

## LIGAÇÕES QUÍMICAS - CAPÍTULO 2

### LIGAÇÕES IÔNICAS

Profa. Idalina V. Aoki

A ligação iônica é importante porque está presente, de forma preponderante, nos seguintes materiais: sais, óxidos simples e complexos, bem como nos argilo-minerais e materiais da cerâmica clássica ou avançada, em geral.

Arrhenius foi quem primeiro desenvolveu a idéia de que “compostos iônicos” são formados por um conjunto de cátions e ânions mantidos ligados por forças eletrostáticas. Esses compostos sempre envolvem um elemento químico metálico e elementos químicos não-metálicos e eletronegativos. Ele chegou a essa conclusão estudando a condutividade de soluções formadas pela dissolução de compostos iônicos em água. No princípio, poucos acreditaram nas suas proposições, mas em 1903 ele ganhou o Prêmio Nobel em Química.

### CONCEITOS NECESSÁRIOS PARA ABORDAR A LIGAÇÃO IÔNICA

É necessário entender a formação de íons, cátions e ânions, e saber por que alguns elementos químicos (metálicos) formam cátions com mais facilidade, e outros formam ânions (não metais). As grandezas mais importantes relacionadas à facilidade de um átomo neutro perder ou ganhar elétrons são o potencial ou energia de ionização e afinidade eletrônica, respectivamente.

**Potencial ou energia de ionização** (P.I.) - quantidade de **energia necessária** para remover um elétron mais externo do átomo neutro – SEMPRE SERÁ POSITIVA, OU SEJA, SEMPRE SE GASTA ENERGIA PARA REMOVER O ELÉTRON DE UM ÁTOMO.

$\text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + e^- \quad (0 \text{ K}) \quad 5,14 \text{ eV}$  (**energia gasta para retirar um elétron. Para retirar 1 mol multiplicar pelo número de Avogadro**)

*Primeiro potencial de ionização* - energia necessária para retirar o elétron mais externo e formar um íon positivo (cátion).

Um íon pode possuir ainda um segundo e um terceiro potenciais de ionização, que são mais elevados que o primeiro.

De maneira geral, quanto maior o raio atômico  $\Rightarrow$  menor o potencial de ionização

Exemplos:	P.I. (eV)
C - $1s^2 2s^2 2p^2$	11,3
N - $1s^2 2s^2 2p^3$	14,5
O - $1s^2 2s^2 2p^4$	13,6

1 Quilojoule [KJ] =  $6,2421972534332 \times 10^{21}$  Elétron-volt [eV]

*Sucessivas Energias de Ionização [kJ/mol](#)*

Elemento	Primeiro	Segundo	Terce	Quarto	Quinto	Sexto	Sétimo
<u><a href="#">Na</a></u>	496	4.560					
<u><a href="#">Mg</a></u>	738	1.450	7.730				
<u><a href="#">Al</a></u>	577	1.816	2.881	11.600			
<u><a href="#">Si</a></u>	786	1.577	3.228	4.354	16.100		
<u><a href="#">P</a></u>	1,060	1.890	2.905	4.950	6.270	21.200	
<u><a href="#">S</a></u>	999.6	2.260	3.375	4.565	6.950	8.490	27.107
<u><a href="#">Cl</a></u>	1.256	2.295	3.850	5.160	6.560	9.360	11.000
<u><a href="#">Ar</a></u>	1.520	2.665	3.945	5.770	7.230	8.780	12.000

Os metais possuem um baixo valor de potencial de ionização, por isto têm tendência a formar cátions. OU SEJA, GASTA-SE POUCA ENERGIA PARA RETIRAR UM ELÉTRON DESTES ELEMENTOS.

**Afinidade eletrônica ou eletroafinidade** (A.E.) - é a **energia liberada** por um átomo neutro ao receber um elétron e formar um íon negativo - ânion.



Valores de afinidade eletrônica para os elementos químicos em kJ/mol

Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Period																		
1	H 73																	He *
2	Li 60	Be *											B 27	C 122	N *	O 141	F 328	Ne *
3	Na 53	Mg *											Al 42	Si 134	P 72	S 200	Cl 349	Ar *
4	K 48	Ca 2	Sc 18	Ti 8	V 51	Cr 65	Mn *	Fe 15	Co 64	Ni 112	Cu 119	Zn *	Ga 41	Ge 119	As 79	Se 195	Br 343	Kr *
5	Rb 47	Sr 5	Y 30	Zr 41	Nb 86	Mo 72	Tc *	Ru 101	Rh 110	Pd 54	Ag 126	Cd *	In 39	Sn 107	Sb 101	Te 190	I 295	Xe *
6	Cs 46	Ba 14	*	Hf 31	Ta 79	W 79	Re *	Os 104	Ir 150	Pt 205	Au 223	Hg *	Tl 36	Pb 35	Bi 91	Po	At	Rn *
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

-Via de regra os **Metais apresentam baixas A.E.**;

- E os **Não-metais apresentam altas A.E.**

<http://en.wikipedia.org/wiki/Actinides>

Como consequência das afirmações acima, temos que os metais perdem elétrons com facilidade, formando cátions enquanto os não metais têm tendência a receber elétrons e formar ânions.

## FORMAÇÃO DE ÍONS

Íons são formados pela perda ou ganho de elétrons pelos átomos neutros. A formação de íons só é possível se a configuração eletrônica dos íons a serem formados é estável. A seguir são colocadas as possíveis configurações eletrônicas estáveis.

### 1) Configuração eletrônica estável de gás nobre

Para a formação de íons, é preciso que sejam removidos ou adicionados elétrons ao átomo do elemento químico, de maneira que o mesmo adquira a configuração de gás nobre, com oito elétrons na camada mais externa, (ou dois elétrons-configuração do He), a qual é energeticamente mais estável, por semelhança com a distribuição eletrônica dos gases nobres.

Exemplos:

#### 1.1 - Para o elemento sódio (Na):

Número atômico = 11;

Configuração eletrônica -  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ;

Na formação da ligação iônica, o átomo de sódio perde o elétron do orbital mais externo (3s), e adquire a configuração do gás nobre Neônio;

íon  $Na^+$  - apresenta configuração eletrônica:  $1s^2 [2s^2 2p^6]$  semelhante à do neônio

#### 1.2 - Para o cloro (Cl):

Número atômico - 17;

Configuração eletrônica -  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ;

Na formação da ligação iônica, o átomo de cloro ganha um elétron passando a ter 6 elétrons em seu orbital mais externo(3p), adquirindo a configuração eletrônica do gás nobre argônio;

íon  $Cl^-$  -  $1s^2 2s^2 2p^6 [3s^2 3p^6]$  semelhante à do argônio

## 2) Configuração eletrônica estável de pseudo-gás nobre com 18 elétrons na última camada

### 2.1 – Para o zinco (Zn):

Número atômico – 30;

Configuração eletrônica –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 [3p^6 4s^2 3d^{10}]$ ;

O Zinco perde dois elétrons formando o cátion  $Zn^{2+}$ , o qual possui configuração eletrônica estável com dezoito elétrons na camada mais externa.

## 3) Configuração eletrônica estável de cátions de elementos de transição com elétrons d desemparelhados

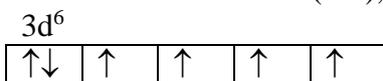
Os elementos de transição são aqueles que possuem subníveis d ou f incompletos, eles ocorrem na parte central da tabela periódica.

### 3.1. Ferro (Fe):

Número atômico – 26;

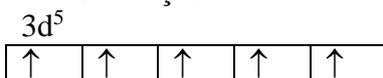
Configuração eletrônica –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ ;

A formação do cátion  $Fe^{2+}$  envolve a perda dos dois elétrons mais externos ( $4s^2$ ), e no novo subnível mais externo ( $3d^6$ ), a distribuição eletrônica será a seguinte:



Neste subnível existe apenas um par de elétrons emparelhados, porém, a configuração torna-se mais estável quando todos os elétrons se encontram desemparelhados, e o ferro pode formar o íon  $Fe^{3+}$ , o qual é mais estável.

A distribuição eletrônica do subnível mais externo do íon  $Fe^{3+}$  é:

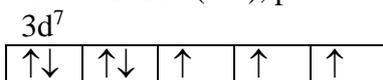


### 3.2. Cobalto (Co):

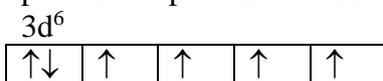
Número atômico: 27

Configuração eletrônica:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ ;

O íon  $Co^{2+}$  é formado com a perda dos dois elétrons mais externos ( $4s^2$ ), e o novo subnível mais externo ( $3d^7$ ), possui a seguinte distribuição eletrônica:



O Cobalto pode ainda formar o íon  $Co^{3+}$  pela perda de um dos elétrons do subnível 3d, passando a possuir a distribuição eletrônica abaixo, a qual é mais estável:



Quanto maior for o número de elétrons desemparelhados, mais estável será a configuração eletrônica e, conseqüentemente, mais estável o íon formado.

### 4) Configuração eletrônica estável na formação de complexos - teoria do campo cristalino

Nos complexos há um cátion central rodeado por certo número de ligantes (moléculas ou íons). Estes ligantes, quando possuem alto momento de dipolo elétrico (molécula) ou alta carga (íons) podem alterar a energia dos orbitais d, fazendo com que os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{y^2-x^2}$  apresentem uma separação de energia indo para níveis mais altos em relação aos outros três orbitais d, formando-se o chamado complexo de campo forte.

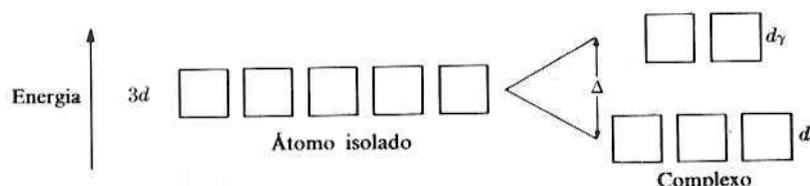


Figura 4 – Separação das energias do orbital d do átomo central pela aproximação ou campo do ligante

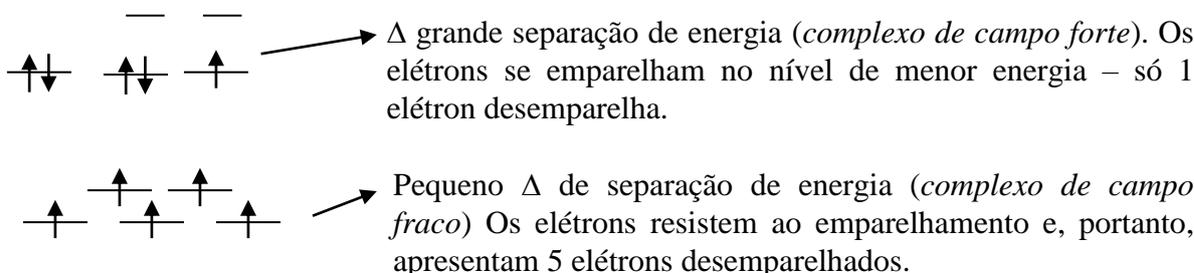
Exemplos: íon  $\text{Fe}^{3+}$  com distribuição  $3d^5$  pode formar os complexos:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  que são paramagnéticos

1 elétron d desemparelhado

5 elétrons d desemparelhados

complexo campo forte

complexo campo fraco



## LIGAÇÃO IÔNICA

Caracteriza-se pela cessão de um ou mais elétrons de um átomo para outro. Neste tipo de ligação são formados cátions (doadores de elétrons) e ânions (receptores de elétrons) que adquirem a configuração de gás nobre ou qualquer outra configuração estável. Os íons formados passam a se atrair eletrostaticamente, segundo a lei de Coulomb, formando um composto iônico.

A força atrativa presente é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre os íons de carga oposta:

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

A energia potencial associada à interação é inversamente proporcional à distância entre os íons atraídos:

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

$z_1$  e  $z_2$  são as cargas de cátion e ânion, respectivamente (Ex.:  $z_1 = +2$  e  $z_2 = -1$ )  
 $q$  = carga do elétron =  $-1,60217653 \times 10^{-19} \text{C}$ .  
 $d$  = distância entre centro dos íons

Cargas iguais: Força – e Energia + (repulsão)  
 Cargas opostas: Força + e Energia – (atração)

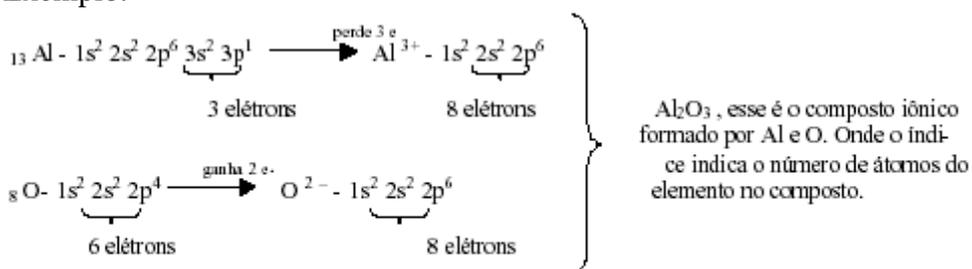
A carga dos íons e a distância entre eles **regem** a intensidade da ligação iônica

Nos compostos iônicos sempre temos um balanço de cargas de modo que haja eletroneutralidade no composto. São constituídos de cátions e ânions na proporção correta.

Assim, compostos iônicos envolvendo dois elementos podem ter somente uma das 5 fórmulas abaixo:

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

Exemplo:



Pode-se ter compostos iônicos formados por íons simples, mas também por radicais como NO<sub>3</sub><sup>-1</sup>; CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>; NH<sub>4</sub><sup>+e</sup> SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ou mesmo compostos em que os ânions são polímeros complexos como os silicatos ou outros óxidos complexos como os da tabela I.

Tabela 2.1 – Óxidos complexos

Nome	Fórmula típica
Espinélio	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Perovskita	SrTiO <sub>3</sub>
Scheelita	CaWO <sub>4</sub>
Zirconita	ZrSiO <sub>4</sub>
Pirocloro	Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

### Propriedades características de compostos iônicos

Os íons de um sal se mantêm juntos com grande rigidez por meio de forças coulombianas intensas. Uma vez que os íons não estão livres para moverem-se, os cristais iônicos são geralmente **maus condutores de eletricidade no estado sólido**. Se a rede cristalina é rompida, fundindo-se o composto ou dissolvendo-o em solvente polar, os íons ficam livres para moverem-se num campo elétrico e transportar corrente.

A condutividade de um sal fundido ou de uma solução salina é determinada pela mobilidade dos íons que depende do tamanho e carga destes. A mobilidade dos íons de carga elevada decresce por **associação** com íons de carga oposta e com moléculas do solvente.

As intensas forças eletrostáticas entre os íons, fazem com que os cristais iônicos apresentem elevadas energias de ligação (~200kcal/mol) e sejam relativamente **duros** e tenham **elevados pontos de fusão e ebulição**.

A influência da carga iônica e a distância interiônica sobre a dureza pode ser verificada:

- a) em cristais com estruturas semelhantes e a mesma carga iônica, a dureza aumenta ao diminuir a distância interiônica.

Tabela 2.2 – Variação da dureza na Escala de Moh com a distância MX (cátion-ânion) para alguns cristais com estrutura NaCl

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

- b) em cristais com estrutura semelhante e distâncias interiônicas iguais, a dureza aumenta ao aumentar a carga iônica.

Tabela 2.3– Variação da dureza com a carga iônica em alguns cristais com estrutura NaCl

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

\*- compostos com estrutura de blenda de zinco

- c) em compostos que contêm cátion com configuração tipo gás inerte, a dureza é maior que para aqueles que contem cátions com outras configurações eletrônicas estáveis. Outros fatores, como distância interiônica, carga e estrutura cristalina devem ser semelhantes, para comparação.

Tabela 2.4– Variação da dureza de alguns cristais que diferem na configuração eletrônica de seus cátions.

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

## CARACTERÍSTICAS DA LIGAÇÃO IÔNICA

A ligação é feita por meio de forças eletrostáticas que atuam em todas as direções **não sendo, portanto, direcional ou localizada**. Envolve todos os íons que estão sendo ligados (ligação onipresente).

Envolve **alta energia de ligação** ( $\pm 200$  kcal/mol), resultante das forças eletrostáticas de Coulomb.

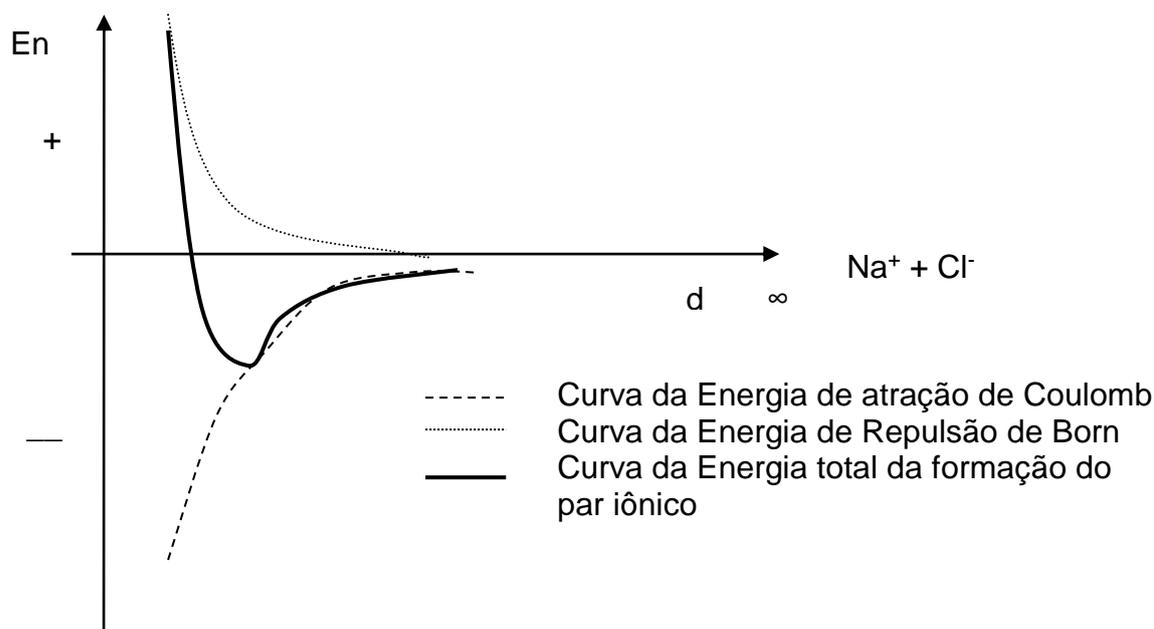
É formada por um elemento metálico que dá origem aos cátions e um não-metal, que dá origem aos ânions.

Forma sólidos cristalinos com **altos pontos de fusão e de ebulição**.

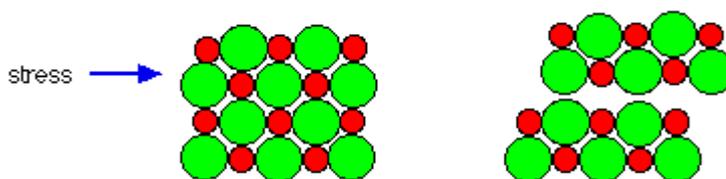
Pontos de fusão de alguns compostos iônicos

KF	857 °C
KCl	772 °C
KBr	735 °C
KI	685 °C
NaF	988 °C
MgF <sub>2</sub>	1266 °C
AlF <sub>3</sub>	1291 (sublimes)

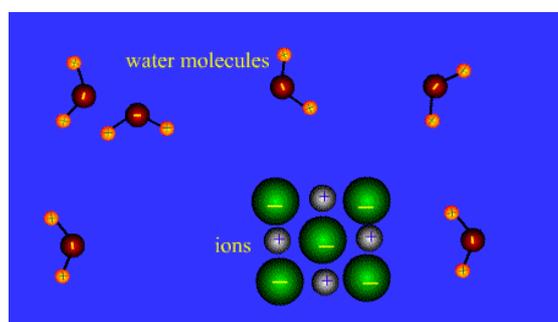
Na aproximação de um cátion e de um ânion atuam simultaneamente duas forças: uma de atração entre as cargas opostas (força de Coulomb) e uma de repulsão (força de Born), pela aproximação excessiva dos íons fazendo com que as **nuvens** eletrônicas dos íons se toquem. Dessa forma, haverá uma distância entre os íons em que se terá um mínimo de energia no diagrama de energia total para formação do par iônico, como mostrado no esquema abaixo.



A ligação iônica forma **sólidos duros**, porém **quebradiços**, pois a tentativa de provocar deslizamento entre planos cristalinos resulta no confronto de cargas iguais, levando à clivagem dos cristais, sendo estes classificados, do ponto de vista mecânico, como **frágeis**.



Os compostos iônicos conduzem corrente elétrica quando no estado líquido (fundido), ou em solução; óxidos de metais de transição com defeitos na estrutura cristalina também conduzem (Ex. óxidos de ferro ou de níquel e sais de Ag).

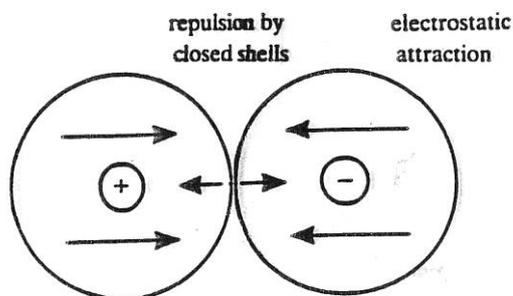


### Estruturas cristalinas iônicas

Os compostos iônicos assumem estruturas que maximizam sua energia atrativa, mas experimentam tanto a atração como a repulsão. Assim, eles devem:

- maximizar a atração entre os íons positivos e negativos
- minimizar a repulsão entre íons de mesma carga.

Os íons se aproximam um dos outros tanto quanto possível, até que seja atingida a distância limite. A partir desta distância, as nuvens eletrônicas em volta de cada íon, começam a interferir entre si, e as forças de repulsão passam a ser maiores que as de atração, aumentando a energia do cristal.

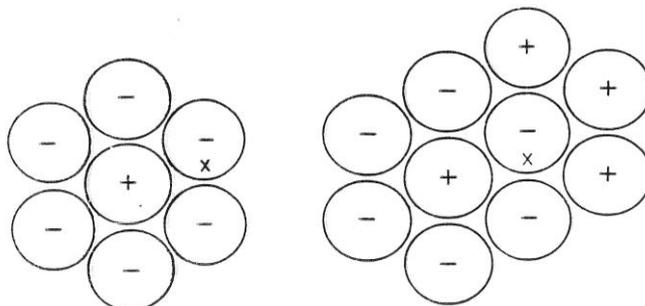


**Figura 2.1** – Aproximação limite de **cátion** e ânion. A força atrativa entre as cargas opostas é igual à força repulsiva devido à interferência entre as **nuvens** de elétrons (flechas menores). (Alcock)

### Número de coordenação

Numa estrutura ordenada como a estrutura cristalina de **compostos** iônicos, é preciso ordenar unidades (íons) de diferentes cargas e diferentes tamanhos, pois os ânions geralmente são maiores que os cátions. Nessas estruturas, número de coordenação é o número de íons vizinhos mais próximos de outro íon que forma a rede cristalina.

Compostos iônicos sólidos devem ter, normalmente, número de coordenação menor que 12, pois as tentativas de se obter estruturas com grande empacotamento **resultam** em instabilidade, pelo confronto entre cargas iguais que se repelem, como mostrado na Figura 2.2.

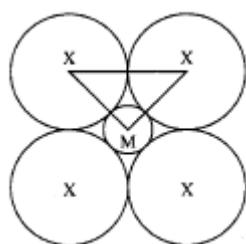


**Figura 2.2** – (a) Empacotamento de um cátion cercado por 12 ânions (6 nesta camada, 3 abaixo e acima) (b) Extensão da camada mostrada em (a). (Alcock)

### Geometria de coordenação

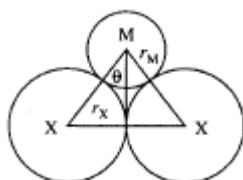
Esta característica com que cada cristal é construído envolvendo íons, **dependerá** da relação de tamanhos entre cátion e ânion. A relação de tamanhos entre cátion e ânion ditará o tipo de coordenação para cada íon e a geometria de coordenação resultante. Normalmente, numa rede cristalina de compostos iônicos, os ânions (são maiores) definem o tipo de rede e os cátions entram nos interstícios. Usualmente um composto adotará uma estrutura que maximize o número de ânions em torno de um cátion, sem que os ânions se toquem.

#### Relação limite mínima para coordenação octaédrica do cátion:



$$\begin{aligned} (2r_X)^2 &= (r_M + r_X)^2 + (r_M + r_X)^2 \\ 4r_X^2 &= 2(r_M + r_X)^2 \\ \sqrt{2}r_X &= r_M + r_X \\ r_M/r_X &= (\sqrt{2} - 1) = 0.414 \end{aligned}$$

#### Relação limite mínima $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$ para coordenação tetraédrica do cátion:



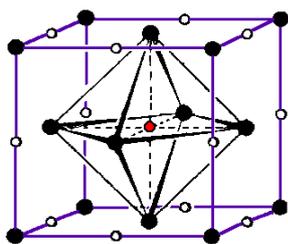
$$\begin{aligned} \sin \theta &= \frac{r_X}{r_M + r_X} = \sin 54^\circ 44' \\ 0.816 (r_M + r_X) &= r_X \\ 0.816r_M &= 0.184r_X \\ r_M/r_X &= 0.225 \end{aligned}$$

Em vista de que na estrutura cristalina de compostos iônicos, a rede é definida por um dos íons (ânions) e os outros (cátions) entram nos interstícios, é preciso identificar interstícios tetraédricos e octaédricos nas celas unitárias já vistas (CCC, CFC e HC).

#### Vazios ou sítios octaédricos

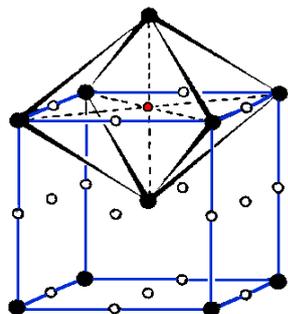
O íon (cátion) **intersticial** terá seis vizinhos (ânions) mais próximos estando no centro de um octaedro formado pelos ânions que constituem a rede.

#### Sítios octaédricos nas redes cristalinas cfc e ccc



cfc

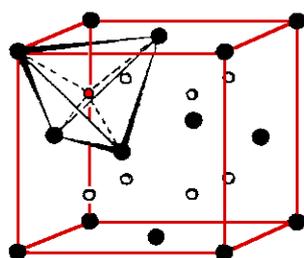
Máximo de 13 sítios (12 arestas e 1 sítio central) – 6 vizinhos



ccc

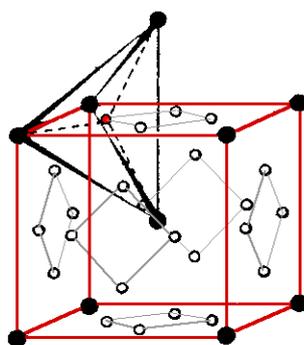
Máximo de 18 sítios (12 arestas e seis 6 no centro das faces – 6 vizinhos)

#### Sítios tetraédricos nas redes cristalinas cfc e ccc



cfc

Máximo de 8 sítios (1 átomo no vértice e 3 átomos no centro das faces – 4 vizinhos. Todos os átomos dentro da célula unitária)



ccc

Máximo de 24 sítios (4 em cada face do cubo – disposto em losango – 4 vizinhos – sendo dois átomos no vértice e dois no centro da célula. Nenhum átomo completamente dentro da célula unitária.)

As geometrias de coordenação mais frequentes (4 e 6) estão relacionadas com os tipos de vazios intersticiais mais importantes (octaédricos e tetraédricos) das redes cristalinas.

Na tabela 2.5 aparecem as geometrias de coordenação mais frequentes nos compostos iônicos bem como a relação mínima de tamanhos entre íons para definir essas geometrias de coordenação. Na tabela 2.6 aparecem

as faixas de valores para a relação entre os raios das esferas maiores e das menores que definem as diferentes geometrias de coordenação.

Tabela 2.5 – Geometrias de coordenação em cristais iônicos

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>

Tabela 2.6 - Arranjo estável de esferas rígidas maiores de raios R em torno de uma esfera menor de raio r

Número de coordenação de M	Arranjo de R	Relação entre raios r:R
2	Linear	Até 0,15
3	Triangular	0,15 – 0,225
4	Tetraédrico	0,225-0,41
4	Planar Quadrada	0,41-0,73
6	Octaédrico	0,41-0,73
8	Cúbico	Maior que 0,73

Número de coordenação	Relação entre raios, $r/R$ *	Geometria da coordenação
3	$> 0,155$	
4	$> 0,225$	
6	$> 0,414$	
8	$> 0,732$	
12	1,0	—

\*  $r$  – raios menores;  $R$  – raios maiores.

### Tipos de coordenação em compostos iônicos

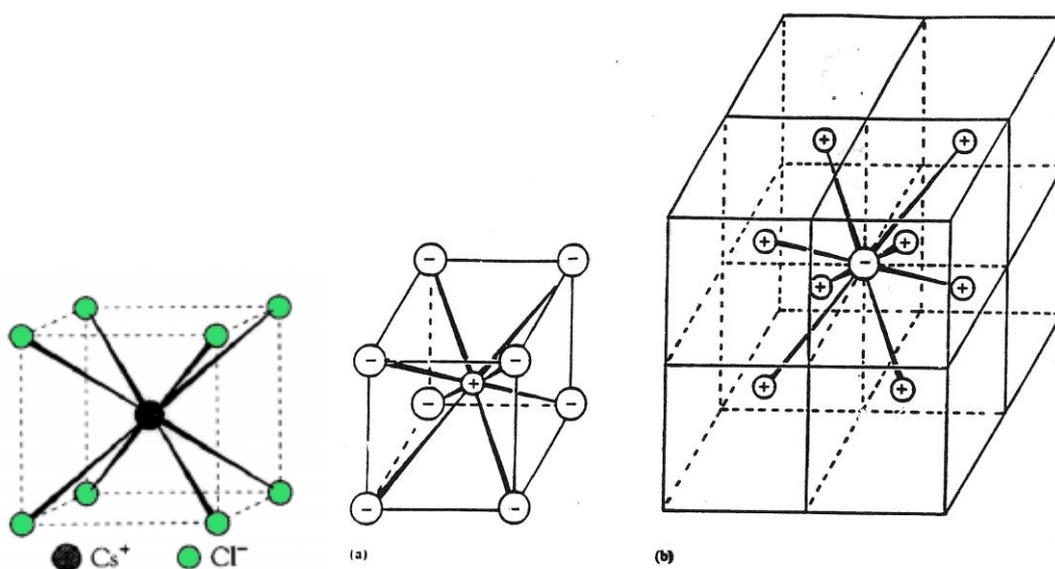
O número de coordenação em compostos iônicos deve ser definido em termos da coordenação do cátion e da coordenação do ânion, nessa ordem, expressa como, por exemplo: 8:8, indicando que a coordenação do cátion é 8 (ele está cercado por 8 ânions) e que a coordenação do ânion é 8 (ele está cercado por 8 cátions).

#### Coordenação cúbica (8:8) – estrutura do composto CsCl

O maior número de coordenação satisfatório em compostos iônicos simples é 8, quando se tem cátions e ânions de tamanhos similares. Tem-se um cátion céσιο no centro de um cubo simples formado de ânions cloreto.

A Figura 2.3 **a** mostra a coordenação de 1 cátion (centro do cubo) rodeado de 8 ânions (vértices do cubo). Empilhando 8 destes cubos juntos (2.3 b), podemos verificar que cada ânion também está cercado por 8 cátions.

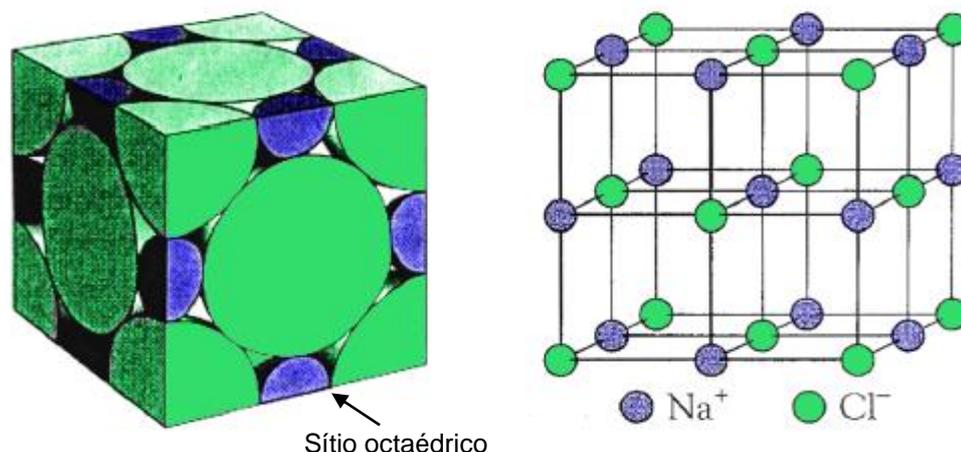
Este tipo de estrutura ocorre para o CsCl, CsBr e CsI, e, embora este seja o maior número de coordenação, a mesma não é comum.



**Figura 2.3** – A estrutura CsCl: (a) coordenação 8 de ânions num cubo ao redor de um cátion central, (b) coordenação de oito cátions ao redor de cada ânion. (Alcock)

**Coordenação octaédrica (6:6) – estrutura NaCl –**

Nessa estrutura cada cátion está cercado por 6 ânions, e cada ânion por 6 cátions (coordenação octaédrica para cátion e para ânion (6:6)). Tem-se uma estrutura cfc formada pelos ânions cloreto com os cátions sódio ocupando os sítios octaédricos dessa estrutura cfc. O exemplo mais conhecido dessa estrutura é o NaCl. Outros compostos com essa estrutura são:



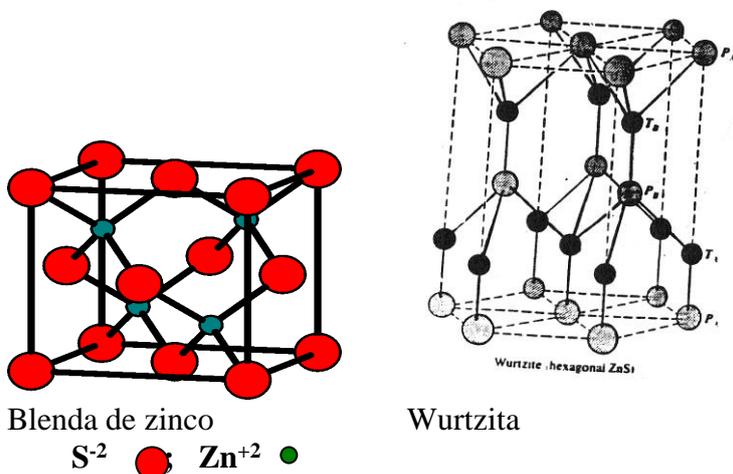
**Figura 2.4** – A estrutura NaCl: (a) seis ânions ( $\text{Cl}^-$ ) ao redor de cada cátion ( $\text{Na}^+$ ); seis cátions completam a coordenação de cada ânion; os cátions sódio estão nos vazios octaédricos da estrutura cfc formada pelos ânions cloreto.

Nessa estrutura, se a razão entre o raio do cátion e o raio do ânion for menor que 0,414:1, os ânions entram em contato entre si. Isso torna a estrutura instável e a coordenação (4:4) passa a ser a preferida.

**Coordenação (4:4) - blenda e wurtzita**

Para essa coordenação, há duas estruturas similares de sulfeto de zinco, **ZnS**, as quais são conhecidas como blenda de zinco e wurtzita. Nesses compostos a relação entre os raios é **maior** que 0,414:1. Assim, fica claro que o tamanho dos íons não é o fato controlador da estabilidade para essa coordenação.

Os cátions zinco ocupam 4 vazios tetraédricos da rede cfc formada pelos ânions sulfeto na blenda de zinco. Na wurtzita, os cátions zinco ocupam metade dos vazios tetraédricos da rede hc formada pelos ânions sulfeto.



**Figura 2.5** – Estrutura da blenda de zinco (cúbica cfc) e da wurtzita (hexagonal compacta) (Douglas et. alii)

### Estrutura cristalina para compostos iônicos com estequiometria $AB_2$ –

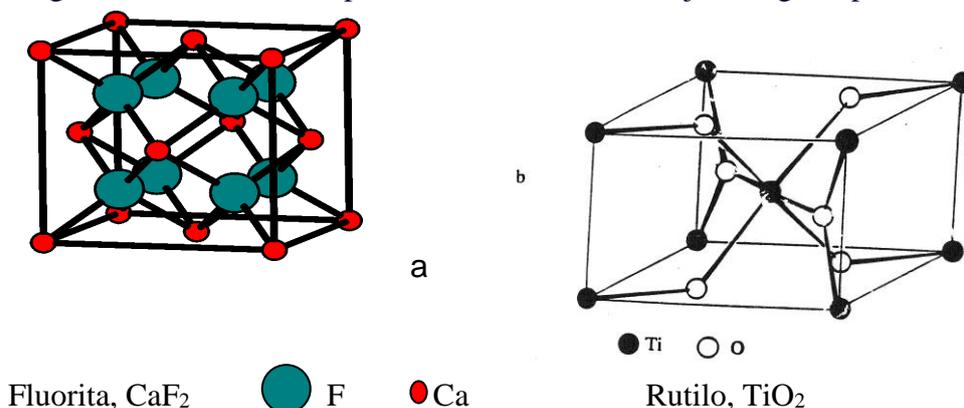
Para compostos com estequiometria  $AB_2$  onde A é o cátion e B o ânion. Oito é também o número máximo de coordenação, sendo que 8 ânions coordenam cada cátion, enquanto haverá somente 4 cátions para cada ânion.

Essa é a **coordenação (8:4) (8 para cátions e 4 para ânions)** e a estrutura típica é a da fluorita ( $CaF_2$ ).

Nessa estrutura os ânions fluoreto ocupam os sítios tetraédricos da estrutura cfc formada pelos cátions cálcio (como a célula cfc tem oito sítios tetraédricos existem oito átomos de F dentro da célula CFC, que possui 4 átomos de Ca). Há a estrutura antifluorita adotada pelos compostos com estequiometria  $A_2B$  onde A é cátion e B é o ânion. Um exemplo é o  $K_2O$ , óxido de potássio, onde os íons óxido formam a rede cfc e os cátions potássio ocupam os 8 vazios tetraédricos com uma coordenação 4:8.

Há também a **coordenação 6:3**, do rutilo,  $TiO_2$

No rutilo, o cátion Ti está coordenado octaedricamente por seis ânions oxigênio. O ânion oxigênio está coordenado por 3 cátions Ti num arranjo triangular plano.

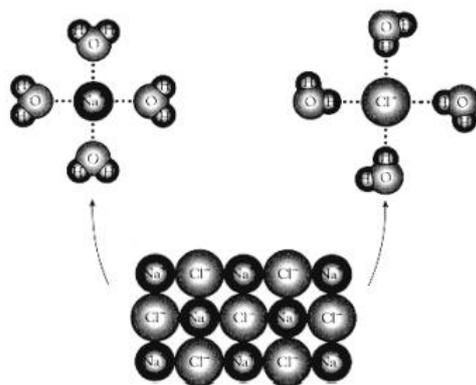


**Figura 2.6** – Estruturas  $AB_2$  (a) cela unitária cfc de fluorita,  $CaF_2$  mostrando os íons F<sup>-</sup> ocupando os oito vazios tetraédricos (coordenação 4 para o ânion fluoreto) e oito F<sup>-</sup> ao redor de cada  $Ca^{+2}$  (coordenação 8 para o cátion cálcio) (b) estrutura de  $TiO_2$  (rutilo) mostrando o arranjo octaédrico (coordenação 6) para  $O^{2-}$  em torno de Ti e o arranjo trigonal plano para Ti em torno de  $O^{2-}$ . (Alcock)

### Hidratação de íons

Sólidos iônicos geralmente são solúveis em água porque o dipolo da água interage com os íons do retículo cristalino do composto iônico.

O centro de cargas negativas do dipolo coordena-se ao cátion e o centro de cargas positivas do dipolo se coordena ao ânion. A força da interação aumenta com a diminuição do tamanho do cátion e sua carga crescente. Assim se formam os íons hidratados ou solvatados por água ou outro solvente polar (Figura 2.7).



**Figura 2.7:** Hidratação de íons na dissolução de compostos iônicos

### Influência do tamanho dos íons na energia reticular do composto

Como já visto, a energia reticular vai variar com o inverso do quadrado da distância interiônica,  $1/r^2$  e na presença de cátions muito pequenos, ocorre o fenômeno de polarização que imputa um caráter covalente ao composto iônico, aumentando a sua estabilidade e portanto a sua energia reticular (energia liberada na formação do retículo cristalino a partir dos seus íons).

A energia reticular de um composto contendo um ânion muito grande não é influenciada perceptivelmente pelo tamanho do cátion, pois a distância  $r^+ + r^-$  é determinada por  $r^-$ . A energia reticular de um óxido é influenciada pelo tamanho do cátion porque os raios do íon oxigênio e dos cátions são comparáveis. Assim, os óxidos de cátions menores são muito mais estáveis que os de cátions maiores e a decomposição dos carbonatos que dão origem aos óxidos ficará facilitada pela formação de um óxido mais estável (ver Tabela 2.7). O carbonato de berílio se decompõe muito facilmente (a  $100^{\circ}\text{C}$ ) porque a sua decomposição gerará um óxido muito estável em função do pequeno cátion de berílio, que provoca o fenômeno de polarização e o consequente aumento do caráter covalente na ligação presente nesse óxido.

Carbonatos	Temperatura de decomposição
$\text{BeCO}_3 \rightarrow \text{BeO} + \text{CO}_2$	$100^{\circ}\text{C} / 2575^{\circ}\text{C}$
$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$	$540^{\circ}\text{C} / 2800^{\circ}\text{C}$
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	$900^{\circ}\text{C} / 2572^{\circ}\text{C}$
$\text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrO} + \text{CO}_2$	$1290^{\circ}\text{C} / 2531^{\circ}\text{C}$
$\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$	$1360^{\circ}\text{C} / 1923^{\circ}\text{C}$

Para mais detalhes, vejam a leitura complementar A, “Cálculo da Energia Reticular”, na página 51.

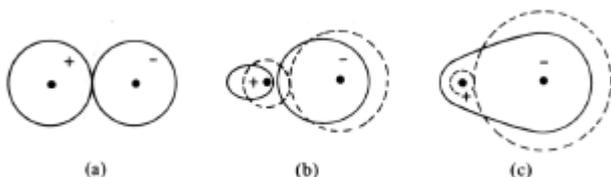
### Fuga do caráter iônico

Os compostos iônicos podem apresentar uma certa covalência, o que vai resultar em maior energia das ligações existentes, em virtude do fenômeno de polarização sobre o ânion provocada pelo cátion, resultando em parcial compartilhamento de elétrons das **nuvens** eletrônicas de **cátion** e ânion.

**Polarização** – é a deformação que aparece principalmente em um ânion grande causada por um cátion pequeno; pode ocorrer num retículo cristalino iônico, conferindo um caráter covalente à ligação iônica. É favorecida por situações definidas pelas **Regras de Fajans**:

- 1) O caráter covalente aumenta ao **diminuir o tamanho ou ao aumentar a carga do cátion**. Cátions muito pequenos ou com grande carga apresentam alta densidade de carga e tendem a distorcer ou polarizar a nuvem eletrônica ao redor do ânion. Quanto maior a polarização do ânion, mais covalente será a ligação entre os átomos.
- 2) O caráter covalente aumenta ao **aumentar o tamanho ou a carga do ânion**, quanto maior é o ânion, ou mais elevada sua carga negativa, mais facilmente será polarizado pelos cátions, uma vez que seus elétrons estão menos atraídos pelo núcleo
- 3) O caráter covalente é maior para **uma configuração distinta da de gás inerte** do que para esta. Os cátions com estrutura de 8 e- na última camada causam menos distorção e se distorcem menos que aqueles com estrutura contendo 18 elétrons (estrutura de pseudo-gás inerte). Se compararmos cátions com o mesmo tamanho ( $\text{Na}^+$  e  $\text{Cu}^+$ ) o cátion  $\text{Cu}^+$  com 18 elétrons tem uma carga nuclear muito mais elevada e os elétrons dessa camada externa com 18e- não **neutraliza** de forma eficaz a carga nuclear e este cátion pode se polarizar e provocar a polarização de ânions vizinhos. Alguns íons com configuração eletrônica diferente da de gás nobre:

$\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ , etc.



**Figura 2.9** : Efeitos de polarização: a) **par** iônico sem polarização; b) par iônico duplamente polarizado; c) polarização suficiente para formar uma ligação covalente

Cátions polarizantes são capazes de distorcer a **nuvem** de elétrons do ânion na direção do cátion.

- Potencial iônico – é a razão entre a carga do cátion e o seu raio em Å.

*Cristais com grande P.I. levam a uma covalência parcial do composto iônico aumentando a sua estabilidade, aumentando seu ponto de fusão e dureza.*

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

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

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

**$\text{Na}_2\text{O}$  é o composto com maior caráter iônico**

## Leitura complementar A: Cálculo da energia reticular

## Energia envolvida na formação da rede cristalina iônica

## Cálculo pelo Método de Born

A estabilidade de uma rede iônica pode determinar-se a partir das interações coulombianas entre os íons. Um par de íons de carga oposta se atraem e a energia potencial varia com o inverso da primeira potência da distância internuclear  $d$ .

Quando os íons ficam muito próximos, eles se repelem entre si devido à interpenetração das nuvens eletrônicas. A energia de repulsão varia com o inverso da enésima potência de  $d$ . O expoente de Born,  $n$ , aumenta ao aumentar a densidade eletrônica ao redor dos íons ( $n = 5$  para a configuração do He,  $n=7$  para Ne, 9 para Ar ou  $\text{Cu}^+$ , 10 para Kr ou  $\text{Ag}^+$  e 12 para Xe ou  $\text{Au}^+$ ). Se o cátion e o ânion têm configurações diferentes, se utiliza um valor médio para  $n$ ).

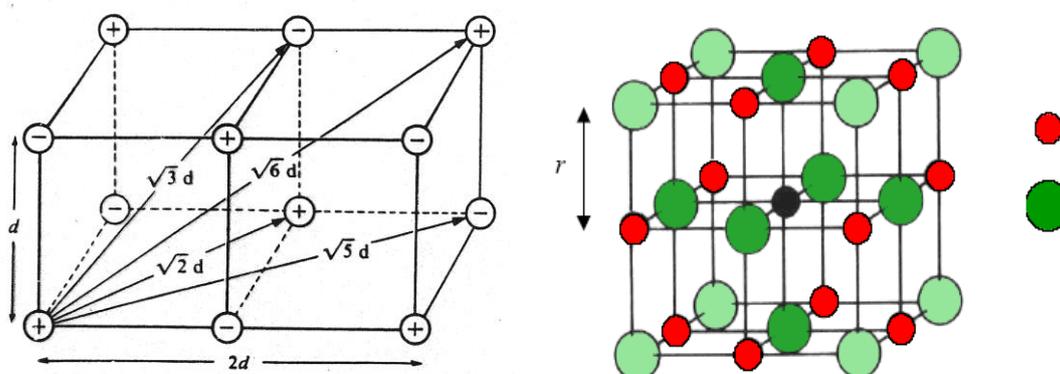
A equação de Born da energia potencial para um par de íons quando  $Z_1$  e  $Z_2$  são as cargas (valores inteiros e sinais adequados),  $e$  é a carga do elétron,  $d$  a separação internuclear,  $n$  o expoente de Born e  $b$  um coeficiente de repulsão.

$$EP = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{d} + \frac{be^2}{d^n}$$

Equação A.1

A energia potencial é negativa (energia liberada) quando  $d$  é maior que a separação internuclear  $d_0$ , uma vez que para íons de carga oposta, o primeiro termo é negativo. O termo repulsão aumenta e se torna o maior dos dois para valores de  $d$  muito pequenos. A energia potencial é mínima para  $d_0$  e se torna positiva quando  $d$  é muito pequeno.

A equação 1 fornece a energia liberada quando um cátion e um ânion, separados por uma distância infinita se aproximam até a distância  $d$ . Num cristal de NaCl, cada íon sódio está rodeado por seis íons cloreto a uma distância  $d$ . Outros doze íons sódio estão localizados a uma distância  $\sqrt{2}d$ ; os oito íons cloreto a  $\sqrt{3}d$ ; mais seis íons  $\text{Na}^+$  à distância  $2d$ ; 24 íons cloreto a uma distância  $\sqrt{5}d$  e 24 íons sódio a uma distância  $\sqrt{6}d$  e assim por diante (ver Figura A-1)



**Figura A-1** – Distâncias entre íons vizinhos na rede cristalina de NaCl e as forças de atração e repulsão (Douglas et. alli)

O primeiro termo da expressão da energia potencial liberada ao trazer um íon sódio do infinito até sua posição estável na rede de NaCl, se obtém somando todas as interações:

$$EP_{(1)} = \frac{-6e^2}{d} + \frac{12e^2}{\sqrt{2}d} - \frac{8e^2}{\sqrt{3}d} + \frac{6e^2}{2d} - \frac{24e^2}{\sqrt{5}d} + \frac{24e^2}{\sqrt{6}d} \dots$$

Equação A.2

$$EP_{(1)} = \frac{-e^2}{d} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \right) \dots$$

Equação A.3

A equação 3 é o somatório de uma série infinita que converge para o valor 1,747558. Esta é a constante de Madelung para a estrutura de NaCl. É utilizada para qualquer sal com essa estrutura, uma vez que depende da disposição geométrica dos íons. Os valores da constante de Madelung para outras estruturas se avaliam de forma semelhante. Na tabela A-1, aparecem valores dessa constante para algumas estruturas comuns.

Tabela A.1 – Valores da constante de Madelung para diferentes compostos iônicos

Estrutura	Constante de Madelung	Estrutura	Constante de Madelung
Cloreto de sódio	1,74756	Rutilo (TiO <sub>2</sub> )	4,816
Cloreto de céσιο	1,76267	Anatasio(TiO <sub>2</sub> )	4,800
Blenda de zinco (ZnS)	1,63806	Iodeto de cádmio	4,71
Wurtzita (ZnS)	1,64132	β-quartzo (SiO <sub>2</sub> )	4,402
Fluorita (CaF <sub>2</sub> )	5,03878	Corundum	24,242

O segundo termo na expressão da energia potencial para íons num cristal real, leva em conta as forças repulsivas resultantes da interpenetração das nuvens eletrônicas. Com este termo se pode operar mais simplesmente do que com o primeiro, pois a repulsão varia inversamente com  $d^n$  e só se consideram os íons vizinhos mais próximos. Cada íon Na<sup>+</sup> está rodeado por seis íons Cl<sup>-</sup> de forma que o termo da energia de repulsão é de  $6be^2/d^8$ . O número de vizinhos mais próximos multiplicado por  $b$ , se designa  $B$ , o coeficiente de repulsão.

A energia potencial de um íon num cristal, considerando as interações de todos os íons vizinhos, num cristal, é dada por:

$$EP = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{AZ^2e^2}{d} + \frac{Be^2}{d^n}$$

Equação A.4

onde  $A$  é a constante de Madelung,  $B$  é o coeficiente de repulsão e  $Z$  é o fator comum mais frequente das cargas iônicas (1 para NaCl, Na<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub> e 2 para MgO e TiO<sub>2</sub>).

Deve-se somar um termo extra de repulsão quando a repulsão ânion-ânion é muito grande, como no caso de muitos sais de lítio.

A posição de equilíbrio mais estável de um íon será alcançada quando as forças de atração e de repulsão estejam em equilíbrio, e, assim, a energia potencial será mínima e  $d=d_0$ .

Derivando a expressão da energia potencial em relação a  $d$  e igualando a zero, se determina  $d_0$  por:

$$d_0 = \frac{nB^{\left(\frac{1}{n-1}\right)}}{AZ^2}$$

Equação A.5

$$B = \frac{d_0^{(n-1)}AZ^2}{n}$$

Equação A.6

Substituindo o valor de B na equação 4, a energia potencial é dada por:

$$(EP)_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ae^2Z^2}{d_0} \left( \frac{1}{n} - 1 \right)$$

Equação A.7

A energia do retículo cristalino (rede) se define como a energia liberada na formação de um mol de MX (cristal) a partir dos íons gasosos separados entre si por distâncias infinitas.  $U_0 = -(EP)_0N$ , onde N é o número de Avogadro.

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

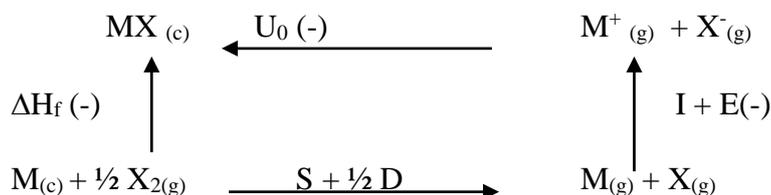
Equação A.8

Essa energia de formação do retículo cristalino é muito útil para se estabelecerem relações nas propriedades de substâncias iônicas, porque a formação ou destruição do cristal é frequentemente o passo mais importante nas reações envolvendo compostos iônicos.

Neste método de Born, supõe-se que os íons são esferas rígidas e que não estão distorcidas pelos íons vizinhos. O aumento da distorção corresponde ao aumento do caráter covalente, o que resulta em energias de rede calculadas pela equação 8 menores que o valor experimental.

#### Cálculo da energia de reticulado cristalino pelo Ciclo Haber-Born

As energias de retículo não têm sido obtidas por medidas diretas, mas podem ser calculadas utilizando o ciclo de Haber-Born, o qual relaciona a energia da rede cristalina com outras grandezas termoquímicas. A formação de um sal sólido (MX) a partir dos elementos químicos se pode representar por dois caminhos diferentes pelo ciclo:



Onde :

$U_0$  é a energia de formação da rede cristalina

I é o potencial de ionização de  $\text{M}_{(g)}$

E é a afinidade eletrônica de  $\text{X}_{(g)}$

D é o calor de dissociação de  $\text{X}_{2(g)}$

S é a energia de sublimação do metal

$\Delta H_f$  é o calor de formação de  $\text{MX}_{(c)}$  a partir dos elementos.

Os sinais negativos depois de  $\Delta H_f$ ,  $E$  e  $U$  indicam que estes processos no sentido em que estão escritos correspondem à liberação de energia. Uma vez que a troca de energia não depende do caminho, se pode igualar  $\Delta H_f$  a uma soma algébrica das outras grandezas termoquímicas. Da mesma forma,  $U_0$  pode ser expresso por:

$$U_0 = \Delta H_f + S + \frac{1}{2}D + I - E$$

Equação A.9

Assim, a energia da rede pode ser obtida de outras grandezas que podem ser obtidas experimentalmente. Pode-se obter o valor de  $U_0$  teórico pela equação A.8 e o valor experimental pela equação A.9 e comparar os resultados obtidos. A concordância é geralmente boa, exceto para sais que contêm íons de elevada carga ou cátions tipo pseudo-gas inerte, para os quais a ligação tem um carácter covalente apreciável como para  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgSe}$  e  $\text{PbO}_2$

***Um exemplo numérico:***

Sistema contendo 1 mol de átomos de Na gasosos e 1 mol de átomos de Cl gasoso,

Ionização de Na:  $\text{P.I.} + \text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$  (necessita de 118,6 kcal/mol de átomos)

Afinidade eletrônica do Cl:  $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$  (desprende 92,5 kcal/mol de átomos).

Para a criação de íons na fase gasosa sem interação, necessitamos fornecer 26,1 kcal:

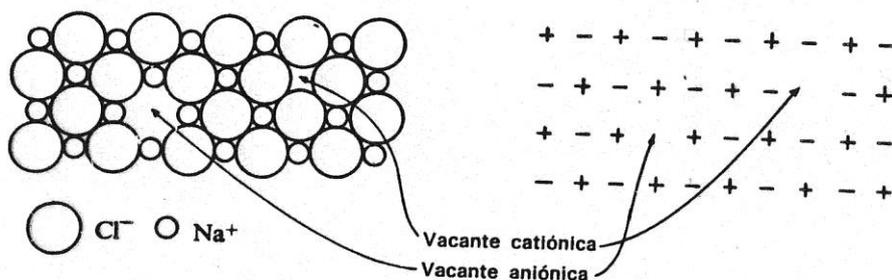


A formação de pares iônicos libera 118 kcal/mol; a formação de quadrados iônicos libera 152 kcal/mol e a formação de um reticulado sólido cristalino libera 206 kcal/mol. Há mais estabilização na formação de um reticulado sólido cristalino, visto que o sistema fica em um estado menos energético.

**Leitura complementar B: Defeitos estruturais**

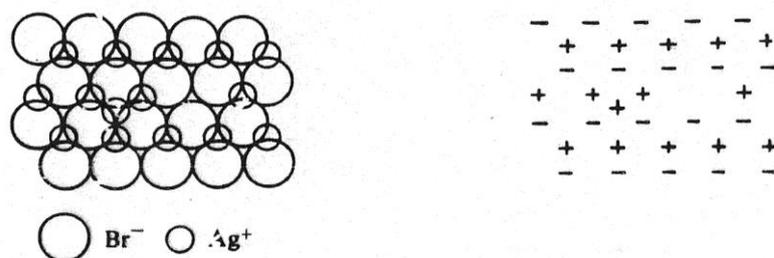
Os cristais são estruturas ordenadas mas sua perfeição é menor que se supõe. As imperfeições nos cristais iônicos são resultado de discordâncias de íons, vazios na rede cristalina, proporção não estequiométrica dos íons presentes, ou, simplesmente devido à presença de impurezas (íons estranhos na rede)

Nos cristais estequiométricos apresentam-se dois tipos de defeitos de rede: os **defeitos de Schottky** e os **defeitos de Frenkel**. Os defeitos de Schottky são resultado da presença, em igual número, de vazios aniônicos e vazios catiônicos. A Figura B-1 apresenta um trecho de rede de NaCl com defeitos de Schottky.



**Figura B-1** – Defeitos de Schottky em cloreto de sódio. (Douglas et. alii)

Se um íon deixa sua posição normal na rede e se desloca para uma posição intersticial, o cristal apresenta um defeito Frenkel. Esse tipo de defeito é mais provável em cristais em que o ânion e o cátion diferem muito em tamanho. Na figura B-2 apresenta-se esse defeito em brometo de prata.



**Figura B-2** – Defeitos Frenkel em brometo de prata. (Douglas et. alii)

O aparecimento de vazios e discordâncias na rede cristalina diminui o calor (entalpia) de formação de um cristal, mas o aumento de entropia que acompanha a diminuição da ordem favorece o processo de formação, pois o  $\Delta G$  fica mais negativo. O conceito de  $\Delta G$  ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) será analisado mais adiante, em Potenciais Termodinâmicos.

Esses defeitos são mais notados em compostos parcialmente covalentes, pois em cristais iônicos esses defeitos podem levar o equilíbrio de forças coulombianas a um ponto crítico.

**BIBLIOGRAFIA**

1. DOUGLAS, B.E.; McDANIEL, D.H. Conceptos y modelos de química inorgánica. Editorial Reverté, Barcelona, 1977.
2. ALCOCK, N.W. Bonding and structure – Structural principles in inorganic and organic chemistry. Ellis Horwood Ltd, 1990. Capítulo 4.
3. COMPANION, A. Ligações Químicas. Ed. Edgard Blucher/EDUSP. 1971.