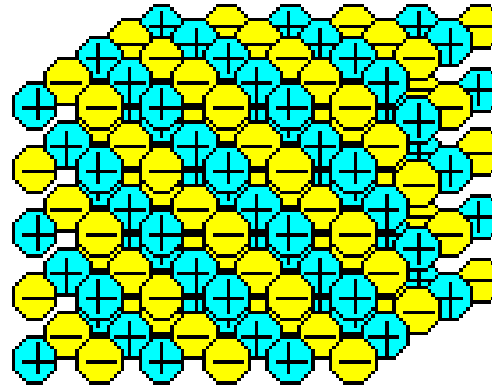


# Ligações iônicas

- **Compostos iônicos**
  - Íons positivos e negativos;
  - Atrações eletrostáticas – não direcionais;
  - Formam estruturas cristalinas:



Ionic lattice structure

**O equilíbrio de cargas nos compostos iônicos deve ser perfeito de maneira que o somatório de todas as cargas deve ser igual a zero. O CRISTAL DEVE SER ELETRICAMENTE NEUTRO.**

**COMPOSTOS IÔNICOS** - sempre envolvem elementos químicos metálicos e elementos químicos não-metálicos (eletronegativos).

## Energia de ionização

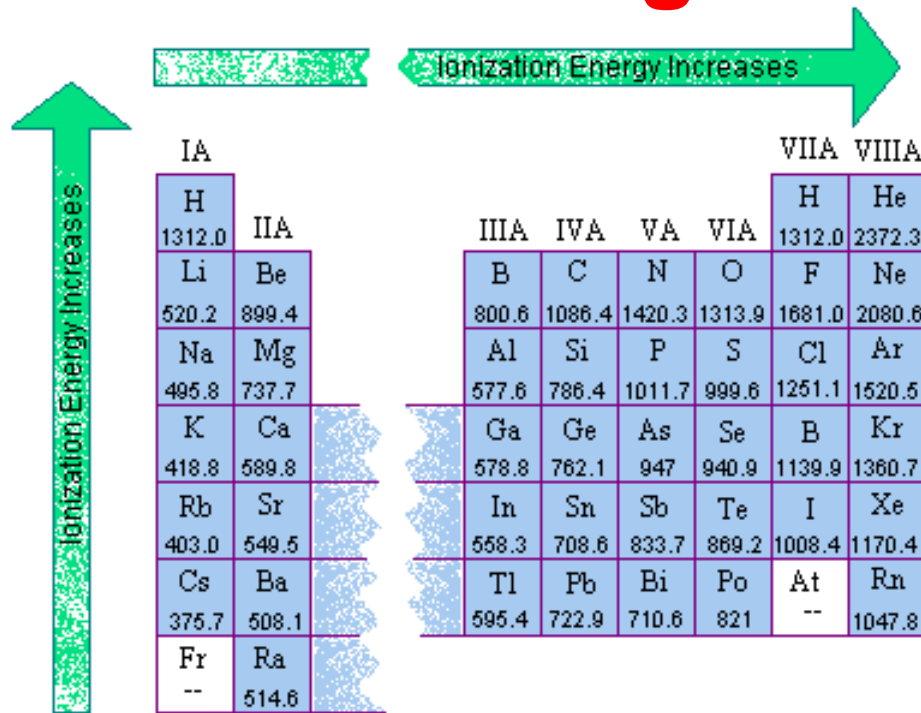
**PRIMEIRA ENERGIA DE IONIZACAO (kJ/mol)** - energia necessária para remover um mol de elétrons mais fracamente ligados (mais externos) de um mol de átomos gasosos, de maneira a produzir 1 mol de íons gasosos cada um com carga +1.



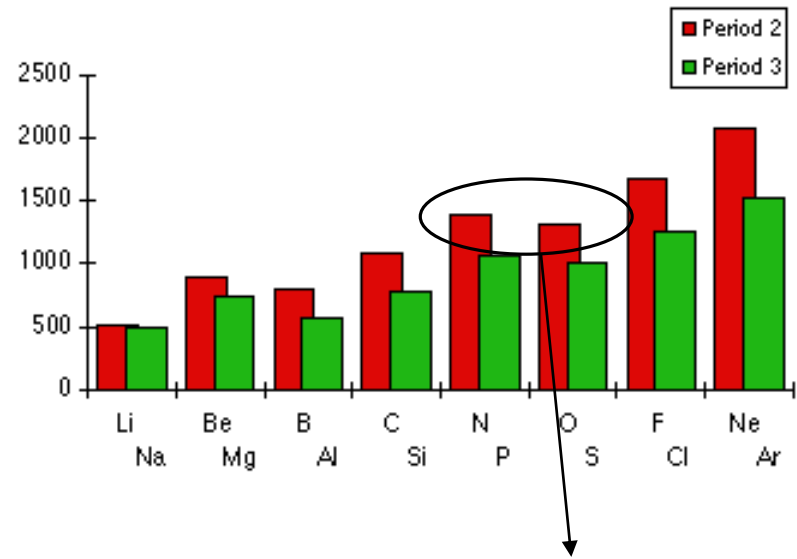
- Os átomos apresentam também segunda, terceira, quarta energia de ionização...

Os **METAIS** possuem baixa energia de ionização (formam cátions). **NÃO METAIS** têm elevada energia de ionização.

# Energia de ionização



First ionisation energies (kJ per mole)



EI kJ/mol

	1ª EI	2ª EI	3ª EI	4ª EI
Na	495,8	4562,4	6912	9543
Mg	737,7	1450,6	7732,6	10540
Al	577,6	1816,6	2744,7	11577

**Elétrons da última camada**

Por que a 1ª EI do oxigênio (1310 kJ/mol) é menor que a do nitrogênio (1400 kJ/mol)? A distribuição eletrônica também conta. (Be (900 kJ/mol) > B (799 kJ/mol)), (Mg (736 kJ mol<sup>-1</sup>) > Al (577 kJ/mol)), (P > S).

# Energia de ionização

- **Alguns aspectos importantes:**
  - **Efeito da carga nuclear (raios atômicos de átomos com o mesmo número de camadas Na = 180 pm; Mg 150 pm);**
  - **Efeito do tamanho do átomo (maior número quântico associado ao elétron mais externo):**
    - **Efeito de blindagem.**
    - **Elétrons mais externos passam a maior parte do tempo longe do núcleo.**
  - **Para um mesmo nível de energia de ionização, elétrons emparelhados são removidos mais facilmente que os não emparelhados.**

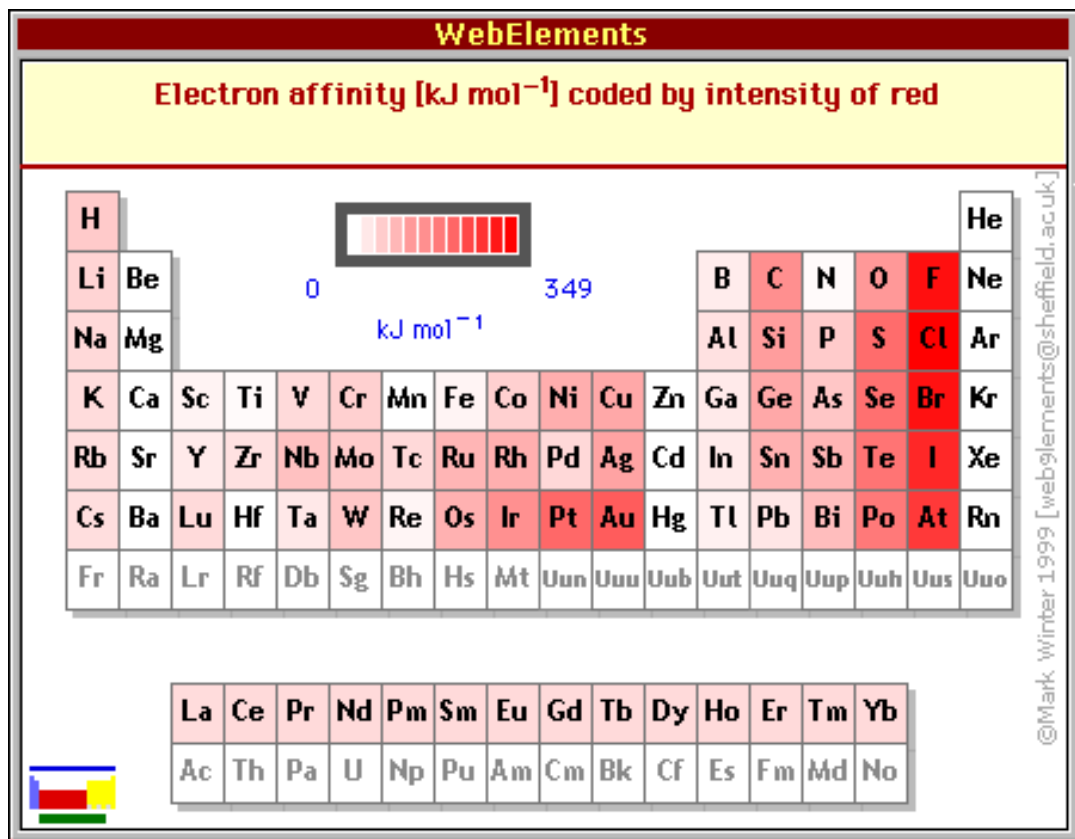
**Quanto maior a EI menor a probabilidade de um átomo ceder elétrons – Compare as EI dos átomos situados nas extremidades direita e esquerda da TP!**

# Afinidade eletrônica

- A afinidade eletrônica (energia liberada quando o átomo ganha um elétron) é normalmente menor que o potencial de ionização (energia necessária para retirar o elétron do átomo)
  - quando o ânion se torna estável este valor é negativo.
- **Nos compostos iônicos** - praticamente restrita aos elementos dos **GRUPOS 6 e 7 da TP**, pois são os únicos que liberam energia suficiente que se equipara à energia de ionização.
- **Aumenta quando subimos em uma família da TP:**
  - O elétron entra mais perto do núcleo;
  - Menos elétrons pertencentes ao próprio átomo para repelir o novo elétron que está chegando;
  - Menor efeito de blindagem.
- **No período aumenta da esquerda para a direita.**

Sob o ponto de vista energético a formação de um composto iônico só pode ser explicada pela liberação de energia obtida quando se forma um cristal - íons de cargas opostas interagem fortemente com seus vizinhos mais próximos e com outros mais longes – **A ATRAÇÃO É NÃO DIRECIONAL.**

# Afinidade eletrônica



- ✓ Afinidade eletrônica do O é menor que a do S (AE F < AE Cl) – tamanho do átomo.
- ✓ N – Possui afinidade eletrônica negativa!!!

# Afinidade eletrônica

Elemento	AE (kJ/mol)	Configuração eletrônica
H	72,8	$1s^1$
He	< 0	$1s^2$
Li	59,8	$1s^2 2s^1$
Be	< 0	$1s^2 2s^2$
B	27	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	122,3	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	< 0	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	141,1	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	328	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	< 0	$1s^2 2s^2 2p^6$

A configuração eletrônica também é importante na determinação da AE

# Afinidade eletrônica (kJ/mol)

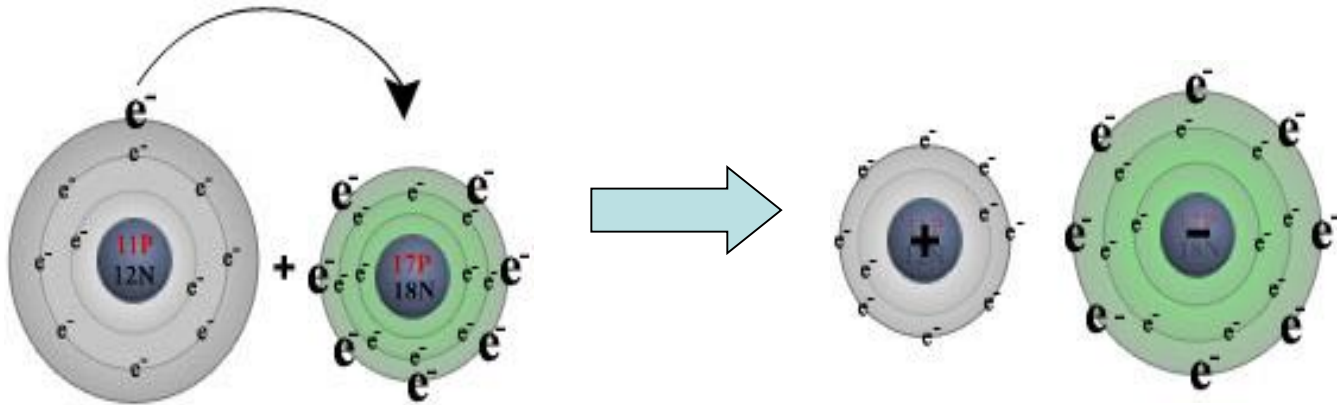
Período	1	2	13	14	15	16	17
1	H						
	-73						
2	Li	Be	B	C	N	O	F
	-60	0	-27	-122	0	-141	-128
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	-53	0	-44	-134	-72	-200	-349
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
	-48	- 2,4	-30	-120	-77	-195	-325
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
	-47	- 5,0	-30	-121	-101	-190	-295
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
	-45	-14	-30	-110	-110	-180	-270

Os metais perdem elétrons com facilidade, formando cátions enquanto os não metais têm tendência a receber elétrons e formar ânions.



# Formação de íons

- Busca de uma configuração estável:
  - De gás nobre: Na (11 - Ne), Cl (17 - Ar);
  - Pseudo gás nobre: Zn (30);
  - Elemento de transição com elétron “d” desemparelhado: Fe (26), Co (27);



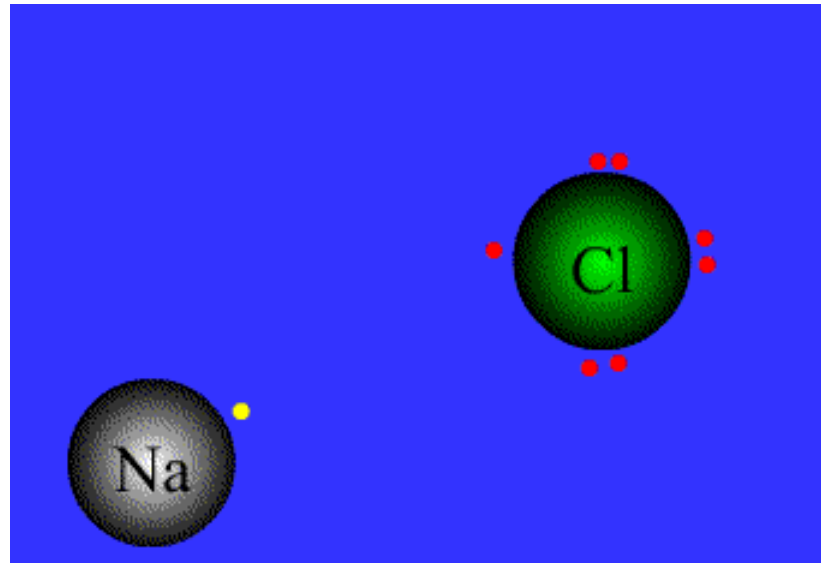
**Força de atração**

$$F = -z_1 z_2 \frac{q^2}{d^2}$$

**Energia potencial**

$$E = z_1 z_2 \frac{q^2}{d}$$

# Ligação iônica



# Compostos iônicos

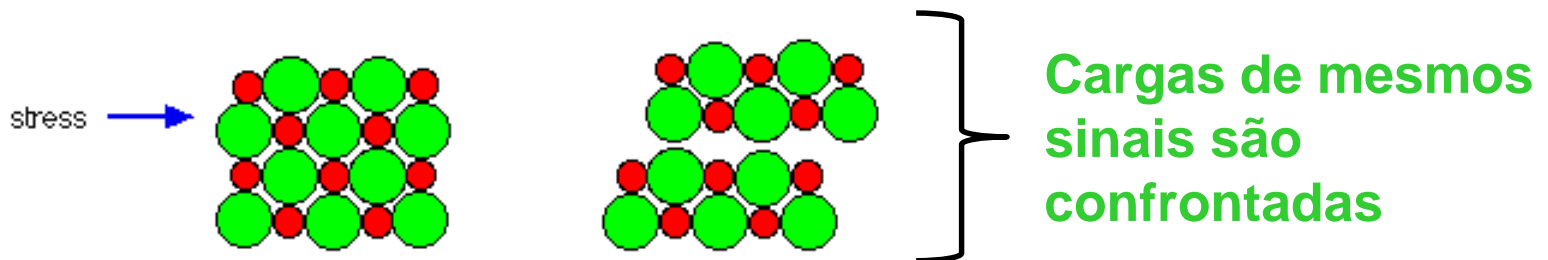
- Balanço de cargas de modo a ter eletroneutralidade.
- Composto de cátions e ânions nas proporções exatas.

Fórmula	Cargas	Exemplo
AB	+1 e -1	NaCl
	+2 e -2	MgO
AB <sub>2</sub>	+2 e -1	CaF <sub>2</sub>
A <sub>2</sub> B	+1 e -2	Cu <sub>2</sub> O
AB <sub>3</sub>	+3 e -1	AlF <sub>3</sub>
A <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	+3 e -2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Pode-se ter compostos iônicos formados por íons simples, mas também por radicais como  $\text{NO}_3^{-1}$ ;  $\text{CO}_3^{-2}$ ;  $\text{NH}_4^{+}$  e  $\text{SO}_4^{-2}$  ou mesmo compostos em que os ânions são polímeros complexos como os silicatos ou outros óxidos complexos

# Propriedades dos compostos iônicos

- Maus condutores de eletricidade no estado sólido:
  - E quando fundidos ou solvatados?
- Apresentam elevadas energias de ligação.
- Ligações não são direcionais – forças eletrostáticas.
- São duros.
- PE e PF elevados:
  - NaCl – 801°C e 1413°C
  - CsCl - 646°C e 1290°C
  - ZnS - 1700°C (PF)
  - CaCl<sub>2</sub> - 782°C e > 1600°C
  - CaO - 2900°C (PF)
- São frágeis:



# Influência da carga iônica e da distância sobre a dureza

ânion	Metal	Mg	Ca	Sr	Ba
O <sup>2-</sup>	Distância (A)	2,10	2,40	2,57	2,77
	Dureza	6,5	4,5	3,5	3,3
S <sup>2-</sup>	Distância (A)	2,59	2,84	3,00	3,18
	Dureza	4,5	4,0	3,3	3,0
Se <sup>2-</sup>	Distância (A)	2,74	2,96	3,12	3,31
	Dureza	3,5	3,2	2,9	2,7

**Dureza (Moh) com  
distância M-X  
Cristais como NaCl**

**Dureza (Moh) com carga  
iônica  
Cristais como NaCl**

	LiF	MgO	NaF	CaO	LiCl	SrO
Distância M-X (A)	2,02	2,10	2,31	2,40	2,57	2,57
Dureza	3,3	6,5	3,2	4,5	3	3,5
	LiCl	MgS	NaCl	CaS	LiBr	MgSe
Distância M-X (A)	2,57	2,59	2,81	2,84	2,75	2,73
Dureza	3,0	4,5-5	2,5	4,0	2,5	3,5
<b>Como a blenda</b>	<b>CuBr</b>	<b>ZnSe</b>	<b>GaAs</b>	<b>GeGe</b>		
Distância M-X (A)	2,46	2,45	2,44	2,43		
Dureza	2,4	3,4	4,2	6		

# Influência da distribuição eletrônica sobre a dureza (Moh)

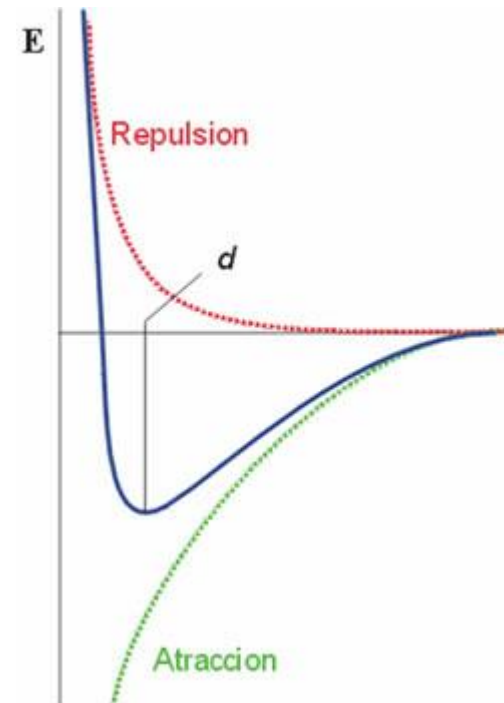
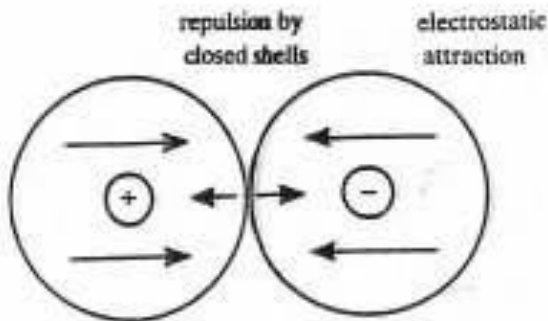
	CaSe	PbSe	CaTe	PbTe
Distância M-X (Å)	2,96	2,97	3,17	3,22
Dureza	3,2	2,8	2,9	2,3
	CaF <sub>2</sub>	CdF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub>
Distância M-X (Å)	2,36	2,34	2,50	2,57
Dureza	6	4	3,5	3,2
	AlP	GaP	AlAs	GaAs
Distância M-X (Å)	2,36	2,35	2,44	2,44
Dureza	5,5	5	5	4,2

**Os cátions apresentam diferentes distribuições eletrônicas estáveis:**

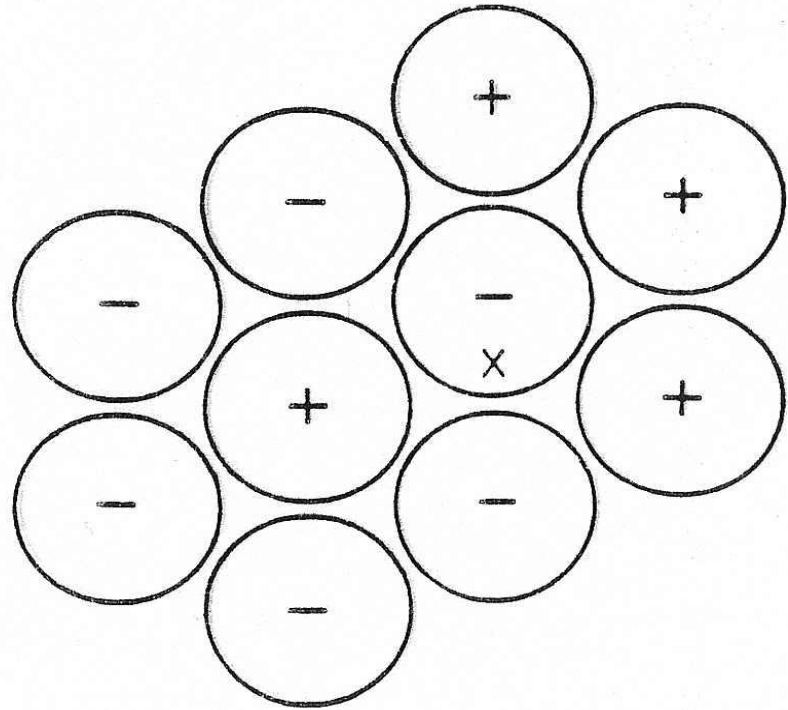
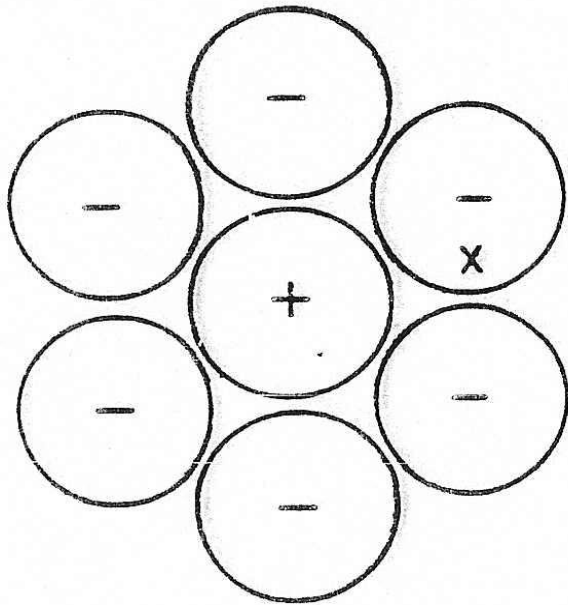
**- Configuração do tipo gás nobre apresenta maior dureza.**

# Estruturas cristalinas iônicas

- Nas estruturas cristalinas iônicas se deve:
  - Maximizar a atração entre íons de cargas opostas;
  - Minimizar a repulsão entre íons de cargas iguais.

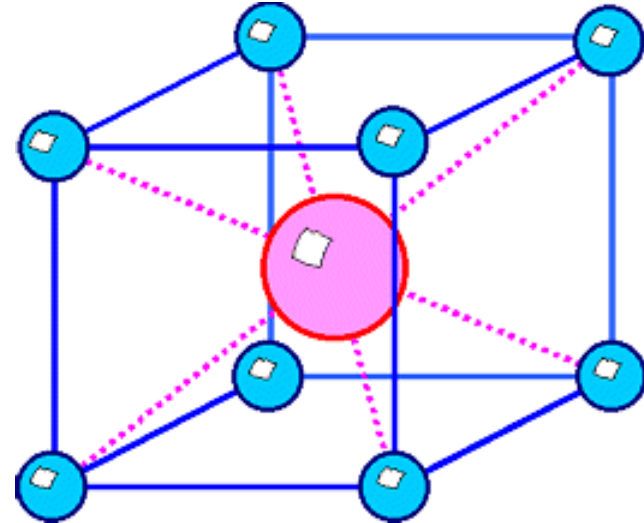
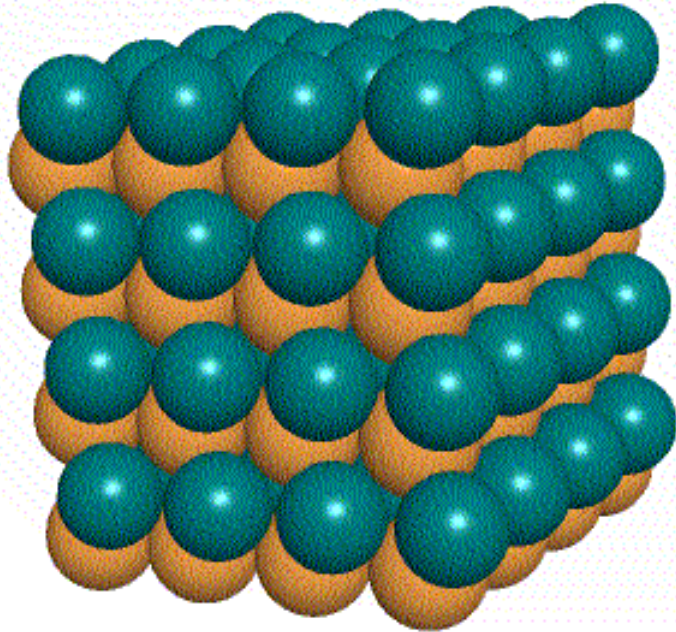


# Cristais compactos em cristais iônicos

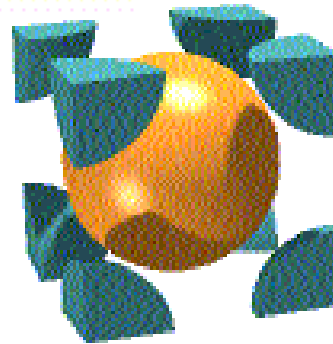




# Coordenação 8:8 (CsCl)

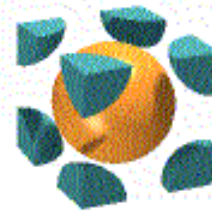


Célula Unitária

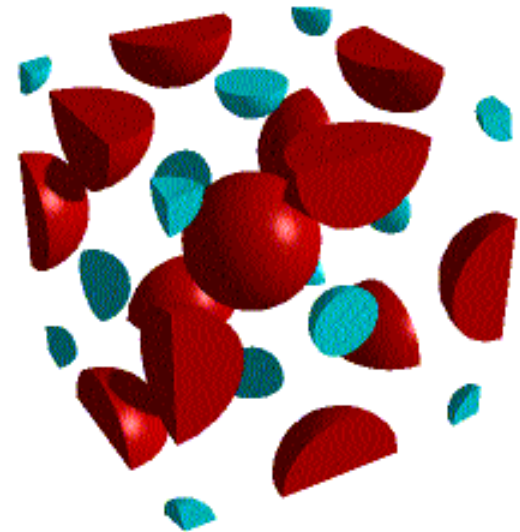
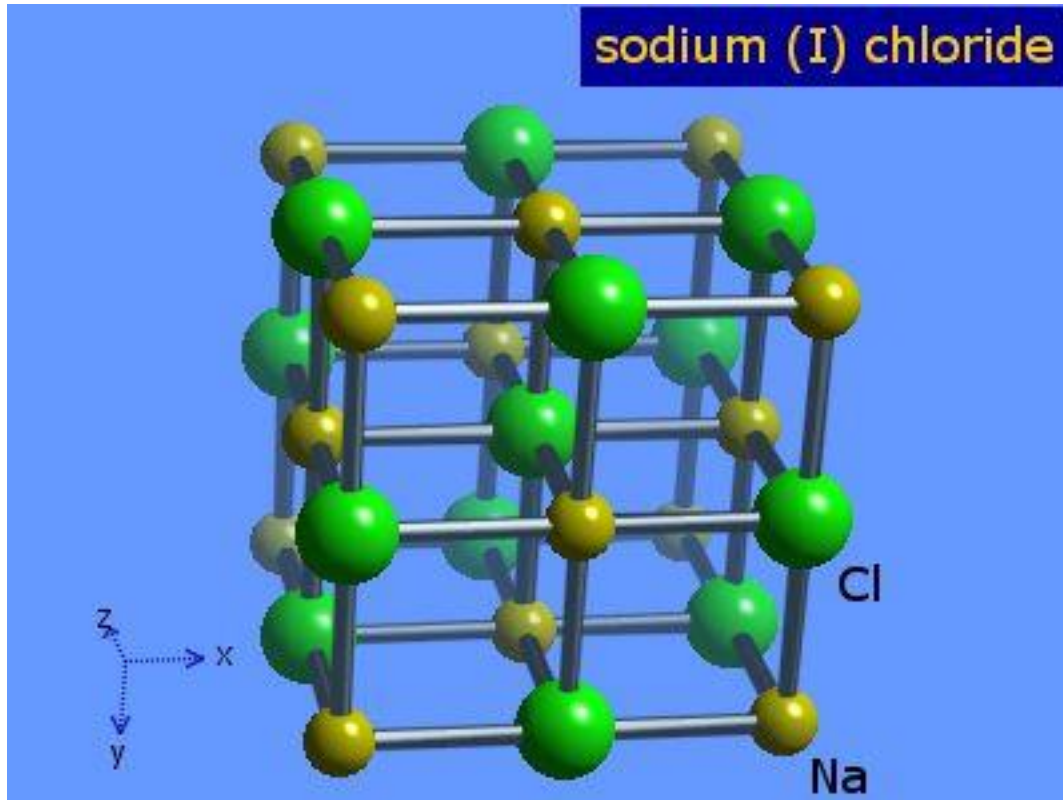


CsBr, CsI

# Construindo o CsCl



# Coordenação 6:6 (NaCl)

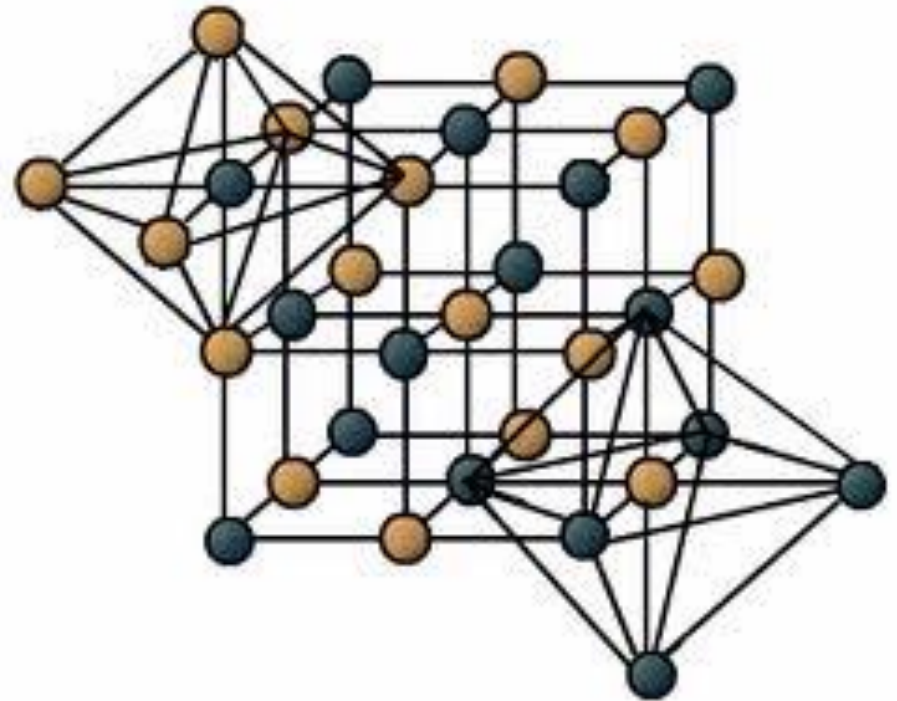
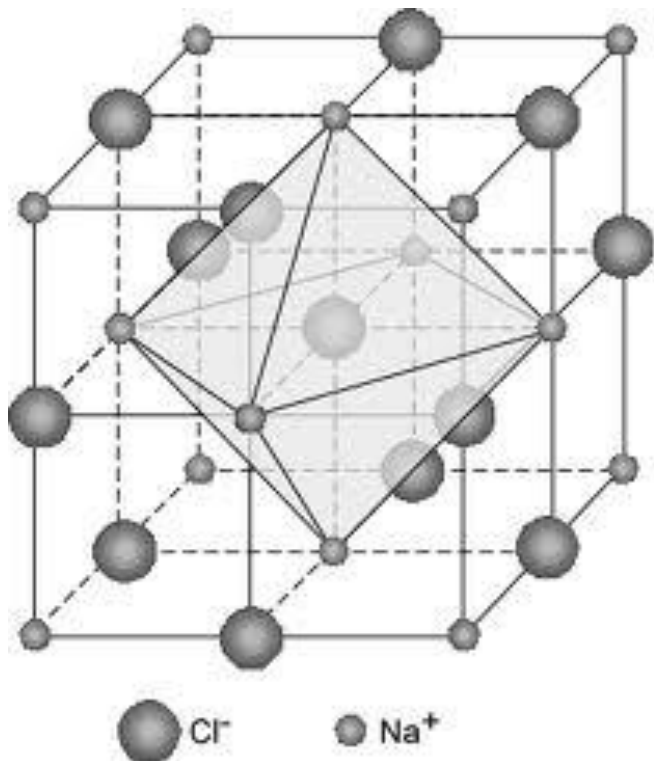


Coordenação  
octaédrica

KCl, AgBr, KBr, PbS, MgO, FeO

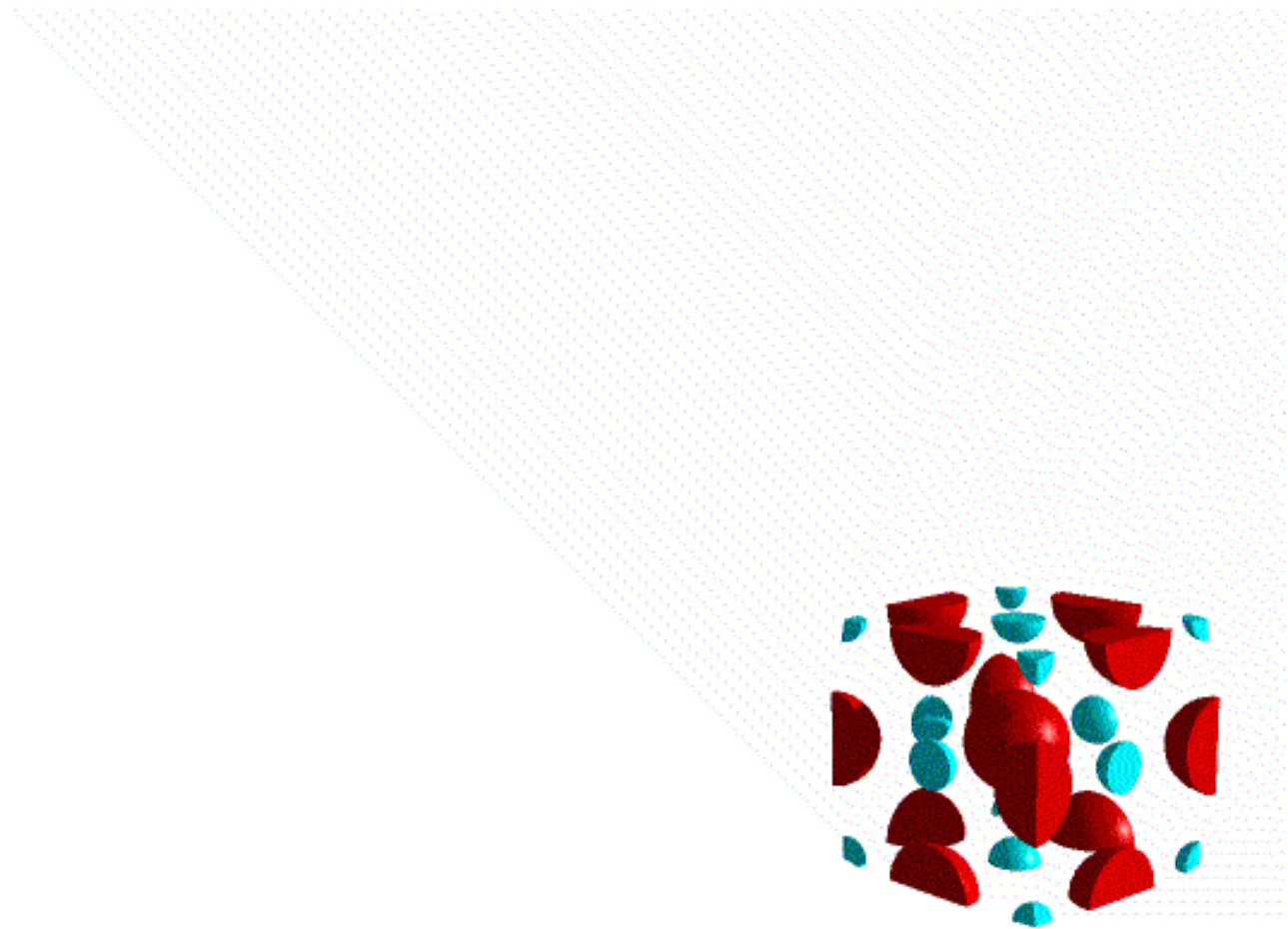
# Coordenação 6:6 (NaCl)

## Sítios octaédricos



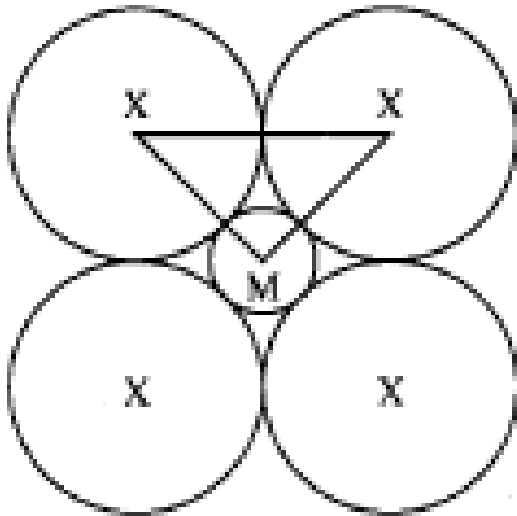
**13 sítios octaédricos – 12 arestas e 01 no centro do cubo**

# Construindo o NaCl



# Onde se acomodam os cátions?

## Sítios octaédricos – NC 6



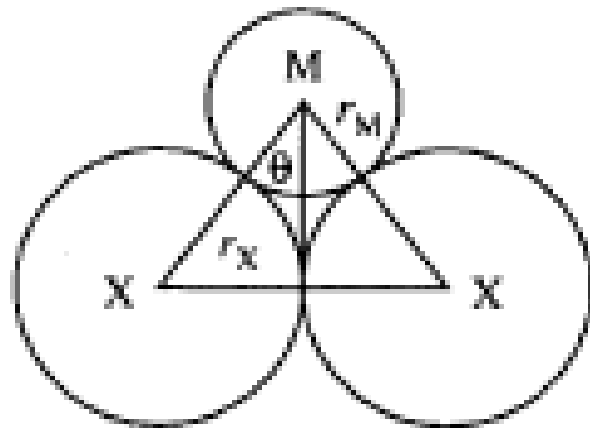
$$\cos AMX(45) = \frac{r_X}{r_M + r_X}$$

$$\frac{r_M + r_X}{r_X} = \frac{1}{0,7071}$$

$$\frac{r_M}{r_X} = \frac{1}{0,7071} - 1$$

$$\frac{r_M}{r_X} = 0,414$$

# Onde se acomodam os cátions? Sítios tetraédricos – NC 4



$$\sin \theta = \frac{r_X}{r_M + r_X} = \sin 54^\circ 44'$$

$$0.816 (r_M + r_X) = r_X$$

$$0.816 r_M = 0.184 r_X$$

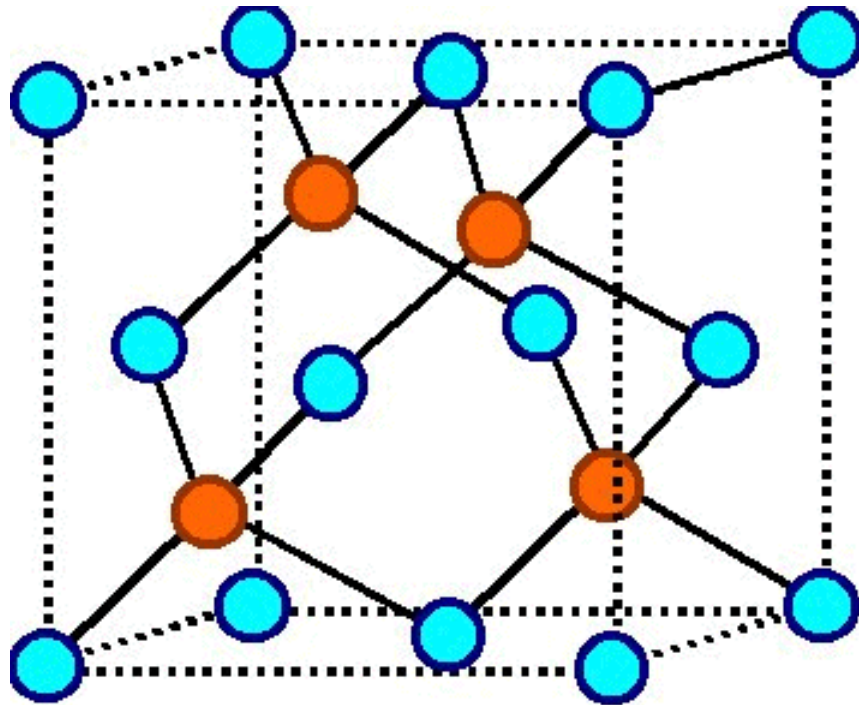
$$r_M / r_X = 0.225$$

# Relação entre raios dos cátions e ânions é determinante no tipo de geometria de coordenação

Número de Coordenação	Geometria	Relação limite de raios	Íon coordenado	Composto
8	Cúbica	0,732	Cs, Cl	CsCl
6	Octaédrica	0,414	Na, Cl Ti Al	NaCl TiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	Prisma trigonal	0,528	Ni	NiAs
4	Tetraédrica	0,225	F Zn, S Be	CaF <sub>2</sub> ZnS BeF <sub>2</sub>
3	Trigonal plana	0,155	O	TiO <sub>2</sub>

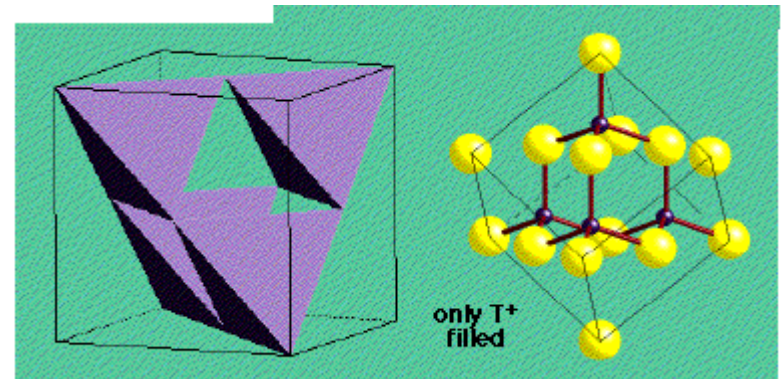
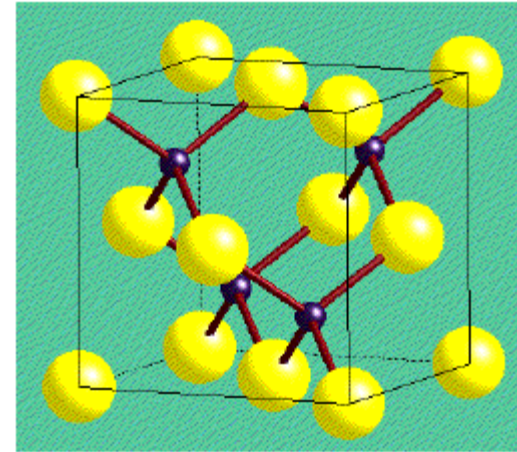


# Coordenação 4:4 (blenda - ZnS)

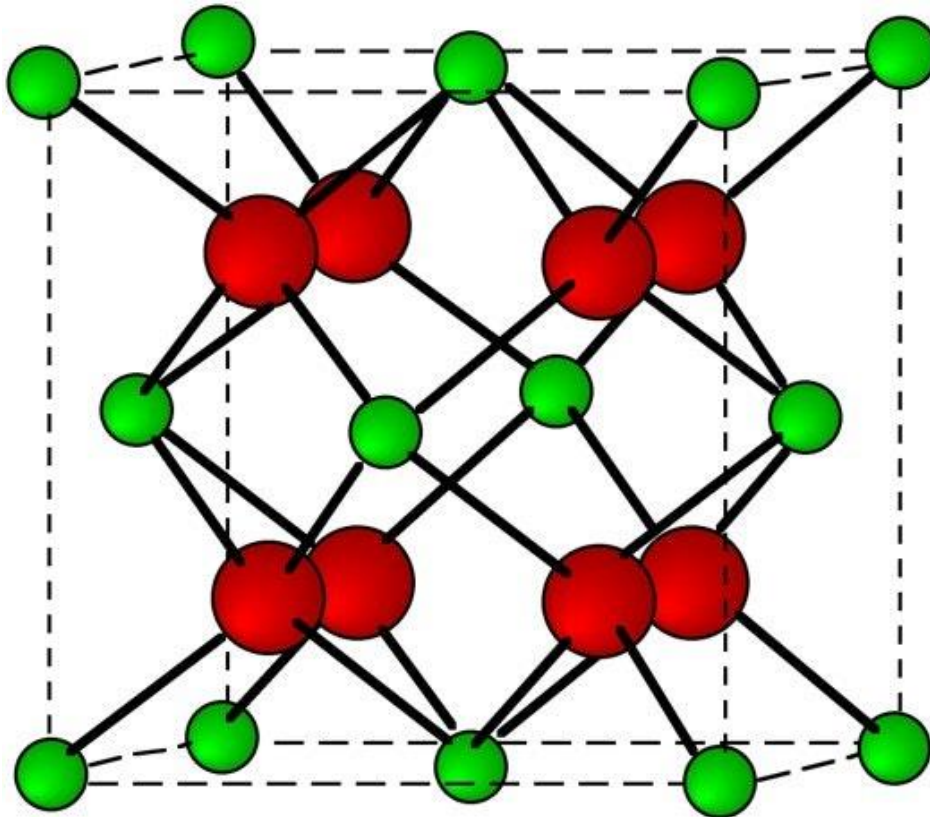


CFC – Sulfetos

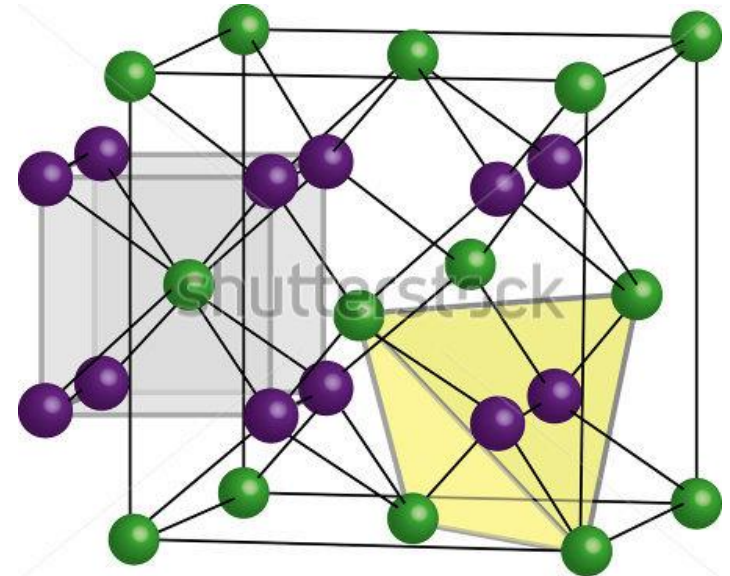
Zn em sítios tetraédricos alternados



# Coordenação 8:4 (fluorita – $\text{CaF}_2$ )



<https://www.albert.io/learn/inorganic-chemistry/formulas-and-structures/fluorite-stoichiometry-from-Crystal-structure?page=1>



www.shutterstock.com · 172308680

<https://www.shutterstock.com/th/image-vector/Crystal-lattice-calcium-fluoride-172308680>

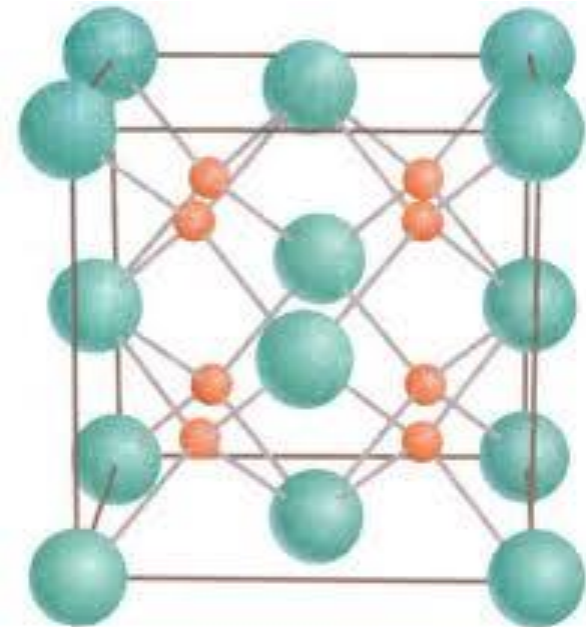
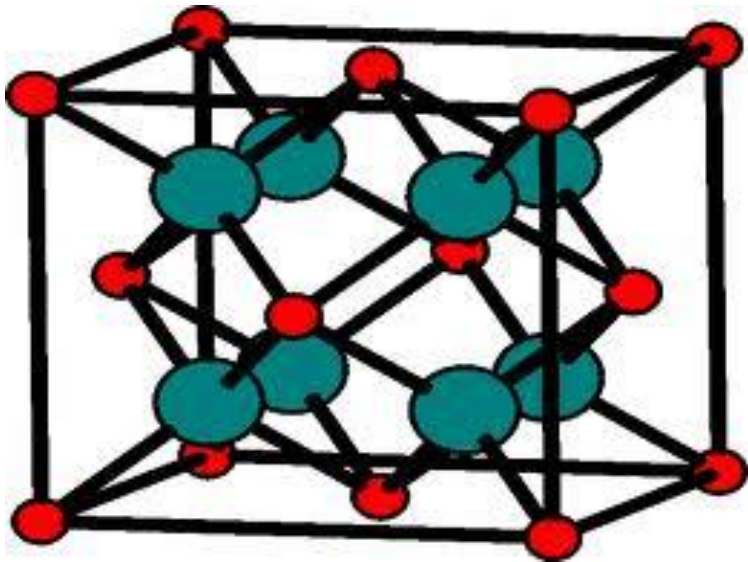
**Coordenação tetraédrica para o ânion e cúbica para o cátion**

**$\text{Ca}^{2+}$  (átomos verdes) em arranjo CFC**

**8 sítios tetraédricos ocupados por  $\text{F}^-$**

# Sítios tetraédricos em célula cfc

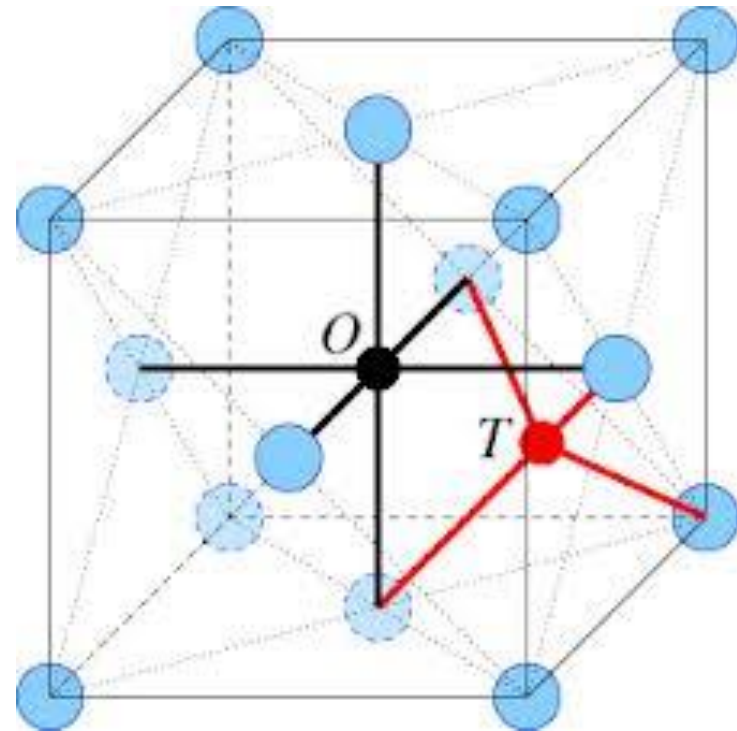
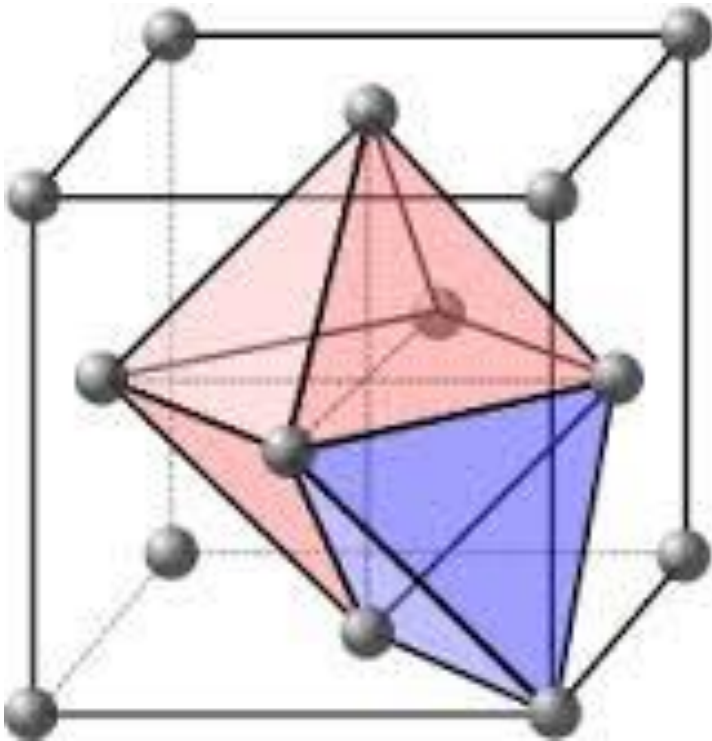
## Coordenação 8:4 ou 4:8



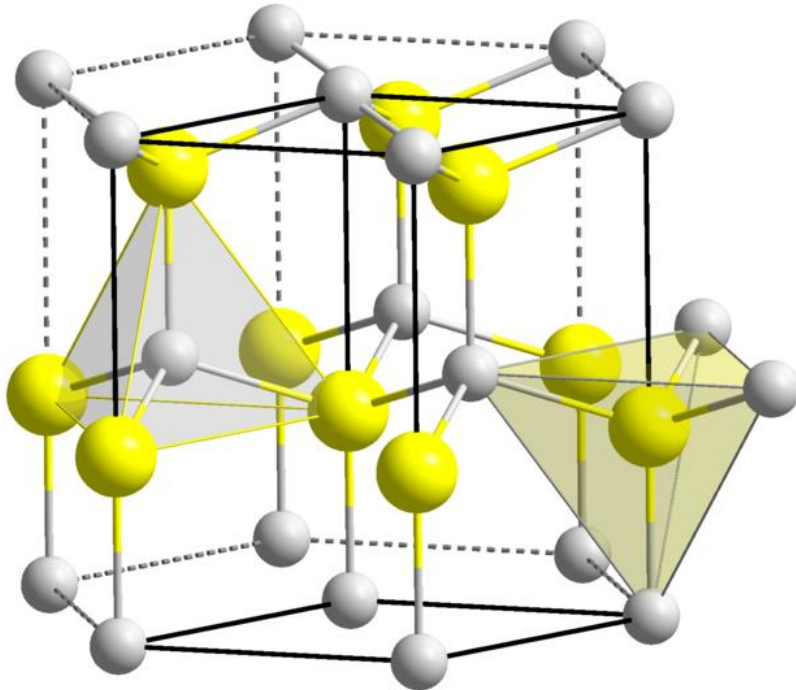
Face-centered-cubic (fcc) crystal structure of PuO<sub>2</sub> (Pu atoms in green, O atoms in red).

**8 sítios tetraédricos – máximo de 8 átomos dentro do cubo**

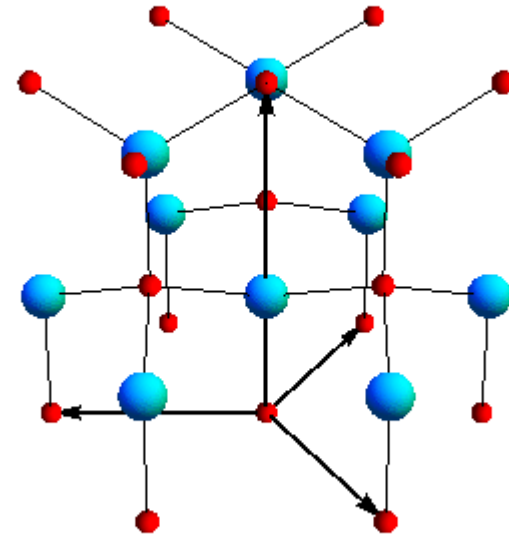
# Sítios octaédricos e tetraédricos no cfc



# Coordenação 4:4 (wurtzita - ZnS)



[www.wikiwand.com/en/Wurtzite\\_Crystal\\_structure](http://www.wikiwand.com/en/Wurtzite_Crystal_structure)

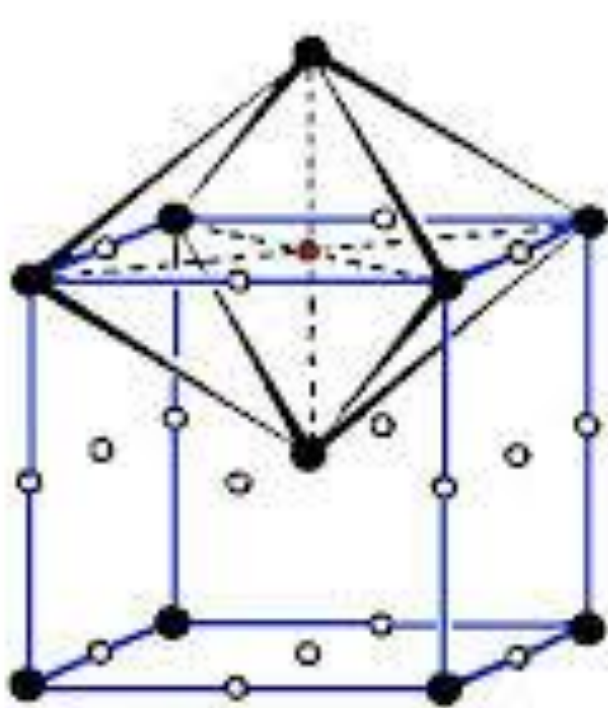


[www.wikiwand.com/en/Wurtzite\\_Crystal\\_structure](http://www.wikiwand.com/en/Wurtzite_Crystal_structure)

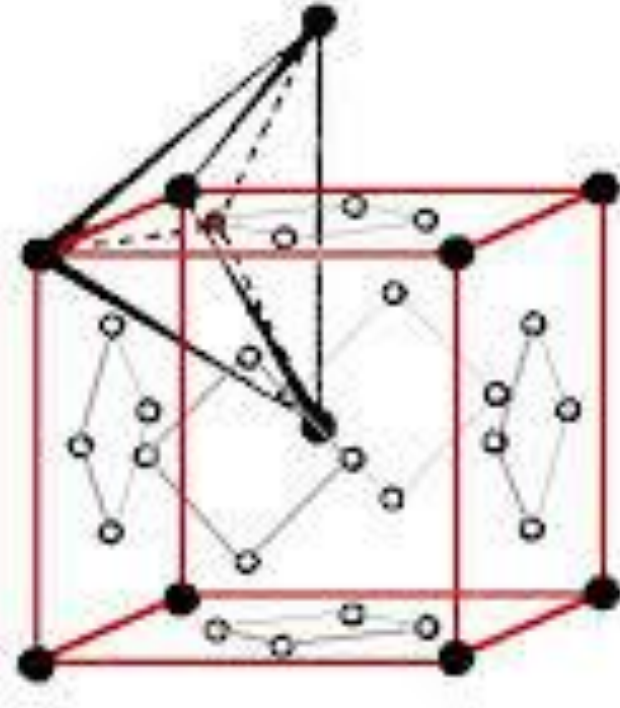
**HC – Sulfetos**

**Zn e S em sítios tetraédricos**

# Sítios octaédricos e tetraédricos no CCC



Octahedral Site



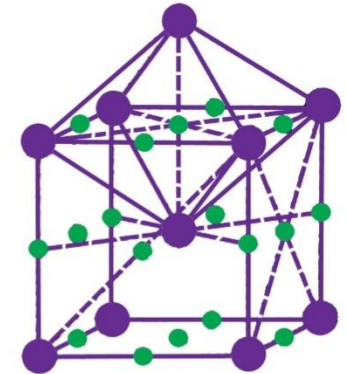
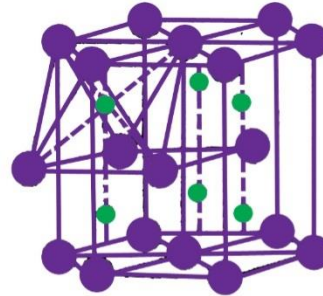
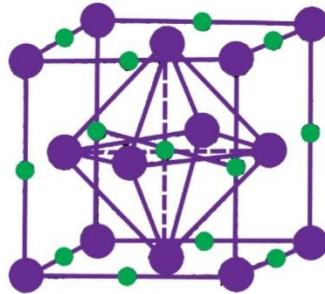
Tetrahedral Site

**18 sítios octaédricos** – 6 no centro das faces e 12 nas arestas

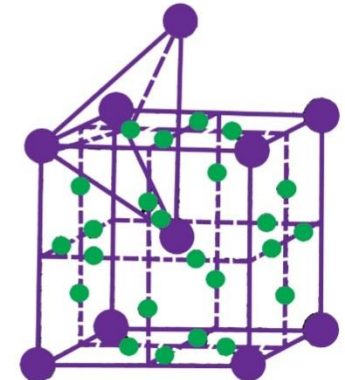
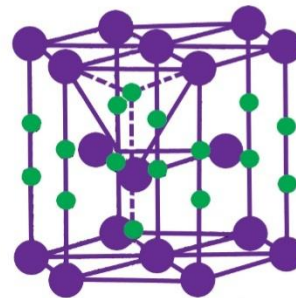
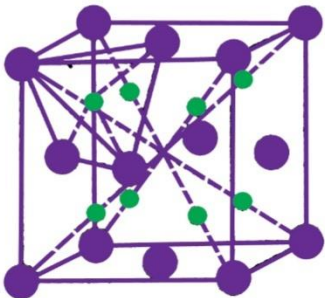
**24 sítios tetraédricos** – 4 em cada face

# Sítios octaédricos e tetraédricos nos principais retículos

O sites



T sites



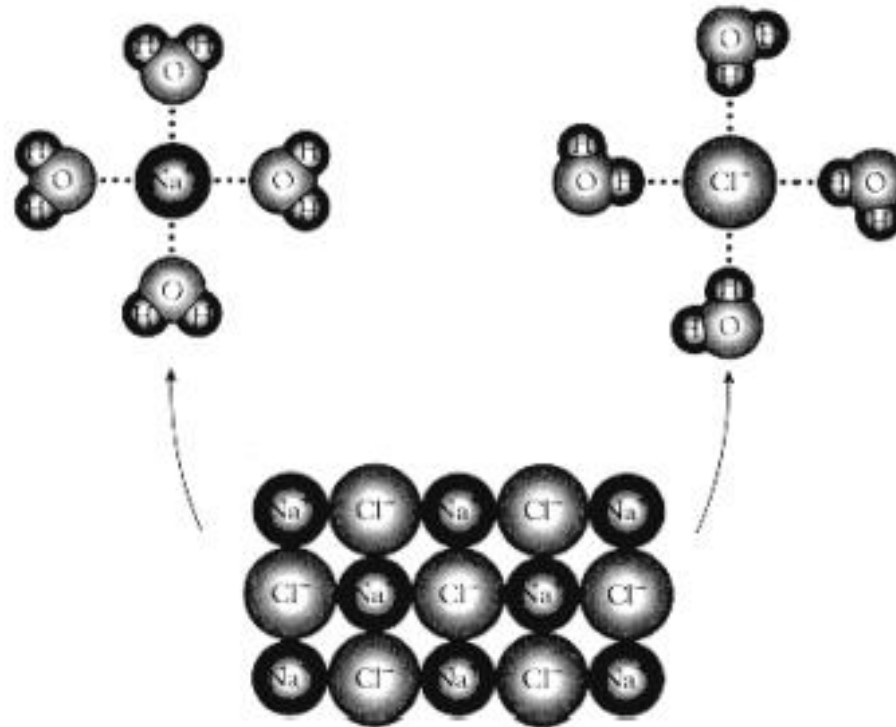
FCC

HCP

BCC

✓ **Hidratação de íons** – sólidos iônicos são solúveis em solventes polares.

✓ **Formação de íons hidratados.**



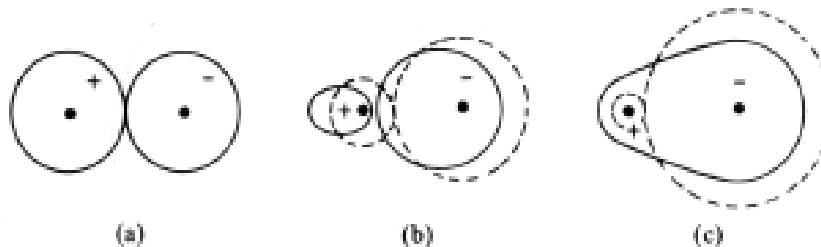


- ✓ **Influência do tamanho dos íons na energia reticular de um composto iônico** – A formação do óxido é favorecida quando o oxigênio se combina com um cátion pequeno.

<b>Carbonatos</b>	<b>Temperatura de decomposição</b>
$\text{BeCO}_3 \rightarrow \text{BeO} + \text{CO}_2$	100 <sup>0</sup> C
$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$	540 <sup>0</sup> C
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	900 <sup>0</sup> C
$\text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrO} + \text{CO}_2$	1290 <sup>0</sup> C
$\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$	1360 <sup>0</sup> C

# Fuga do caráter iônico

- Covalência parcial apresentada por compostos iônicos.
- Polarização – deformação da nuvem eletrônica de um ânion grande por um cátion pequeno.
  - Aumenta com a diminuição do tamanho do cátion ou com o aumento da sua carga;
  - Aumenta com o aumento do tamanho do ânion ou com o aumento de sua carga;
  - Aumenta para configuração eletrônica distinta de gás nobre (metais de transição).



# Transições entre ligações

Metálicas

Li

Ag Na<sub>3</sub>Bi

Sn Na<sub>3</sub>Sb

As Na<sub>3</sub>As

Te Na<sub>3</sub>P

S Na<sub>3</sub>N

I<sub>2</sub> ClF OF<sub>2</sub> NF<sub>3</sub> CCl<sub>4</sub> BF<sub>3</sub> BeF<sub>2</sub> Na<sub>2</sub>O

F<sub>2</sub> IF<sub>7</sub> SF<sub>6</sub> PF<sub>5</sub> SiF<sub>4</sub> AlF<sub>3</sub> MgF<sub>2</sub> CsF

Covalentes

lônicas

# Potencial iônico

- Razão entre a carga e o raio do cátion.

- Quem é o mais iônico:  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{MgO}$ ?  $r_{\text{Na}^+} = 0,95\text{A}$  e  $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,65\text{A}$

$\text{Na}^+ = (1/0,95) = 1,05$  (mais iônico)

$\text{Mg}^{2+} = (2/0,65) = 3,08$  (mais covalente).