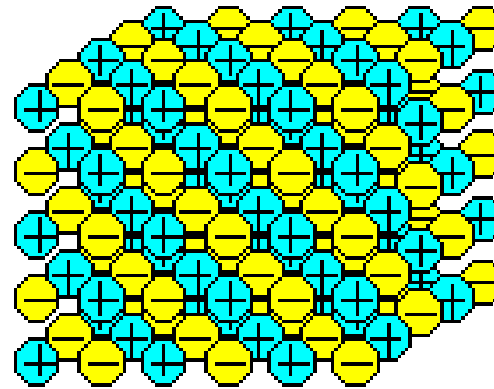


Ligações iônicas

- 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.

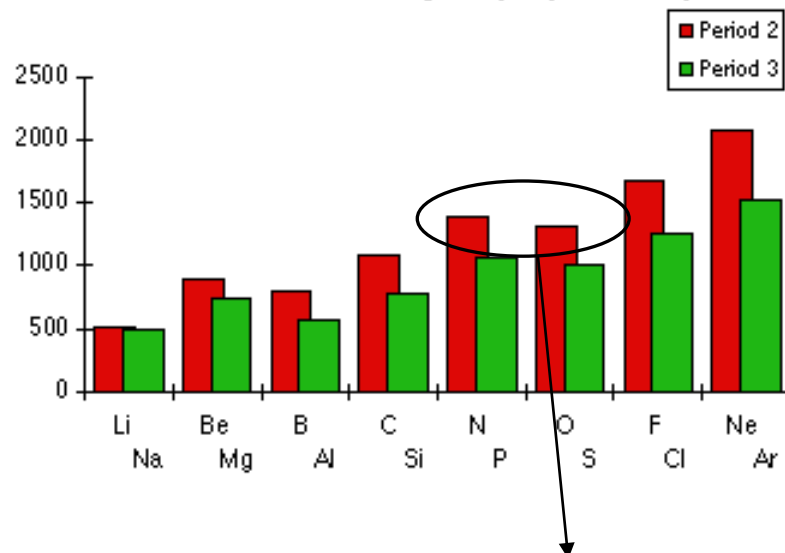
Energia de ionização

Ionization Energy Increases

Ionization Energy Increases

IA		IIA		IIIA IVA VA VIA				VIIA	VIIIA
H	1312.0							H	1312.0
Li	520.2	Be	899.4	B	C	N	O	F	Ne
Na	495.8	Mg	737.7	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	418.8	Ca	589.8	Ga	Ge	As	Se	B	Kr
Rb	403.0	Sr	549.5	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	375.7	Ba	508.1	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	--	Ra	514.6						

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⁻¹) > 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, elétrons emparelhados são removidos mais facilmente que os não emparelhados.**

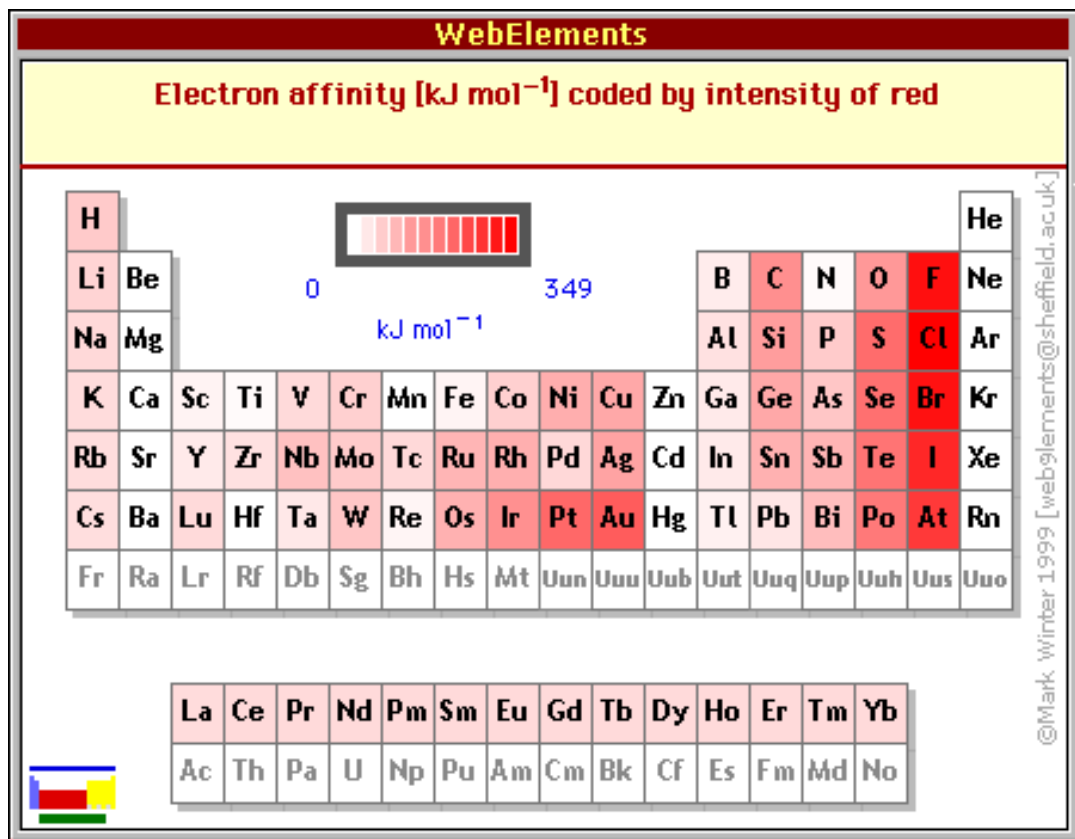
Quanto maior a EI menor a probabilidade de um átomo ceder elétrons – **Compare as EI de alguns átomos situados do lado direito com a de outros situados do lado esquerdo da TP.**

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 – ânions são praticamente restritos 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 ($\text{AE F} < \text{AE Cl}$) – 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

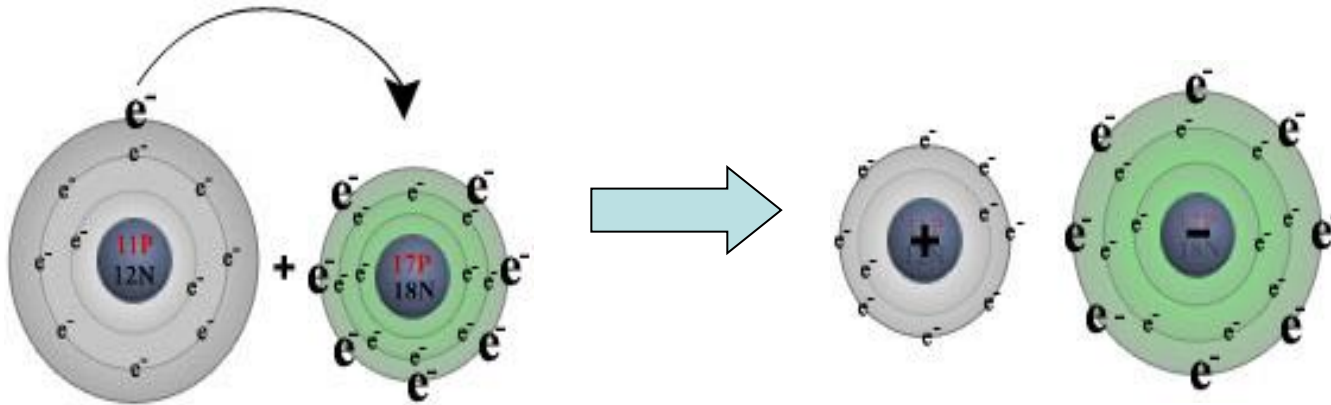
Afinidade eletrônica (kJ/mol)

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 (baixa energia de ionização), enquanto os não metais têm tendência a receber elétrons e formar ânions (afinidade eletrônica relativamente elevada).

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);



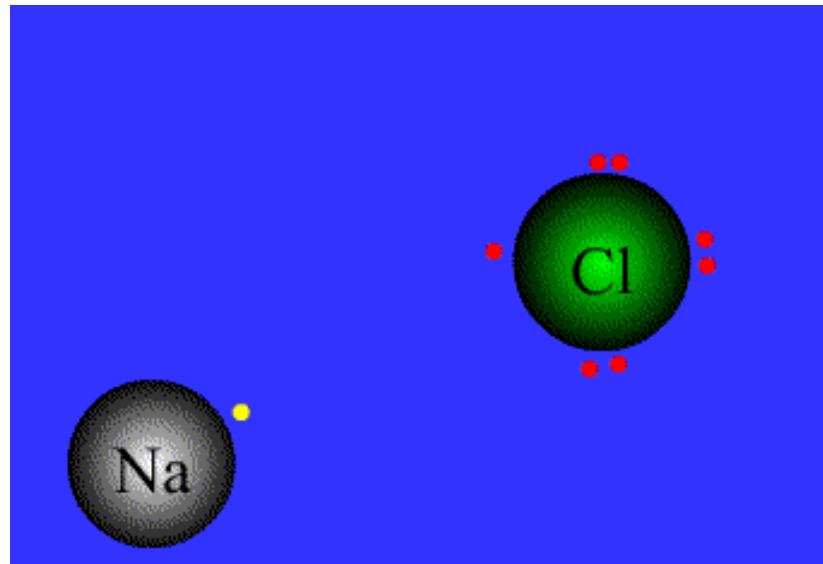
Força de atração

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

Energia potencial

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

Ligação iônica



Compostos iônicos

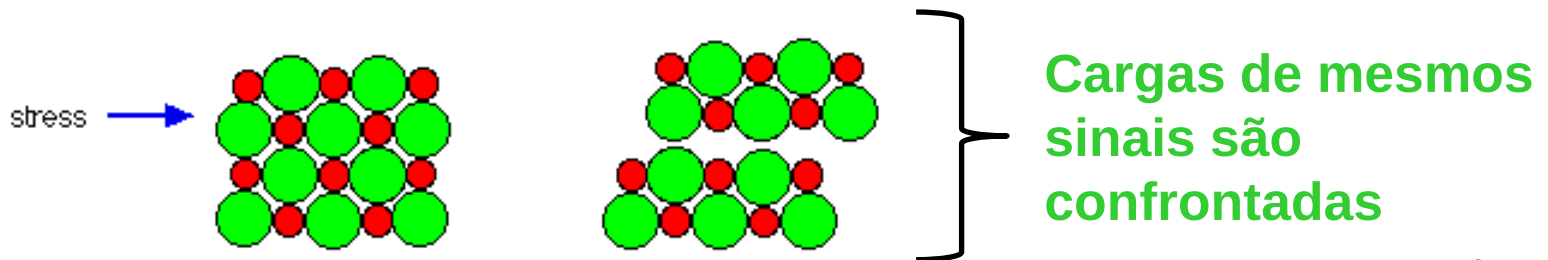
- Balanço de cargas de modo a ter eletroneutralidade.
- Composto de cátions e ânions nas proporções exatas.

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

Pode-se ter compostos iônicos formados por íons simples, mas também por radicais como NO_3^{1-} ; CO_3^{2-} ; NH_4^+ e 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)
 - CaCl₂ - 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 ²⁻	Distância (Å)	2,10	2,40	2,57	2,77
	Dureza	6,5	4,5	3,5	3,3
S ²⁻	Distância (Å)	2,59	2,84	3,00	3,18
	Dureza	4,5	4,0	3,3	3,0
Se ²⁻	Distância (Å)	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 (Å)	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 (Å)	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
Como a blenda	CuBr	ZnSe	GaAs	GeGe		
Distância M-X (Å)	2,46	2,45	2,44	2,43		13
Dureza	2,4	3,4	4,2	6		

Influência da distribuição eletrônica sobre a dureza (Moh)

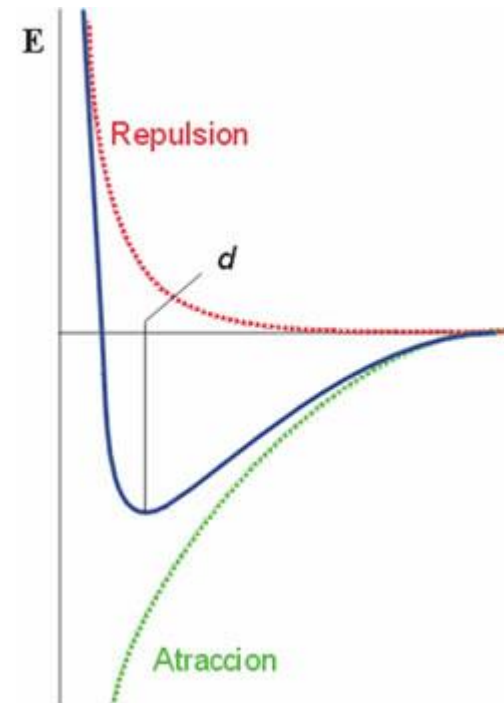
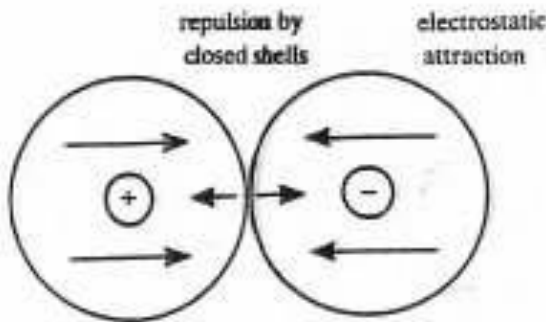
	CaSe	PbSe	CaTe	PbTe
Distância M-X (Å)	2,96	2,97	3,17	3,22
Dureza	3,2	2,8	2,9	2,3
	CaF ₂	CdF ₂	SrF ₂	PbF ₂
Distância M-X (Å)	2,36	2,34	2,50	2,57
Dureza	6	4	3,5	3,2
	AlP	GaP	AlAs	GaAs
Distância M-X (Å)	2,36	2,35	2,44	2,44
Dureza	5,5	5	5	4,2

Os cátions apresentam diferentes distribuições eletrônicas estáveis:

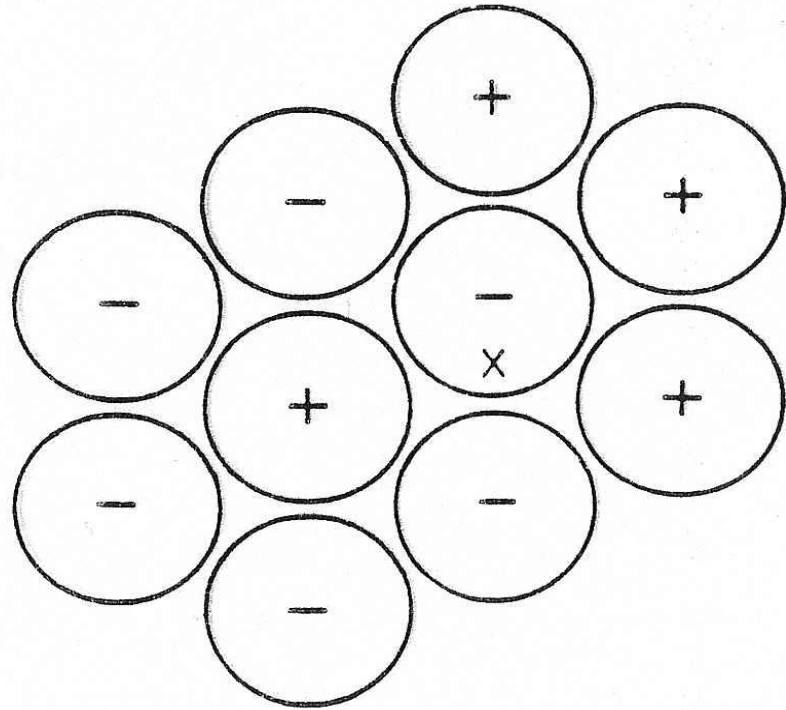
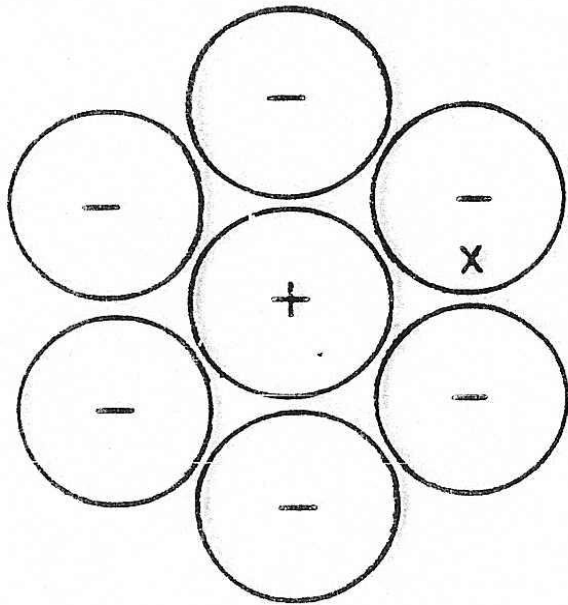
- Configuração do tipo gás nobre apresenta maior dureza.

Estruturas cristalinas iônicas

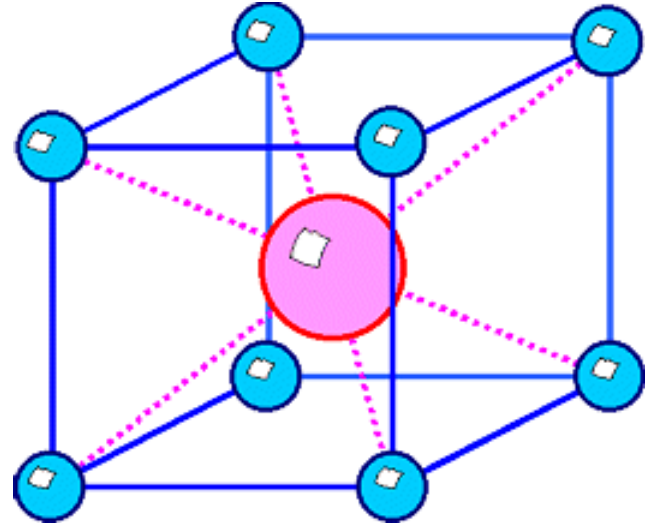
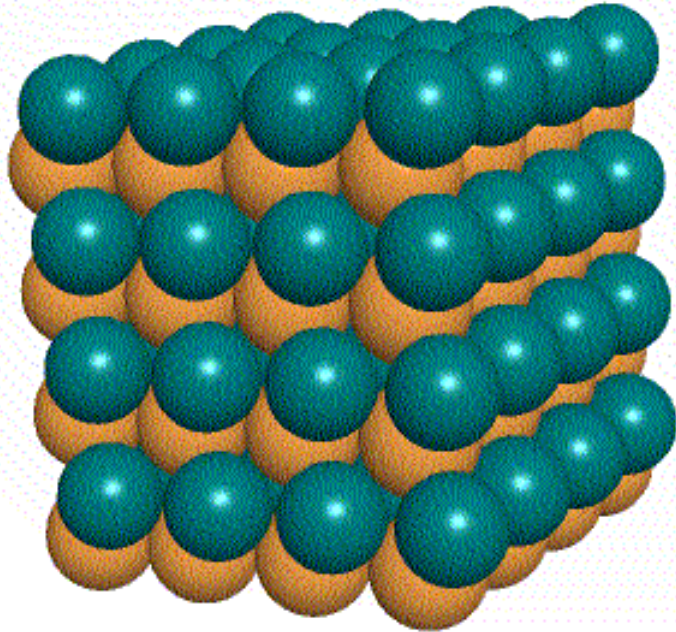
- Nas estruturas cristalinas iônicas se deve:
 - Maximizar a atração entre íons de cargas opostas;
 - Minimizar a repulsão entre íons de cargas iguais.



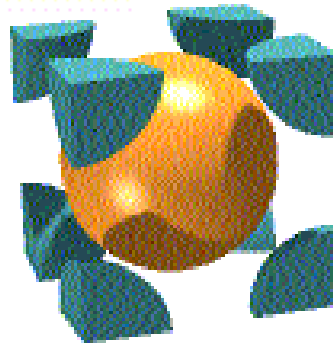
Cristais compactos em cristais iônicos



Coordenação 8:8 (CsCl)

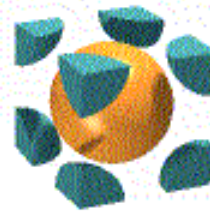


Célula Unitária

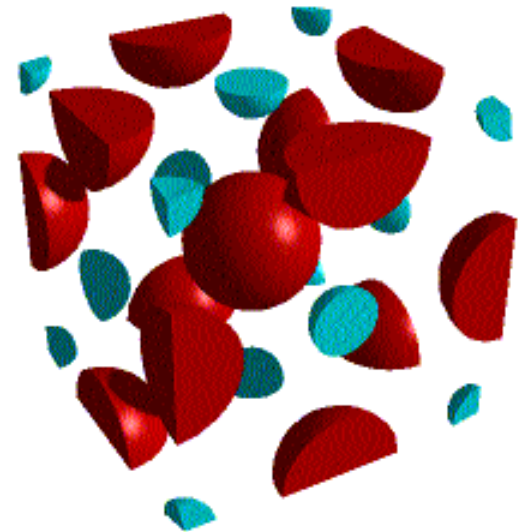
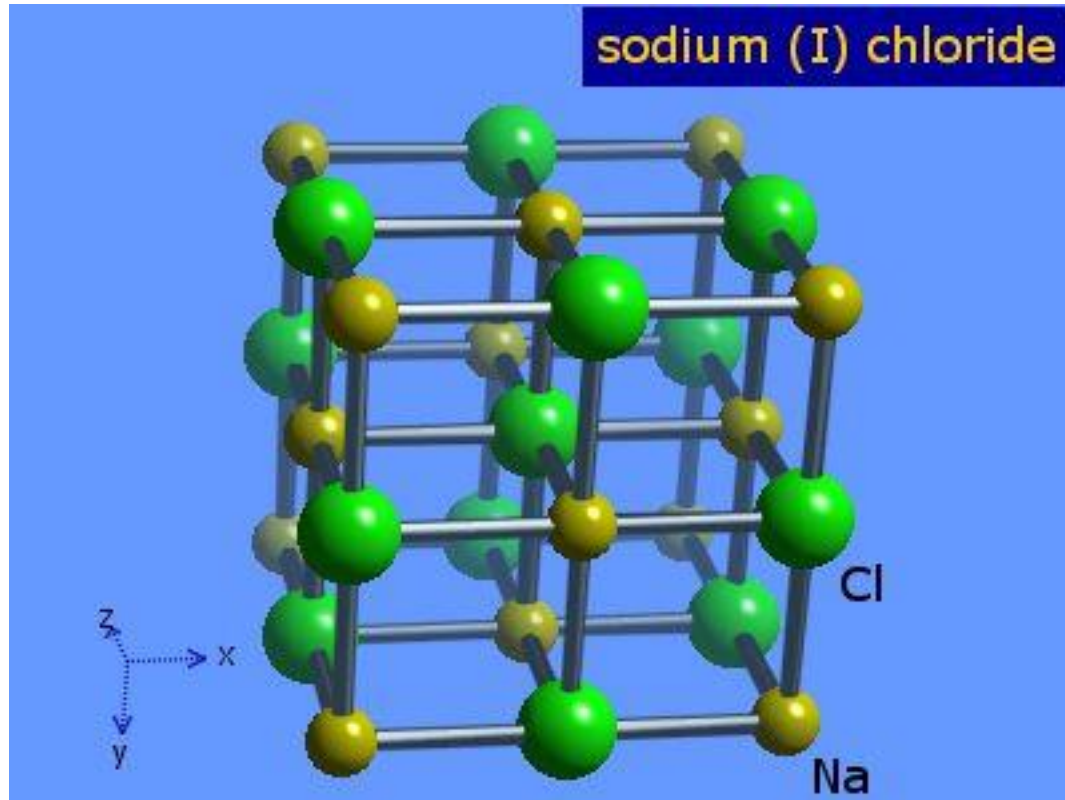


CsBr, CsI

Construindo o CsCl



Coordenação 6:6 (NaCl)

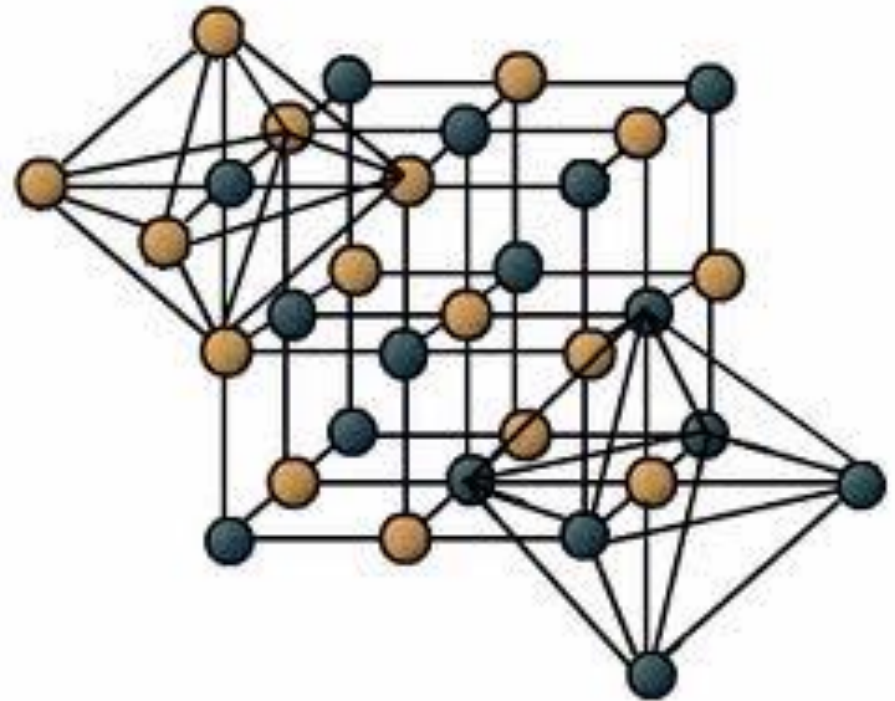
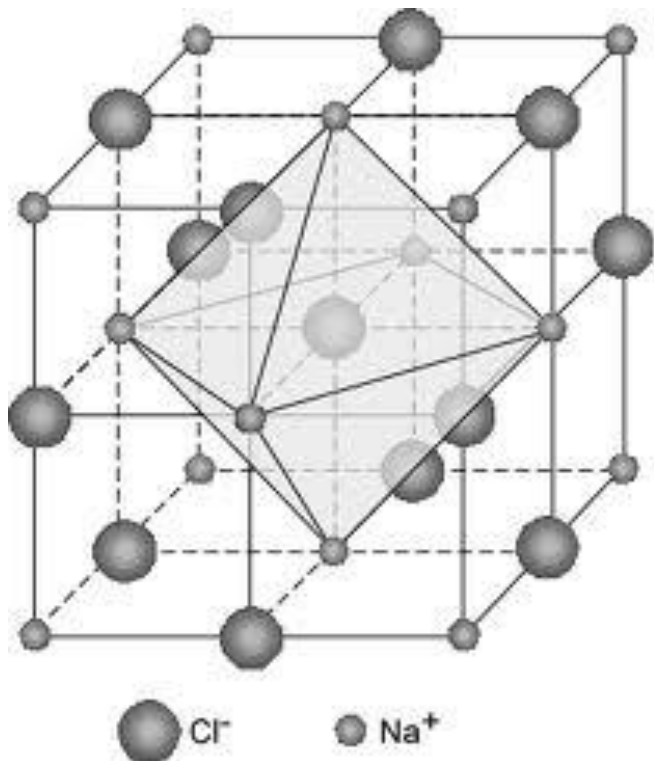


Coordenação
octaédrica

KCl, AgBr, KBr, PbS, MgO, FeO

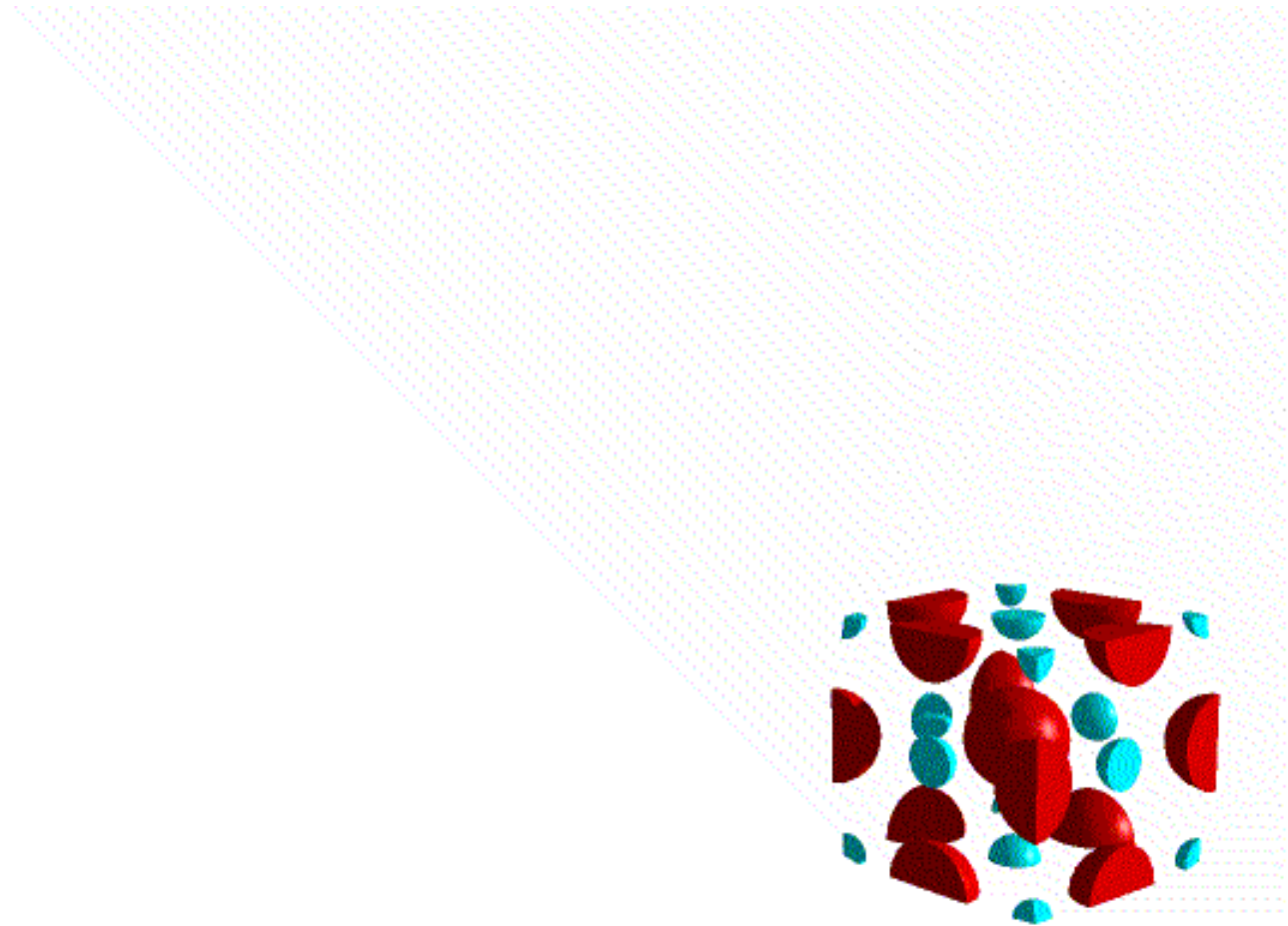
Coordenação 6:6 (NaCl)

Sítios octaédricos



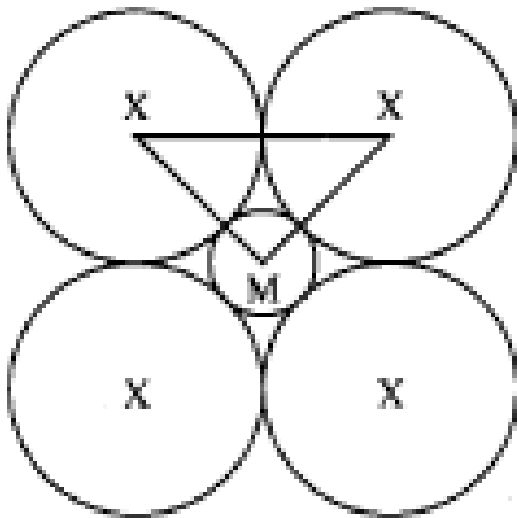
13 sítios octaédricos – 12 arestas e 01 no centro do cubo

Construindo o NaCl



Onde se acomodam os cátions?

Sítios octaédricos – NC 6



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

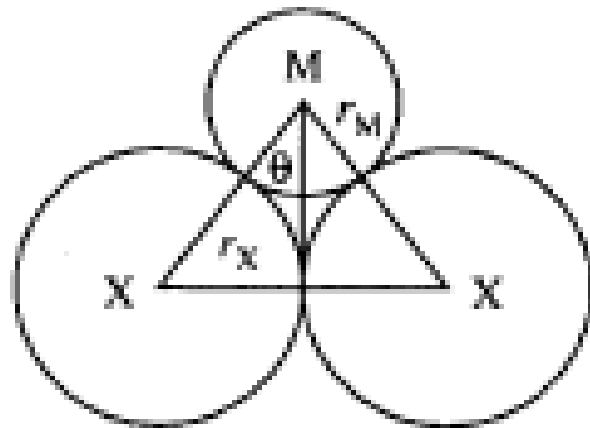
$$\frac{r_M + r_X}{r_X} = \frac{1}{0,7071}$$

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

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

Onde se acomodam os cátions?

Sítios tetraédricos – NC 4



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

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

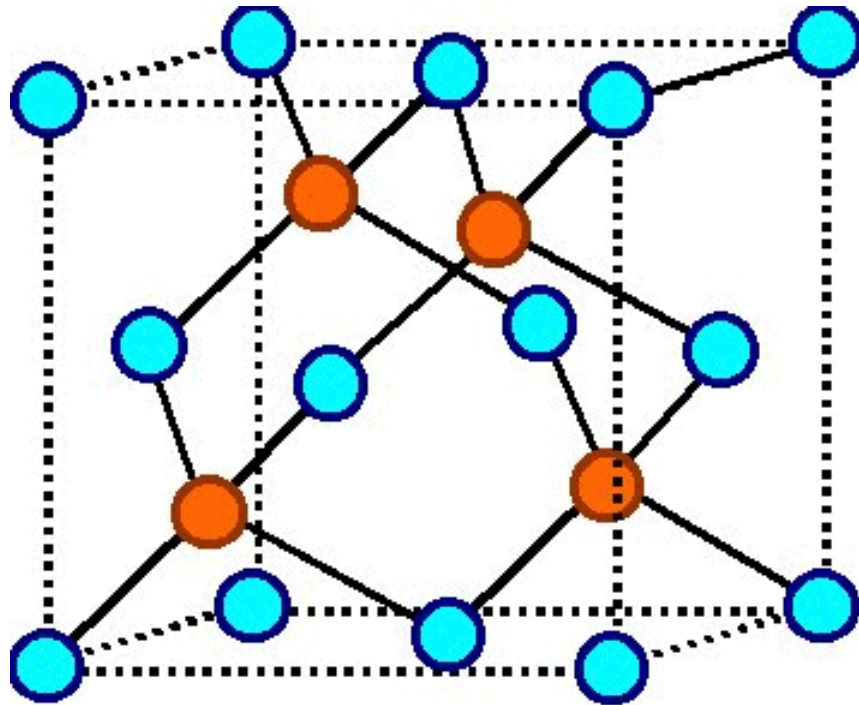
$$0.816 r_M = 0.184 r_X$$

$$r_M / r_X = 0.225$$

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

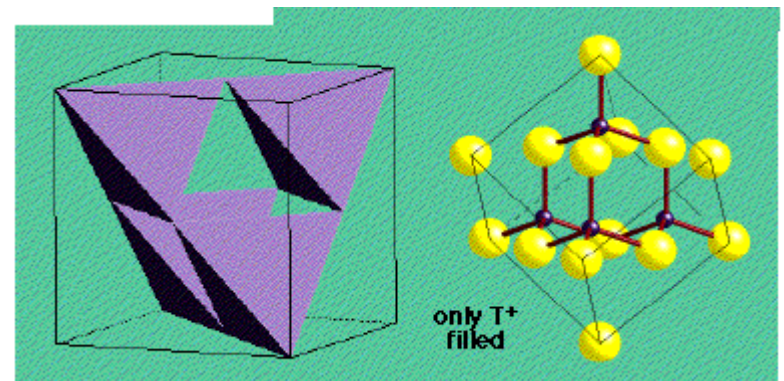
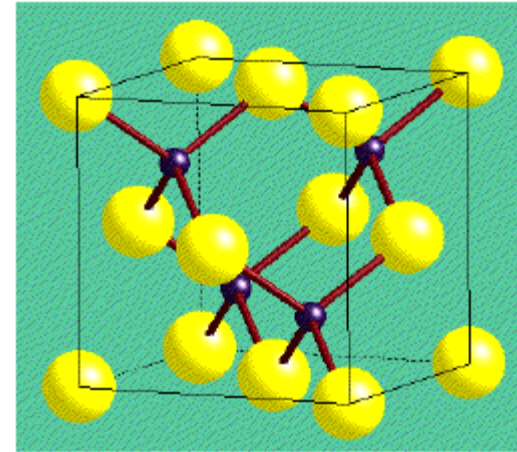
Número de Coordenação	Geometria	Relação limite de raios	Íon coordenado	Composto
8	Cúbica	0,732	Cs, Cl	CsCl
6	Octaédrica	0,414	Na, Cl Ti Al	NaCl TiO ₂ Al ₂ O ₃
6	Prisma trigonal	0,528	Ni	NiAs
4	Tetraédrica	0,225	F Zn, S Be	CaF ₂ ZnS BeF ₂
3	Trigonal plana	0,155	O	TiO ₂

Coordenação 4:4 (blenda - ZnS)

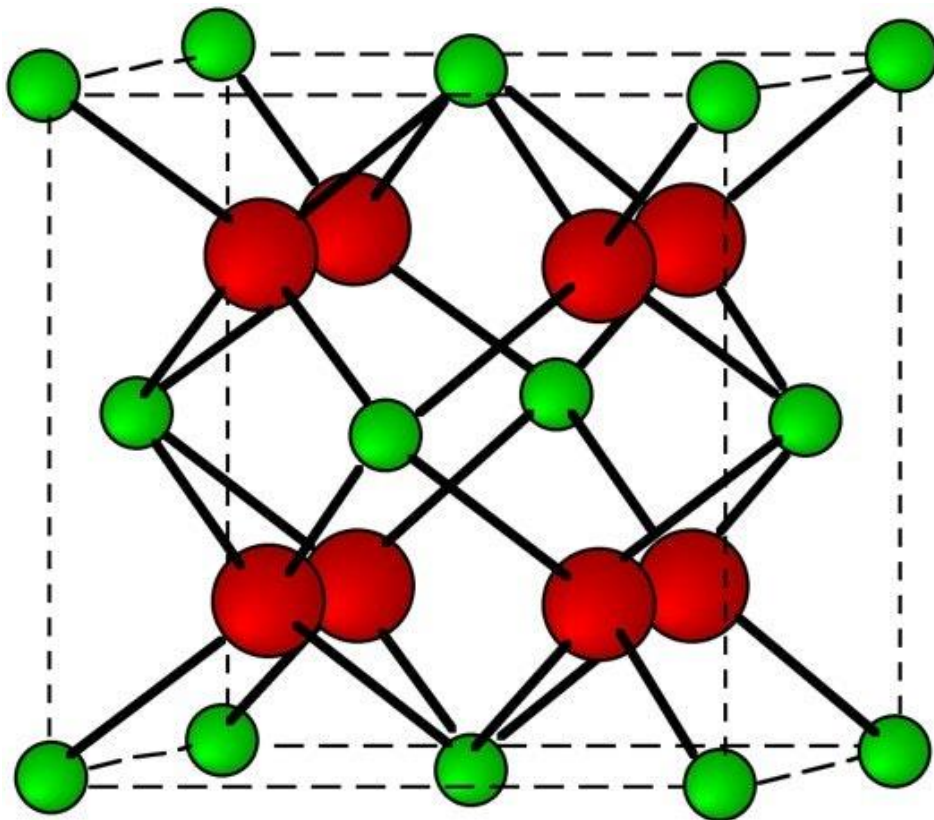


CFC – Sulfetos

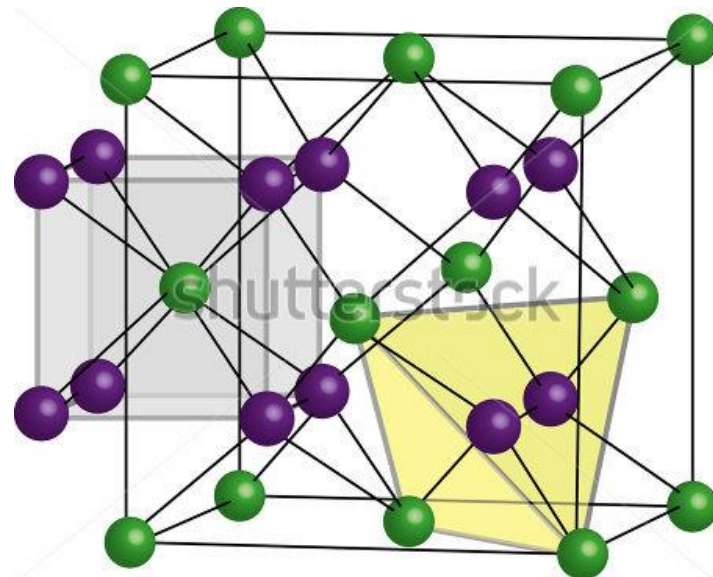
Zn em sítios tetraédricos
alternados



Coordenação 8:4 (fluorita – 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>

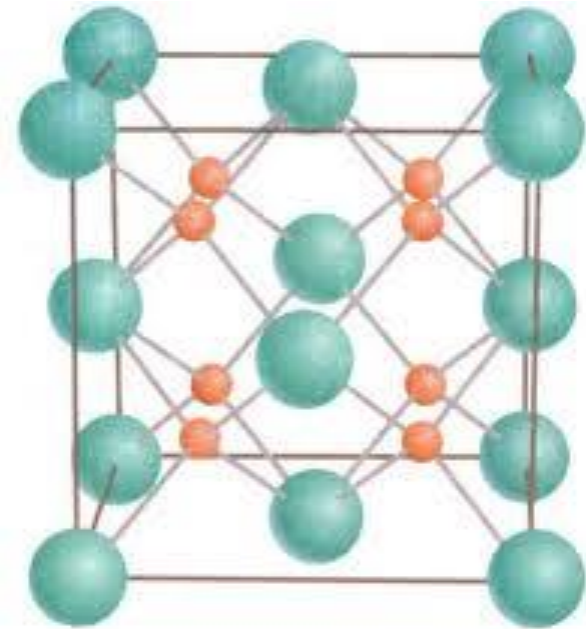
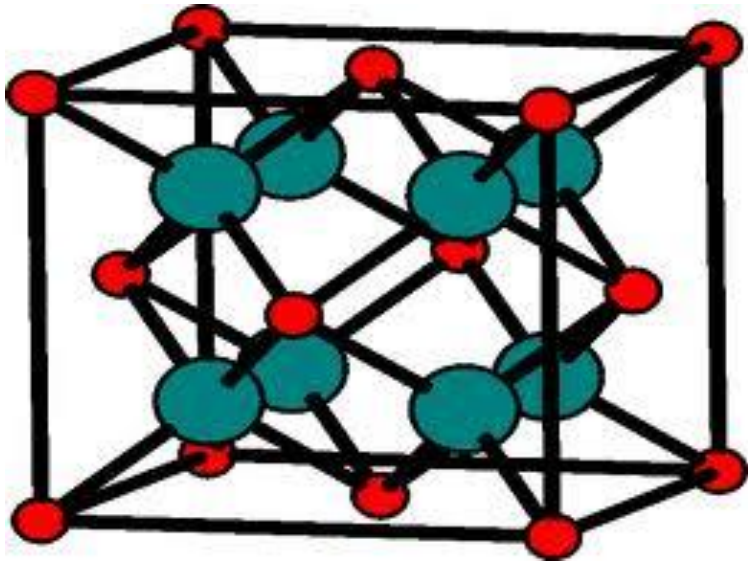
Coordenação tetraédrica para o ânion e cúbica para o cátion

Ca^{2+} (átomos verdes) em arranjo CFC

8 sítios tetraédricos ocupados por F^-

Sítios tetraédricos em célula cfc

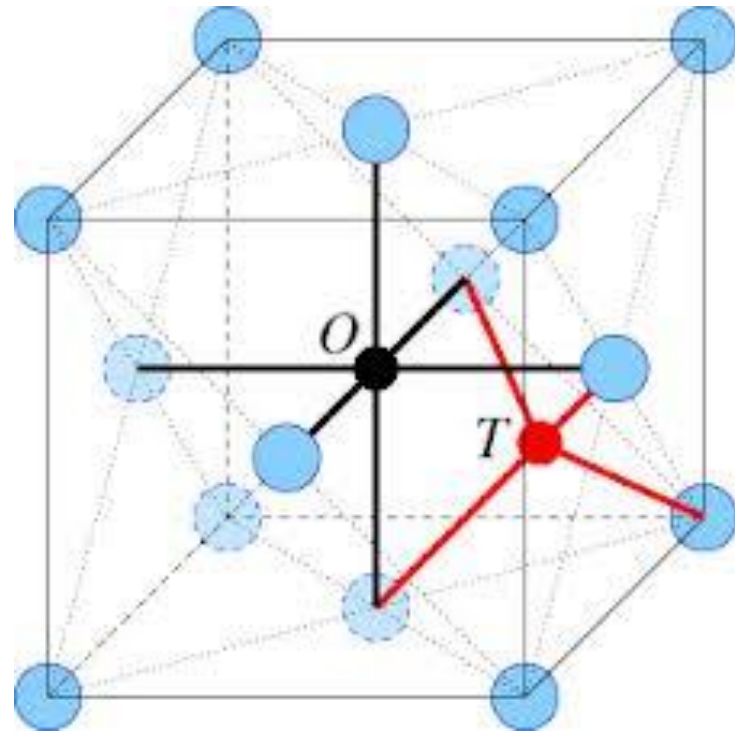
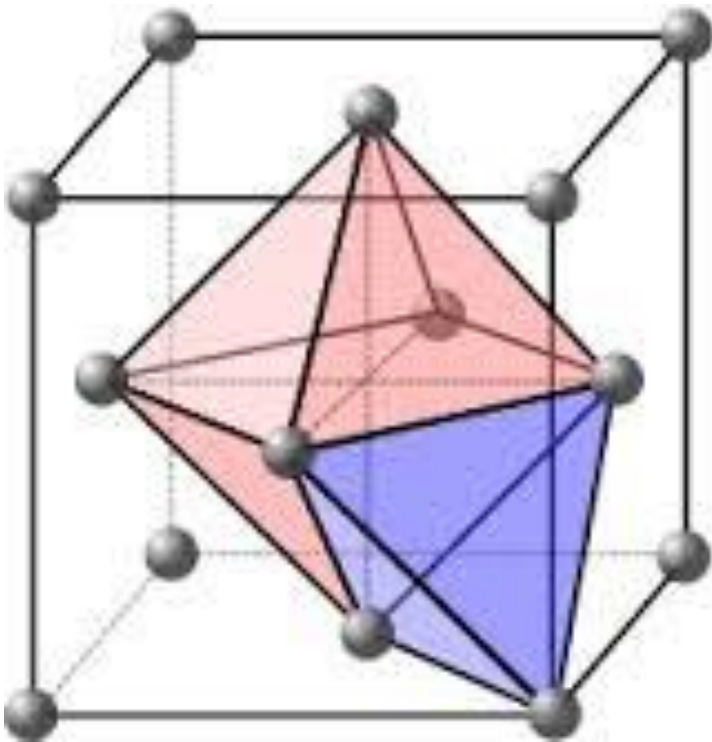
Coordenação 8:4 ou 4:8



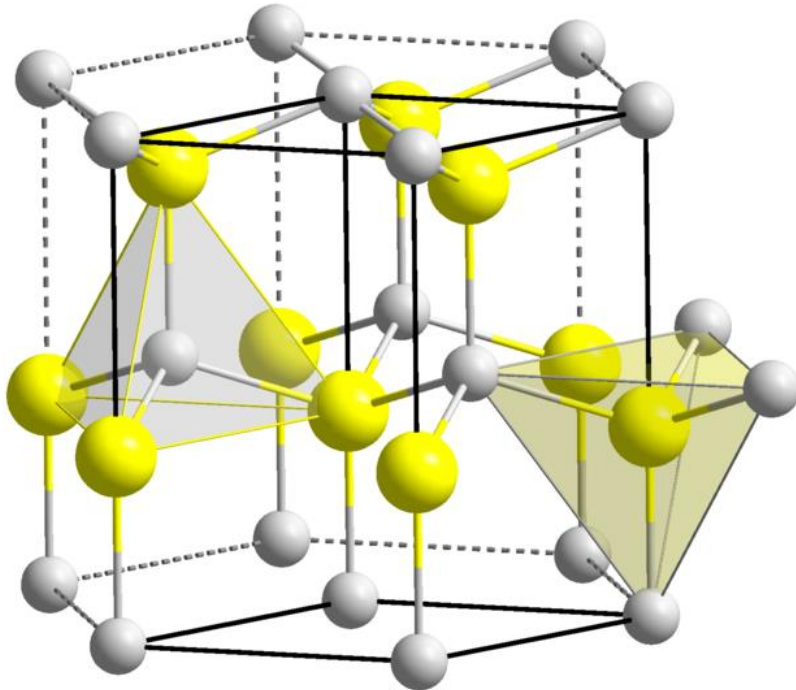
Face-centered-cubic (fcc) crystal structure of PuO_2 (Pu atoms in green, O atoms in red).

8 sítios tetraédricos – máximo de 8 átomos dentro do cubo

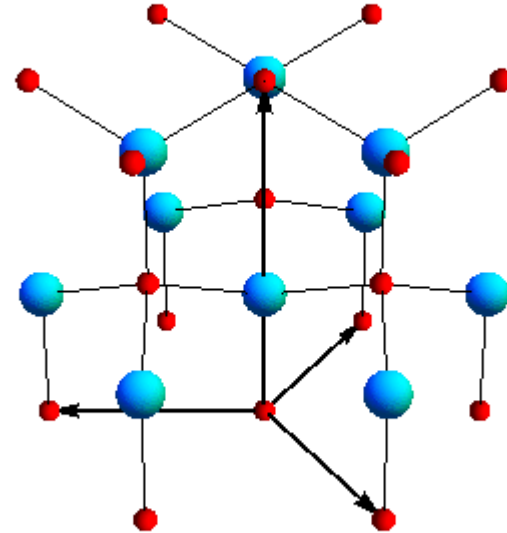
Sítios octaédricos e tetraédricos no cfc



Coordenação 4:4 (wurtzita - ZnS)



www.wikiwand.com/en/Wurtzite_Crystal_structure

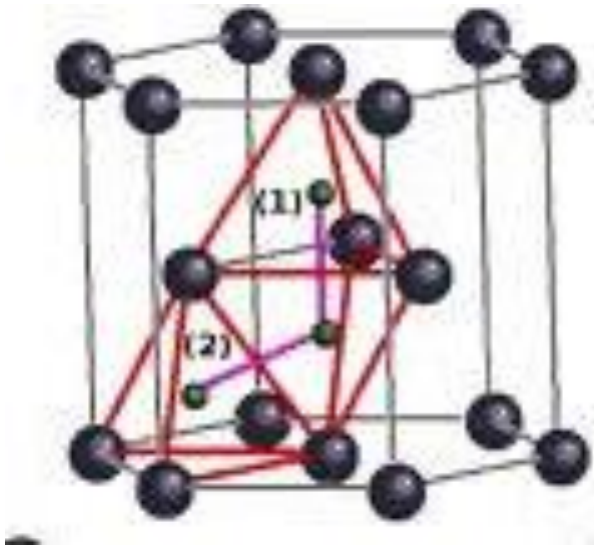


www.wikiwand.com/en/Wurtzite_Crystal_structure

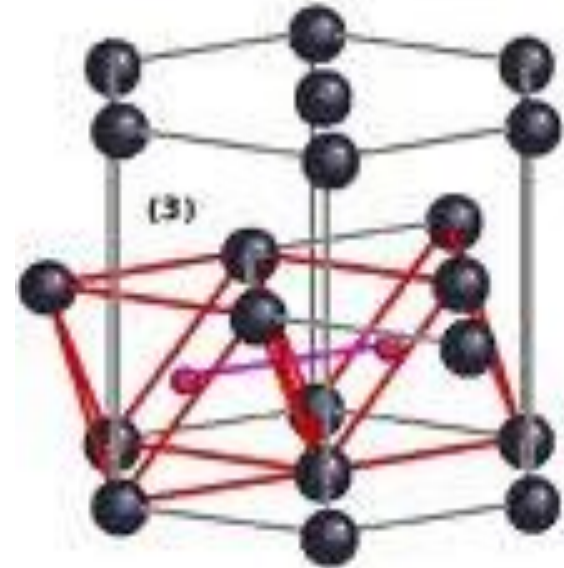
HC – Sulfetos

Zn e S em sítios tetraédricos

Sítios octaédricos e tetraédricos no HC

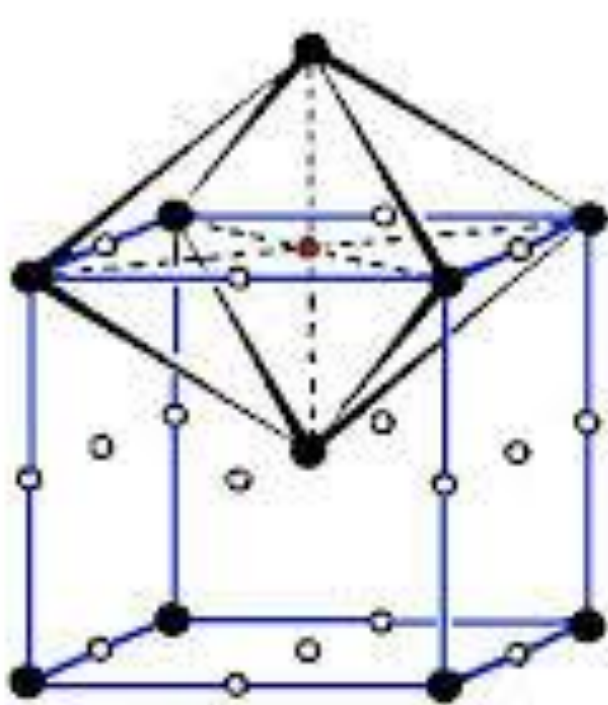


TETRAÉDRICOS

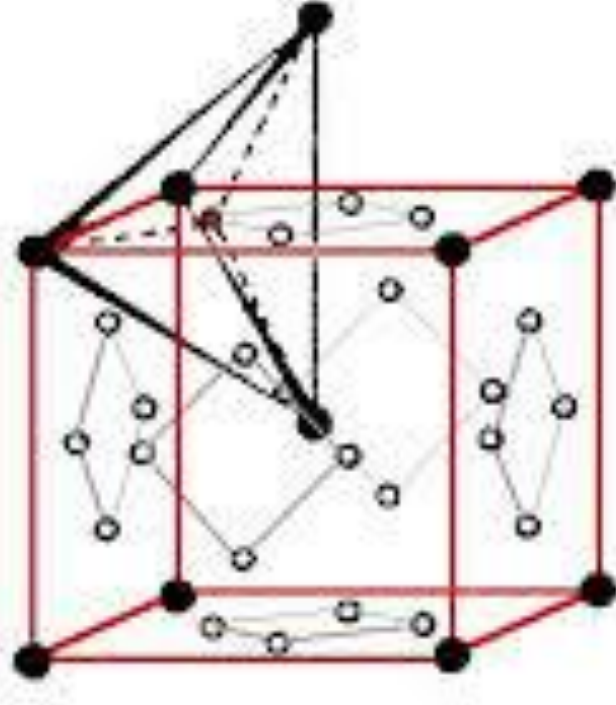


OCTAÉDRICOS

Sítios octaédricos e tetraédricos no CCC



Octahedral Site



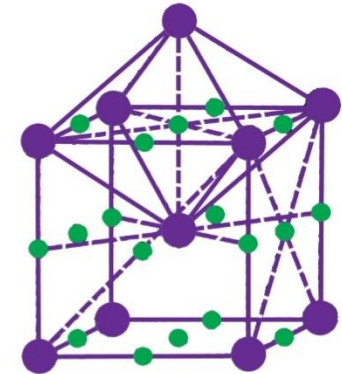
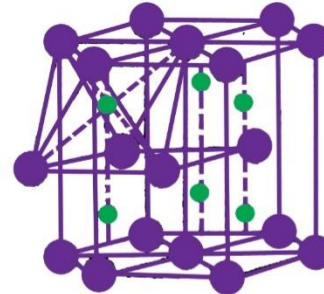
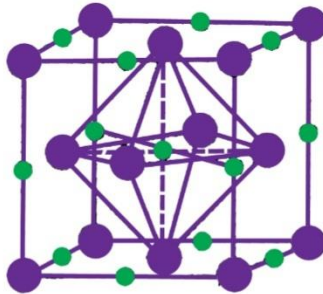
Tetrahedral Site

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

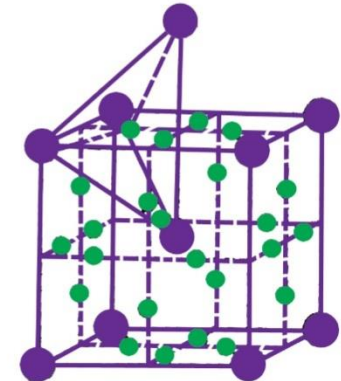
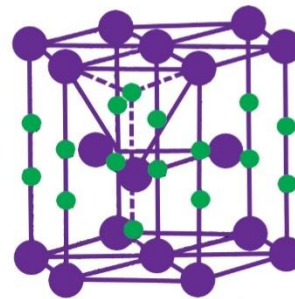
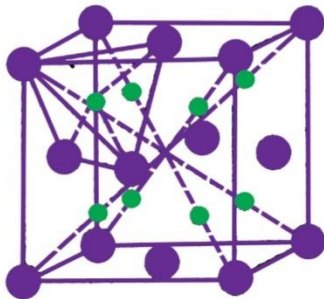
24 sítios tetraédricos – 4 em cada face

Sítios octaédricos e tetraédricos nos principais retículos

O sites



T sites

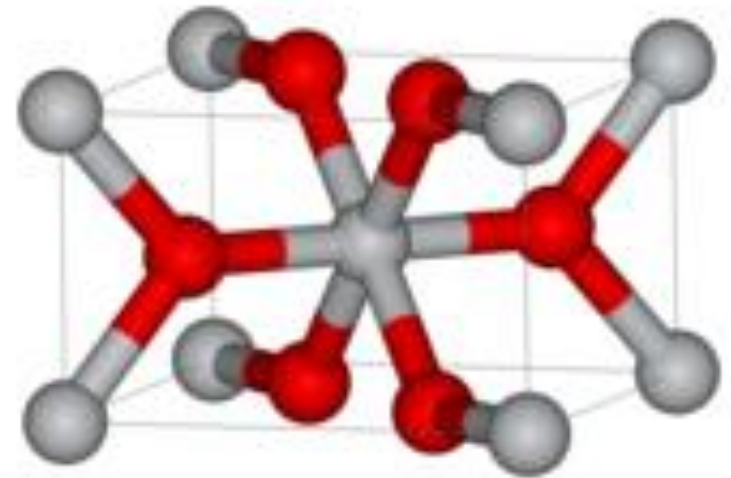
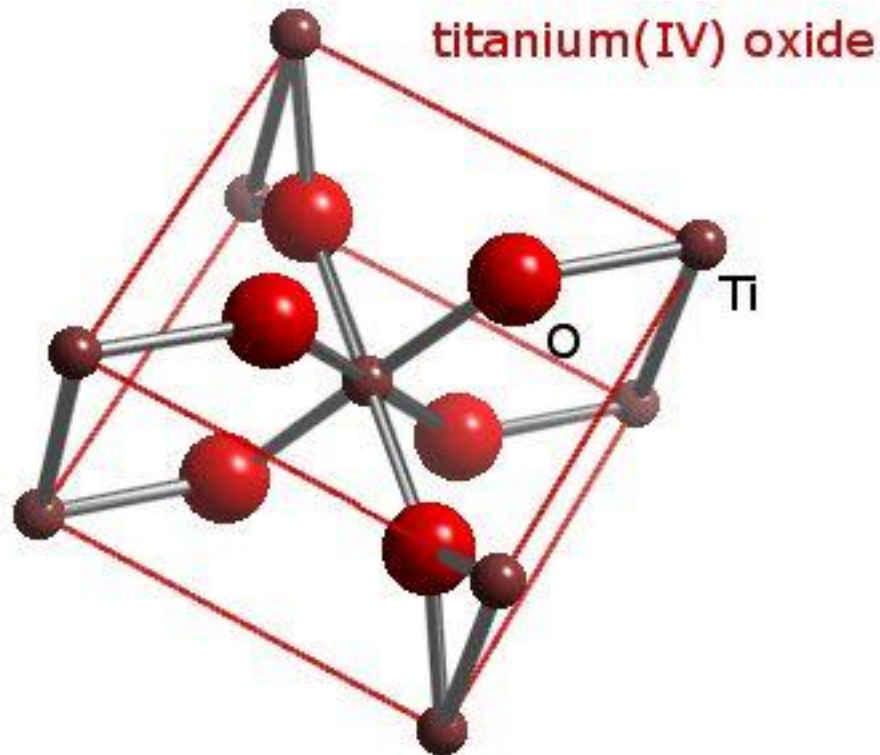


FCC

HCP

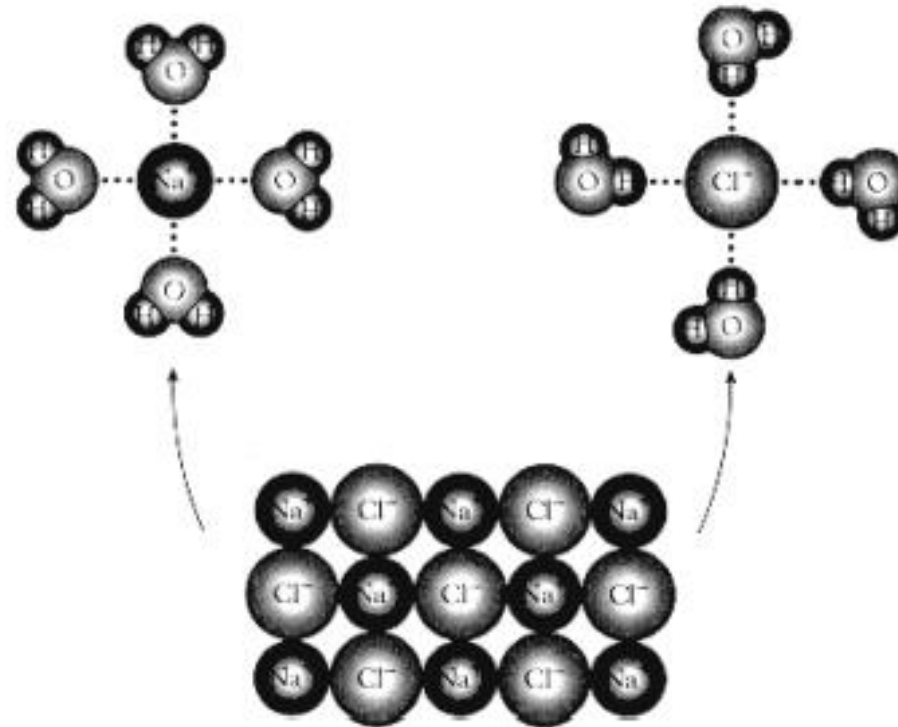
BCC

Coordenação 6:3 (rutilo – TiO_2)



Ti^{4+} em arranjo CCC
 O^{2-} possui coordenação trigonal com os Ti^{4+}

- ✓ **Hidratação de íons** – sólidos iônicos são solúveis em solventes polares.
- ✓ **Formação de sais hidratados.**



✓ **Influência do tamanho dos íons na energia reticular do composto – importante quando o ânion é pequeno.**

Carbonatos	Temperatura de decomposição	Temperatura de fusão
$\text{BeCO}_3 \rightarrow \text{BeO} + \text{CO}_2$	100 ⁰ C	2.575 ⁰ C
$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$	540 ⁰ C	2.800 ⁰ C
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	900 ⁰ C	2.572 ⁰ C
$\text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrO} + \text{CO}_2$	1.290 ⁰ C	2.531 ⁰ C
$\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$	1.360 ⁰ C	1.923 ⁰ 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 Na₃Bi

Sn Na₃Sb

As Na₃As

Te Na₃P

S Na₃N

I₂ ClF OF₂ NF₃ CCl₄ BF₃ BeF₂ Na₂O

F₂ IF₇ SF₆ PF₅ SiF₄ AlF₃ MgF₂ CsF

Covalentes

Iônicas

Potencial iônico

- Razão entre a carga e o raio do cátion.

- Quem é o mais iônico: Na_2O ou MgO ? $-r_{\text{Na}^+} = 0,95\text{\AA}$ e $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,65\text{\AA}$

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

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