

## CRISTALLS IÒNICS

Són els cristalls constituïts per un conjunt d'ions de signe contrari units per forces de caràcter majoritàriament electrostàtic, i en els quals tot el cristall podria ser considerat com una molècula perquè els ions estan enllaçats amb els seus veïns, i aquets amb els altres i així successivament.

Els ions tendeixen a empaquetar-se de manera que es minimitzi l'energia, i això es compleix quan:

a) les càrregues dels ions són neutralitzades pels veïns immediats, és a dir que els veïns dels cations són anions i viceversa, i

b) els empaquetament tendeixen a ser el més compactes possible, sense que la distància entre dos ions sigui menor que la suma dels respectius radis iònics, de manera que si considerem els ions esfèrics, serien tangents els uns als altres.

El càlcul de l'energia necessària per formar un cristall tridimensional és complex, però es pot assajar una aproximació a partir d'un model linial que permetrà demostrar les dues afirmacions anteriors.

Suposada una filera de càrregues positives i negatives com la que es mostra a la figura, col·locades alternativament i separades una distància  $l$  entre elles, es pot calcular l'energia necessària per formar aquest arranjament periòdic.



Per això s'aniran col·locant cada una de les càrregues en la seva posició i es calcularà el treball necessari per cada una d'aquestes accions:

- despreciant la massa de cada càrrega, per la col·locació de la primera no s'ha de realitzar cap treball perquè no hi ha altres càrregues que generin atracció o repulsió electrostàtica.

Conseqüentment,  $T_1=0$

- quan es col·loqui el segon ió (de càrrega contrària al primer), aquest estarà sotmés a una atracció electrostàtica per part del primer, per tant el treball necessari serà de signe negatiu, és a dir, la força que cal fer per la distància entre infinit i  $l$ :

$T_2 = \int_{\infty}^l F dl$ , on la força de caràcter electrostàtic val

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{l^2} = \frac{q^2}{l^2}$$

per tant  $T_2 = \int_{\infty}^l \frac{q^2}{l^2} dl = -\frac{q^2}{l}$

- al col·locar la tercera càrrega, l'expressió del treball necessari tindrà dos termes, un de positiu corresponent a la repulsió de la càrrega de igual signe, i un de negatiu associat a l'atracció de la càrrega de signe contrari.

Per tant  $T_3 = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l}$

- igualment, la col·locació de la quarta càrrega representarà un treball que s'expressarà mitjançant tres components

$$T_4 = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l} - \frac{q^2}{3l}$$

- i per a la n-èsima càrrega  $T_n = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l} - \dots \pm \frac{q^2}{(n-1)l}$

Sumant tots els termes s'obté el treball necessari per format aquest

arranjament de  $n$  càrregues:

$$T_1 = 0$$

$$T_2 = -\frac{q^2}{l}$$

$$T_3 = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l}$$

$$T_4 = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l} - \frac{q^2}{3l}$$

$$T_5 = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l} - \frac{q^2}{3l} + \frac{q^2}{4l}$$

...

$$T_n = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l} - \frac{q^2}{3l} + \frac{q^2}{4l} - \dots \pm \frac{q^2}{(n-1)l}$$

$$T = -(n-1)\frac{q^2}{l} + (n-2)\frac{q^2}{2l} - (n-3)\frac{q^2}{3l} + (n-4)\frac{q^2}{4l} \dots$$

Treient el factor comú  $-\frac{q^2}{l}$  queda

$$T = -\frac{q^2}{l} \left[ (n-1) - \frac{n-2}{2} + \frac{n-3}{3} - \frac{n-4}{4} \dots \right]$$

que es pot escriure de la següent manera:

$$T = -\frac{q^2}{l} \left( n-1 - \frac{n}{2} + \frac{2}{2} + \frac{n}{3} + \frac{3}{3} - \frac{n}{4} + \frac{4}{4} \dots \right)$$

en que els sumands  $-1$  i  $+1$  s'anulen i es pot treure el factor comú  $n$

$$T = -n\frac{q^2}{l} \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} \dots \right)$$

on el desenvolupament de la sèrie entre parèntesis val  $\log 2 = 0.69$

Si el que es forma és un arranjament tridimensional d'un nombre de

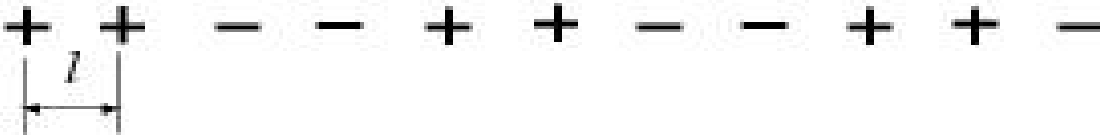
conjunts (+ -) igual al nombre d'Avogadro N (un mol), l'expressió del treball correspon a l'**energia reticular** (definida com el treball necessari per "produir" un mol d'una determinada substància), i queda de la següent manera:

$$U_R = -N \frac{q^2}{l} M$$

en la que M és una constant que depen de l'estructura i que es coneix com a **constant de Madelung**.

En aquesta expressió es comprova que  $U_R$  és mínim (adquireix el màxim valor absolut) quan la distància  $l$  és el més petita possible. Per tant, serà la suma dels respectius radis iònics, i de manera genèrica, es pot afirmar que les estructures iòniques minimitzen l'energia reticular donant lloc a empaquetament d'ions el més compactes possible (minimitzant la distància entre ions, i per tant, el volum ocupat). Amb aquest desenvolupament queda demostrada la segona de les afirmacions relatives als empaquetament iònics.

Per tal de demostrar la primera de les afirmacions (que els cations el volten d'ions i al contrari), es farà el càlcul de l'energia reticular per una filera de càrregues com la de la figura:



D'acord amb els criteris de càlcul del cas anterior, els treballs parcials per col·locar cada una de les càrregues seran:

$$T_1 = 0$$

$$T_2 = + \frac{q^2}{l}$$

$$T_3 = - \frac{q^2}{l} - \frac{q^2}{2l}$$

$$T_4 = + \frac{q^2}{l} - \frac{q^2}{2l} - \frac{q^2}{3l}$$

$$T_5 = - \frac{q^2}{l} - \frac{q^2}{2l} + \frac{q^2}{3l} + \frac{q^2}{4l}$$

...

$$T_n = - \frac{q^2}{l} - \frac{q^2}{2l} + \frac{q^2}{3l} + \frac{q^2}{4l} - \dots \pm \frac{q^2}{(n-1)l}$$


---

$$T = - (n-2) \frac{q^2}{2l} + (n-4) \frac{q^2}{4l} \dots$$

d'on treien el factor comú  $\left(-\frac{q^2}{2l}\right)$  queda:

$$T = - \frac{nq^2}{2l} \left(1 - \frac{1}{4} + \frac{1}{6} - \frac{1}{8} \dots\right) \text{ d'on}$$

$$U_R = - N \frac{q^2}{2l} M$$

que implica que per una distància entre ions igual al cas anterior, el valor absolut de  $U_R$  és la meitat, i per tant, aquesta no és una ordenació estable.

En el càlcul que s'ha fet de l'energia reticular no s'han tingut en compte diversos factors que hi represencen una contribució no despreciable, com per exemple la vibració tèrmica dels àtoms quan no estan a 0°K, o les repulssions entre àtoms veïns, etc. Aquests factors són els següents:

- energia d'atracció de Van der Waals ( $-NWL^{-6}$ )
- energia de repulsió ( $+Nke^{-kl}$ )
- energia de vidració residual ( $+N\epsilon_0$ )

de manera que l'expressió de l'energia reticular queda:

$$U_R = -n \left[ \frac{q^2}{l} M + \frac{W}{l^6} - ke^{-kl} - \epsilon_0 \right]$$

no obstant, la contribució d'aquests factors al total de l'energia reticular no sobrepassa el 15%: l'energia de repulsió és de l'ordre del 10%, mentre que les altres dues no arriben al 2 o 3%.

Aquest model electrostàtic, necessàriament simplificat per les necessitats d'aquest text, permet interpretar algunes de les característiques dels cristalls iònics. Una energia reticular elevada (en termes absoluts) implica una estructura estable, i que requerirà més energia la seva destrucció; tindrà una elevada duresa, un elevat punt de fusió, per exemple. Això s'aconsegueix, d'acord amb la fórmula obtinguda, amb càrregues grans i distàncies d'enllaç petites, atès que la constant de Madelung no varia molt d'una estructura a un altre. És a dir, es possible generalitzar en el sentit que una estructura formada per ions petit amb càrregues elevades serà molt més "resistent" que un altre amb ions de poca valència i grans.

La taula següent permet comprovar aquestes afirmacions en compostos concrets

	distància enllaç (Å)	valència	$U_R$ (Kcal/mol)	temp. fusió (°C)	duresa (Mohs)
LiF	2.01	1	243	870	
CsI	3.95	1	144	621	
MgO	2.10	4	940	2800	6.5
TiC	2.16	16	--	3140	8.5

En aquests casos es pot comprovar com el LiF i el CsI, d'igual càrrega (tots dos són halurs alcalins), però de mides dels ions molt diferents, donen lloc a energies reticulars bastant diferents i a propietats diverses, de manera que el LiF necessita més temperatura per fondre.

En els casos del MgO i TiC, de distàncies d'enllaç similars, la diferència de càrregues dóna lloc a energies reticulars diferents i a punts de fusió i dureses molt diferenciades, a favor del TiC, les càrregues del qual són molt més altes que en el MgO.

### **Regles de Pauling**

El 1929, Linus Pauling va proposar una sèrie de regles empíriques que permetien explicar, a grans trets els criteris d'empaquetament que segueixen gran part de les estructures amb enllaços predominantment iònics. L'actual desenvolupament de la Cristal·lografia ha deixat aquestes regles un tant anticuades i per tant, no té sentit explicar les estructures iòniques exclusivament a la llum dels enuncis de Pauling. No obstant, en aquest text destinat a un curs inicial i bàsic de Cristal·loquímica, no es vol deixar de citar alguns dels criteris expressats empíricament per Pauling i que ajuden a la comprensió de les estructures iòniques més simples.

Aquests criteris, extrets de les regles de Pauling i d'altres ja expressats aquí, són:

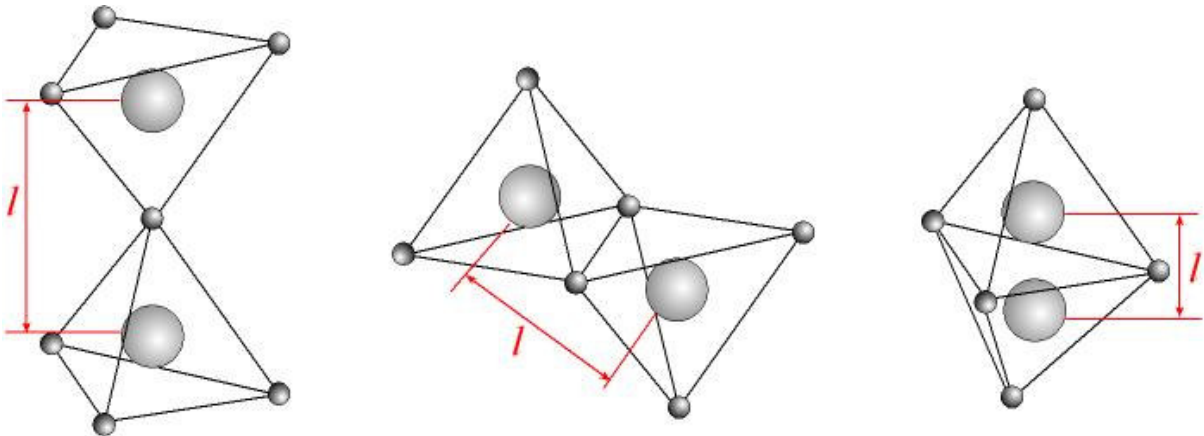
- *els cations s'envolten d'un poliedre d'anions*: com s'ha demostrat anteriorment, l'energia reticular es minimitza quan l'estructura té una alternància anió-catió.

- *les distàncies d'enllaç són iguals a la suma de radis iònics*: anteriorment s'ha demostrat que la distància mínima minimitza  $U_R$ , per tant els ions estan tangents entre ells. El concepte de radi iònic també ha estat discutit anteriorment.

- *la relació de radis determina el poliedre de coordinació*: en tractar-se d'un enllaç no direccional, ja es va demostrar que el

nombre i figura de coordinació depenen de la relació de mides.

- la disposició dels poliedres de coordinació tendeix a disminuir la repulsió electrostàtica, la qual cosa s'aconsegueix quan estan oposats pels vèrtex, especialment quan són poliedres de pocs costats (nombres de coordinació baixos)



En la figura anterior es pot comprovar que, en el cas de la unitat estructural ( $\text{SiO}_4$ ), formada per un tetraedre d'oxígens al voltant d'un silici central, la distància Si-Si és major quan els tetraedres estan oposats pel vèrtex i mínima quan ho estan per una cara. Per tant, en la primera de les disposicions la repulsió Si-Si (cal recordar que té càrrega 4) es minimitza, i a més a més, l'oxigen ubicat entre els dos fa un cert efecte "pantalla" respecte de la repulsió electrostàtica entre els dos silicis altament carregats.

*En aquesta figura les mides relatives del Si i del O no són reals, sino que els oxigens tenen major radi iònic, però s'ha representat així per claretat del dibuix.*