+</sup>	6	100		7	116
	6	68.5		8	110		8	121.9
Os <sup>7+</sup>	6	66.5	Pu <sup>5+</sup>	6	88		9	127.2
Os <sup>8+</sup>	4	53	Pu <sup>6+</sup>	6	85		12	138
P <sup>3-</sup>	6	200 <sup>d</sup>	Ra <sup>2+</sup>	8	162	Sn <sup>4+</sup>	4	69
P <sup>3+</sup>	6	58		12	184		5	76
P <sup>5+</sup>	4	31	Rb <sup>1-</sup>	—	317 <sup>c</sup>		6	83
	5	43	Rb <sup>1+</sup>	6	166		7	89
	6	52		7	170		8	95
Pa <sup>3+</sup>	6	118		8	175	Sr <sup>2+</sup>	6	132
Pa <sup>4+</sup>	6	104		9	177		7	135
	8	115		10	180		8	140
Pa <sup>5+</sup>	6	92		11	183		9	145
	8	105		12	186		10	150
	9	109		14	197		12	158
Pb <sup>2+</sup>	4 PY	112	Re <sup>4+</sup>	6	77	Ta <sup>3+</sup>	6	86
	6	133	Re <sup>5+</sup>	6	72	Ta <sup>4+</sup>	6	82
	7	137	Re <sup>6+</sup>	6	69	Ta <sup>5+</sup>	6	78
	8	143	Re <sup>7+</sup>	4	52		7	83
	9	149		6	67		8	88
	10	154	Rh <sup>3+</sup>	6	80.5	Tb <sup>3+</sup>	6	106.3
	11	159	Rh <sup>4+</sup>	6	74		7	112
	12	163	Rh <sup>5+</sup>	6	69		8	118
Pb <sup>4+</sup>	4	79	Ru <sup>3+</sup>	6	82		9	123.5
	5	87	Ru <sup>4+</sup>	6	76	Tb <sup>4+</sup>	6	90
	6	91.5	Ru <sup>5+</sup>	6	70.5		8	102
	8	108	Ru <sup>7+</sup>	4	52	Tc <sup>4+</sup>	6	78.5
Pd <sup>1+</sup>	2	73	Ru <sup>8+</sup>	4	50	Tc <sup>5+</sup>	6	74
Pd <sup>2+</sup>	4 SQ	78	S <sup>2-</sup>	6	170	Tc <sup>7+</sup>	4	51
	6	100	S <sup>4+</sup>	6	51		6	70
Pd <sup>3+</sup>	6	90	S <sup>6+</sup>	4	26	Te <sup>2-</sup>	6	207
Pd <sup>4+</sup>	6	75.5		6	43	Te <sup>4+</sup>	3	66
Pm <sup>3+</sup>	6	111	Sb <sup>3+</sup>	4 PY	90		4	80
	8	123.3		5	94		6	111
	9	128.4		6	90	Te <sup>6+</sup>	4	57
Po <sup>4+</sup>	6	108	Sb <sup>5+</sup>	6	74		6	70
	8	122	Sc <sup>3+</sup>	6	88.5	Th <sup>4+</sup>	6	108
Po <sup>6+</sup>	6	81		8	101		8	119
Pr <sup>3+</sup>	6	113	Se <sup>2-</sup>	6	184		9	123
	8	126.6	Se <sup>4+</sup>	6	64		10	127

# ...radios iónicos...



# ...radios iónicos.

Ion	Coordination number <sup>b</sup>	pm	Ion	Coordination number <sup>b</sup>	pm	Ion	Coordination number <sup>b</sup>	pm
	11	132		9	119		6	62
	12	135		12	131	Y <sup>3+</sup>	6	104
Ti <sup>2+</sup>	6	100	U <sup>5+</sup>	6	90		7	110
Ti <sup>3+</sup>	6	81		7	98		8	115.9
Ti <sup>4+</sup>	4	56	U <sup>6+</sup>	2	59		9	121.5
	5	65		4	66	Yb <sup>2+</sup>	6	116
	6	74.5		6	87		7	122
	8	88		7	95		8	128
Tl <sup>1+</sup>	6	164		8	100	Yb <sup>3+</sup>	6	100.8
	8	173	V <sup>2+</sup>	6	93		7	106.5
	12	184	V <sup>3+</sup>	6	78		8	112.5
Tl <sup>3+</sup>	4	89	V <sup>4+</sup>	5	67		9	118.2
	6	102.5		6	72	Zn <sup>2+</sup>	4	74
	8	112		8	86		5	82
Tm <sup>2+</sup>	6	117	V <sup>5+</sup>	4	49.5		6	88
	7	123		5	60		8	104
Tm <sup>3+</sup>	6	102		6	68	Zr <sup>4+</sup>	4	73
	8	113.4	W <sup>4+</sup>	6	80		5	80
	9	119.2	W <sup>5+</sup>	6	76		6	86
U <sup>3+</sup>	6	116.5	W <sup>6+</sup>	4	56		7	92
U <sup>4+</sup>	6	103		5	65		8	98
	7	109		6	74		9	103
	8	114	Xe <sup>8+</sup>	4	54			



# Reglas de Fajans

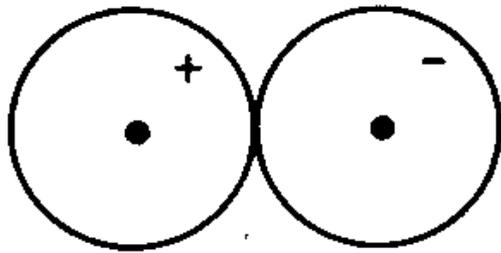
- El carácter covalente de un enlace iónico aumenta con la polarización de sus iones.
- Generalmente el anión se polariza más.

La polarización de un anión aumenta si:

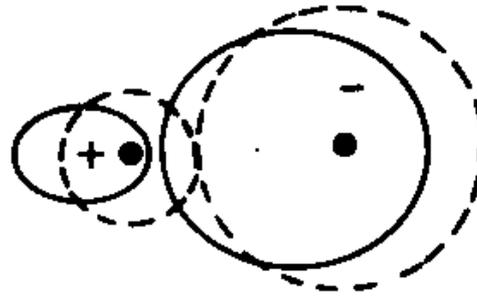
- el anión ó el catión tienen carga elevada
- el catión es pequeño
- el anión es grande y su carga elevada
- el catión no tiene configuración de gas noble.



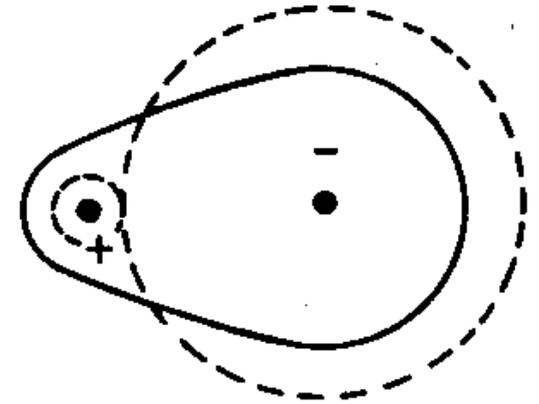
# La polarización



(a)



(b)



(c)



# Reglas de Fajans

## un ejemplo: la solubilidad

<b>AgX</b>	<b><math>K_{sp}</math></b>	<b><math>r_+ + r_-</math></b>	<b><math>r_{exp}</math></b>	<b><math>\Delta</math> (pm)</b>	
AgF	soluble	248	246	2	 carácter iónico
AgCl	$2 \times 10^{-10}$	296	277	-19	
AgBr	$5 \times 10^{-13}$	311	289	-22	
AgI	$8 \times 10^{-17}$	320	281	-39	

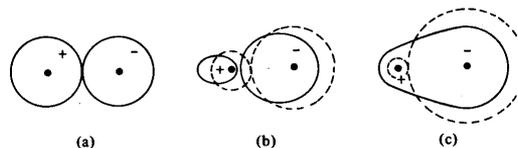


# Reglas de Fajans carga del catión

**Regla 1** La polarización aumenta cuando: el anión ó el catión tienen carga elevada.

$MCl_x$	radio del catión (pm)	Pf ( $^{\circ}C$ )
$Na^+$	116	800
$Ca^{2+}$	114	772
$Mg^{2+}$	86	712
$Al^{3+}$	68	sublima

↑  
carácter iónico





# Reglas de Fajans tamaño del catión

**Regla 2** La polarización  
aumenta cuando:  
el catión es pequeño.

$MCl_2$	radio del catión (pm)	Pf ( $^{\circ}C$ )
Be	59	405
Mg	86	712
Ca	114	772
Sr	132	872
Ba	149	960

  
carácter  
iónico

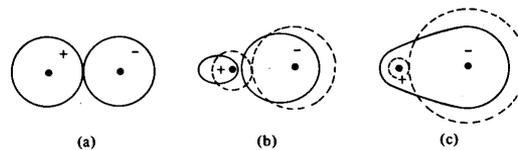


# Reglas de Fajans tamaño del anión

**Regla 3** La polarización  
aumenta cuando:  
el anión es grande  
y su carga elevada.

$MX_2$	radio del anión (pm)	Pf ( $^{\circ}C$ )
$CaF_2$	119	1392
$CaCl_2$	167	772
$CaBr_2$	182	730
$CaI_2$	206	575

↑  
carácter  
iónico





**Regla 4** La polarización aumenta cuando: el catión **NO** tiene configuración de gas noble.

# Reglas de Fajans

Facultad de Química  
Departamento de Química Inorgánica y Nuclear  
Dr. Sigfrido Escalante Tovar

## configuración electrónica del catión

Catión	Configuración electrónica	$r_+$ (pm)	Pf del cloruro anhidro (°C)
Na <sup>+</sup>	[Ne]	116	800
Cu <sup>+</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup>	91	422
K <sup>+</sup>	[Ar]	152	776
Ag <sup>+</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup>	129	455
Rb <sup>+</sup>	[Kr]	166	715
Au <sup>+</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup>	151	170(desc.)
Ca <sup>2+</sup>	[Ar]	114	>1600
Hg <sup>2+</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	116	276



# Reglas de Fajans, excepciones

Compuesto	$r_+$ (pm)	Pf (°C)	$U_o$ (kJ/mol)	Solubilidad
LiF	90	845	1037	0.27
LiCl	90	605	852	63.7
LiBr	90	550	815	145
LiI	90	449	761	165
KF	152	887	821	¿ 92.3 ?
KCl	152	772	717	23.8
KBr	152	735	689	53.48
KI	152	685	649	127.5
AgF *	129	¿ 435 ?	969	soluble
AgCl	129	455	912	$2 \times 10^{-10}$
AgBr	129	430	900	$5 \times 10^{-13}$
AgI	129	558	886	$8 \times 10^{-17}$

- La solubilidad de los halogenuros de plata está dada en moles/litro, la de los demás en g/100 ml
- Todos cristalizan como en una red cúbica simple excepto el AgI.

¿Por qué pensaría el señor Fajans que el carácter iónico o covalente se reflejaba en los puntos de fusión o las solubilidades?



# Los límites del modelo iónico

Los modelos poseen alcances y limitaciones como ya se vio

Porcentaje de carácter iónico según Pauling

$$PCI_P = (1 - e^{-0.25(\chi_A - \chi_B)^2})100$$

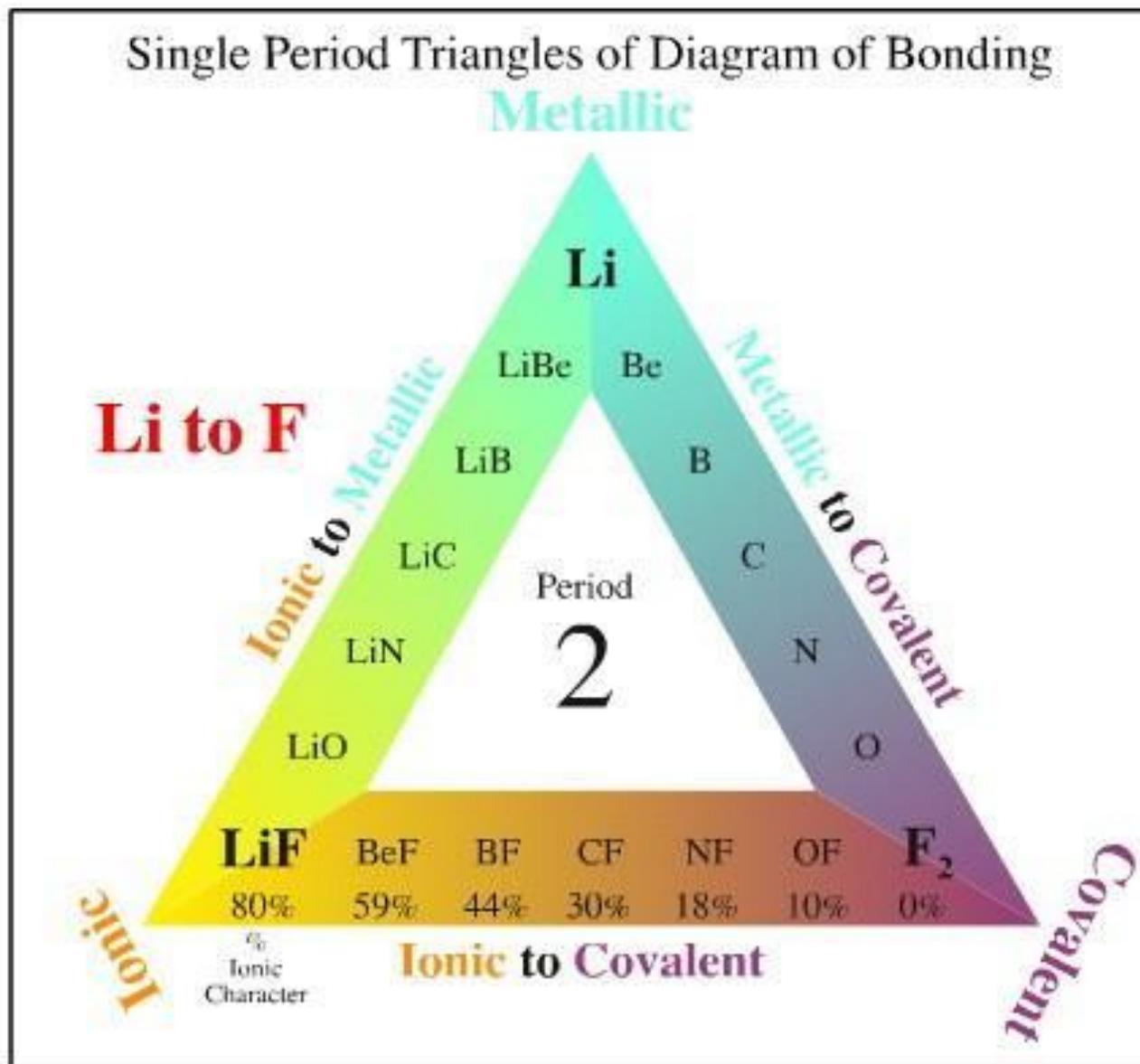
Porcentaje de carácter iónico según Hanay y Smith

$$PCI_{HS} = 16(\chi_A - \chi_B) + 3.5(\chi_A - \chi_B)^2$$

$\Delta\chi$	$PCI_P$
0	0
0.6	8.6
1.2	30.23
1.8	55.51
2.4	76.31
3.0	89.46



# y otra vez: el triángulo de van Arkel-Ketelaar





# ¿Qué define entonces al carácter iónico?

- No necesariamente la solubilidad, tampoco el punto de fusión, ni siquiera el valor de la energía de red cristalina  $U_0$ . Esas variables sólo nos dicen qué tan estable es una malla cristalina por sí sola o frente a un disolvente.
- Como el enlace iónico es sólo *un modelo*, un compuesto será más iónico o menos iónico si nuestras predicciones con base en este modelo se acercan o se alejan respectivamente de los resultados experimentales.
- Habrá que romper algunos mitos sobre los modelos.